

Synthese von Polymethintetrathiafulvalenen durch Dimerisierung von ω -(1,3-Dithiol-2-yliden)polyenalen mit dem *Lawesson*-Reagens: Carotinoide und supracarotinoide Tetrathiafulvalene

von Gottfried Märkl*, Norbert Aschenbrenner, Andreas Baur, Corinna Rastorfer und Peter Kreitmeier

Institut für Organische Chemie der Universität, D-93040 Regensburg

Synthesis of Polymethinetetrathiafulvalenes by Dimerization of ω -(1,3-Dithiol-2-ylidene)polyenals with the *Lawesson* Reagent: Carotenoid and Supracarotenoid Tetrathiafulvalenes

The dimerization of aldehydes *via* their unstable thioaldehydes giving 1,3-dithietanes, which undergo sulfur extrusion to give alkenes (see *Scheme 8*) is used for a new, general synthesis of tetrafulvalenes with polymethine spacers. In the presence of the *Lawesson* reagent **19**, the 2-(ω -oxopolyenylydene)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitriles **6** and **13** and the ω -(1,3-benzodithiol-2-yliden)polyenals **8** and **15** can be dimerized *via* the thioaldehydes. The aldehydes **6** and **13** are obtained by reaction of the unsaturated dialdehydes **4**, 2,7-dimethylocta-2,4,6-trienedial (**14a**) and crocetindialdehyde (**14b**) with 1 mol of 2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dicarbonitrile (**5**) and 2 mol of triphenylphosphine (*Schemes 5* and *6*). The ω -(1,3-benzodithiol-2-yliden)polyenals **8** and **15** were prepared by the *Wittig* reaction of the dialdehydes with 1 mol of (1,3-benzodithiol-(2-yl)tributylphosphoniumtetrafluoroborate (**12**) (*Schemes 7* and *6*).

Starting from the corresponding aldehydes **6** and **13**, the polymethinetetrathiafulvalenes **7d**, **16a**, and **16b** with conjugated 16 and 32 polymethine chains become available (*Schemes 9* and *10*), which we call carotenoid and supracarotenoid tetrathiafulvalenes. The (benzodithiol-2-yliden)acetaldehyde (**8a**) and -butenal (**8b**) are dimerized to give the tetrathiafulvalenes **9a** and **9b** with 4 and 8 methine C-atoms, respectively (*Scheme 11*). In case of **15a** and **15b**, the *Lawesson* method fails, the dimer **17a** with 16 methine C-atoms can be obtained from **15a** *via* the *McMurry* reaction (*Scheme 13*).

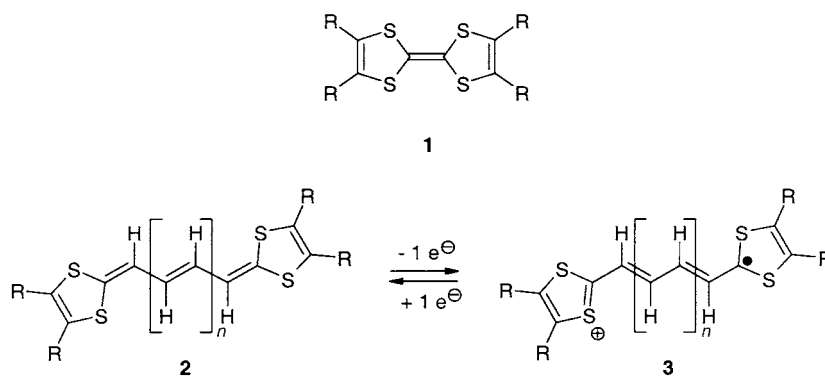
The intermediate thioaldehydes can be intercepted by the formation of *Diels–Alder* adducts with hexachlorocyclopentadiene and hexa-2,4-diene (*Scheme 12*). The redox potentials $E^{1/2}$ of the described polymethinetetrathiafulvalenes are reported.

1. Einleitung. – Seit der Entdeckung, dass Ladungstransfer (CT)-Komplexe und Radikalkationen der Tetrathiafulvalene (2-(1,3-Dithiol-2-yliden)-1,3-dithiole) **1** elektrische Leiter [1][2] und Supraleiter [3–6] sind, kommt dieser Verbindungsklasse besondere Bedeutung zu.

Aufgeweitete Tetrathiafulvalene **2** mit konjugierten Polyen-Spacern zwischen den 1,3-Dithiol-Endgruppen wurden wegen der Absenkung ihrer Oxidationspotentiale mit zunehmender Kettenlänge (MNDO-PM3-Rechnungen) intensiv untersucht [7][8]. Neben der Erwartung potentieller Bausteine für organische elektrische Leiter repräsentieren die Polymethintetrathiafulvalene **2** zugleich eine Klasse organischer Farbstoffe, deren Radikalkationen **3** als sog. ‘Violene’ [9][10] Cyanin-artige Elektronenanregungsspektren ($\lambda_{\max} = k \cdot n + k'$) (Delokalisation einer ungeraden Zahl von π -Elektronen in **2** über eine gerade Zahl von Atomen) besitzen (*Schema 1*).

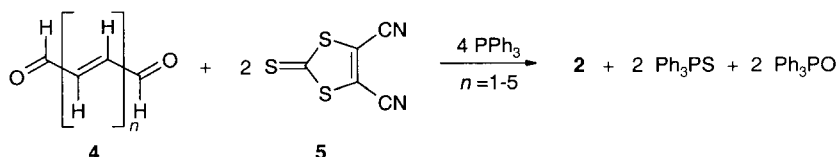
Wir haben die Polymethintetrathiafulvalene **2** (mit R = CN) kürzlich für $n = 0$ bis $n = 5$ beschrieben [11] und den Cyanin-Charakter der zugehörigen Radikalkationen **3** (R = CN) bestätigt.

Schema 1



Die Polymethintetrathiafulvalene **2** ($R = \text{CN}$) wurden direkt durch Umsetzung der Polyendiale **4** ($n = 0-5$) mit 2 mol des aus dem *Bährschem* Salz [12][13] und Thiophosgen leicht zugänglichen 2-Thioxo-1,3-dithioldicarbonitrils **5** [14] und 4 mol-Äquivalente Triphenylphosphin (PPh_3) erhalten [15–17] (*Schema 2*)¹⁾.

Schema 2

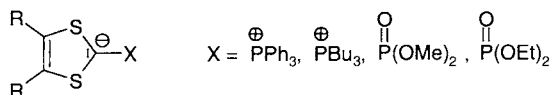


Der Synthese längerer Ketten Polymethintetrathiafulvalene **2** ($n > 5$) sind durch die zunehmende Schwerzugänglichkeit der Dialdehyde **4** Grenzen gesetzt. Wir stellten deshalb Untersuchungen an, um die (1,3-Dithiol-2-yliden)polyenale **6** und **8** unter Bildung von **7** bzw. **9** dimerisierend zu kondensieren (*Schema 3*).

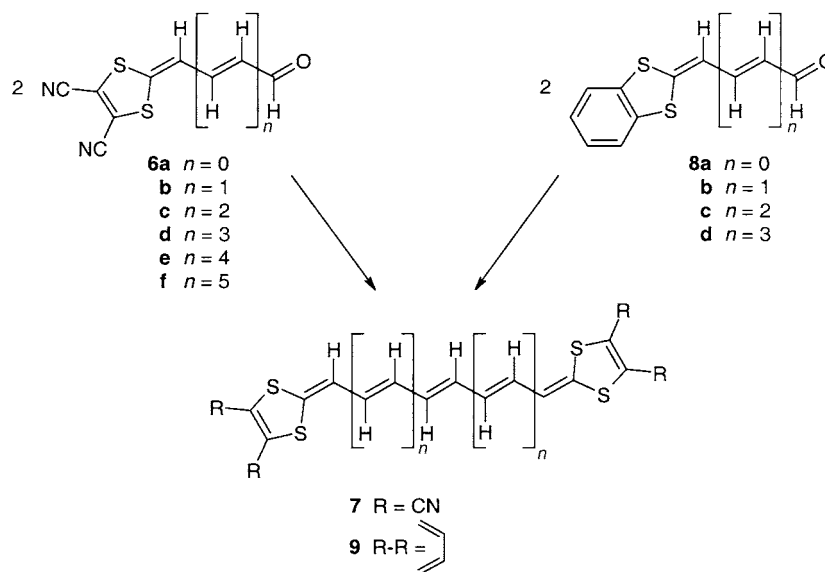
Bereits *Yoshida et al.* [18] hatten zeigen können, dass der (1,3-Benzodithiol-2-yliden)acetaldehyd (**8a**; $n = 0$) nach *McMurry* mit $\text{TiCl}_4/\text{LiAlH}_4$ in 69% Ausbeute zum entsprechenden Tetramethintetrathiafulvalen **9** ($n = 0$) gekuppelt werden kann. Unsere analogen Untersuchungen zur *McMurry*-Dimerisierung von **6** ($n = 0, 1$) liefern die dimeren Tetrathiafulvalene nur in Spuren. Bereits in anderem Zusammenhang durchgeführte frühere Untersuchungen zur *McMurry*-Kupplung von Systemen mit dem 1,3-Dithioldicarbonitril-Strukturelement waren ohne Ergebnis verlaufen.

Bei der von *McKinnon* und *Buchshriber* [19] beschriebenen Synthese des Tetramethintetrathiafulvalens **11** ($R = \text{COOEt}$) durch Umsetzung von 1,2-Dithiol-3-

¹⁾ Diese Methode ist auf die Synthese der tetracyano-substituierten Tetrathiafulvalene beschränkt. In allen anderen Fällen sind die Umsetzungen von Aldehyden und Dialdehyden mit entsprechenden Yliden und C-Anionen von Phosphonarten die Methoden der Wahl.



Schema 3

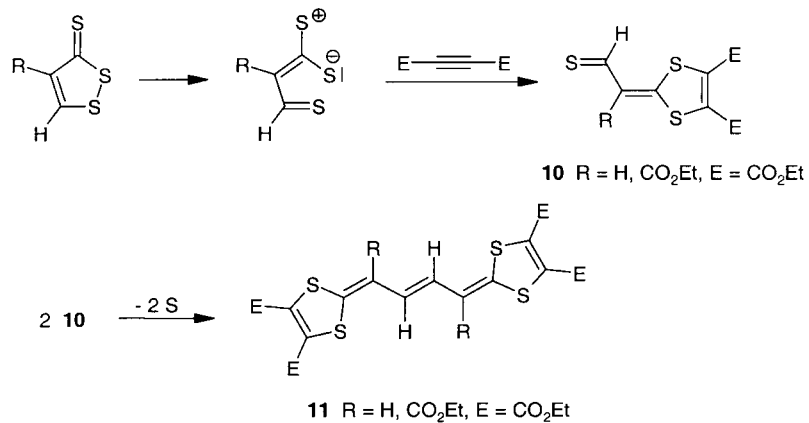


thionen mit Ethindicarbonsäurediethylester ist die Zwischenstufe wahrscheinlich der Thioaldehyd **10**, der unter Schwefel-Extrusion in **11** übergeht (Schema 4). Gorgues *et al.* [20] konnten diese Synthese auch auf den Ethindicarboxaldehyd übertragen.

Formal entspricht diese Synthese im letzten Reaktionsschritt der von uns beabsichtigten Kupplung von **6** und **8** zu **7** bzw. **9** nach Schema 3.

Die Dimerisierung von Thioaldehyden unter Schwefel-Extrusion zu Alkenen wurde bereits mehrfach in der Literatur beschrieben [21]. Für die Umwandlung von Ketonen in stabile Thioketone und von Aldehyden in die meist instabilen Thioaldehyde

Schema 4



hyde ist das *Lawesson*-Reagens [22–24] hervorragend geeignet. Wir beschreiben in dieser Arbeit die Umsetzung der 2-(ω -Oxopolyenylyden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrile **6** und **13** und der ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenale **8** und **15** mit dem *Lawesson*-Reagens **19**, die über die instabilen Thioaldehyde durch Kopf-Kopf-Dimerisierung zu den Polymethintetrathiafulvalenen **7**, **9** und **16** führt.

2. Ergebnisse. – 2.1. *Synthese der 2-(ω -Oxopolyenylyden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrile **6** und **13**.* Von den oben angeführten Polyenalen **6** ist der ‘Grundkörper’, das 2-(2-Oxoethyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6a**; $n = 0$) durch die Phasentransferkatalysierte Umsetzung des leicht zugänglichen (*Z*)-1,2-Dicyanoethen-1,2-dithiolatdinatriumsalzes (*Bähr*’sches Salz) [12][13] mit 3,3-Dichloroprop-2-enal bei 0–25° (Reaktionszeit 2 h) in 77% Ausbeute zugänglich [25][26]²⁾ (*Schema 5*). Die höheren Vertreter von **6** ($n \geq 1$) sind generell durch Monoolefinierung der Dialdehyde **4** mit nur 1 mol 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**5**) und 2 mol PPh₃ zugänglich [11]. Die 2-(ω -Oxopolyenylyden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrile **6** wurden bereits erwähnt [11], aber nicht beschrieben. Durch Reaktion von Fumaraldehyd mit **5** und PPh₃ wird **6b** ($n = 1$) in 28% Ausbeute erhalten. Die Homologisierung von **6a** mit (Triphenylphosphoranyliden)acetaldehyd liefert ebenfalls **6b** als dunkelrote Nadeln in 68% Ausbeute³⁾. Hexa-2,4-diendial, Octa-2,4,6-triendial, Deca-2,4,6,8-tetraendial und Dodeca-2,4,6,8,10-pentaendial liefern mit **5** und PPh₃ **6c** ($n = 2$; Ausbeute 21%), **6d** ($n = 3$; Ausbeute 53%), **6e** ($n = 4$; Ausbeute 17%) und **6f** ($n = 5$; Ausbeute 33%).

Die spektroskopischen Daten (MS, IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) bestätigen die Struktur von **6** zweifelsfrei. In den Massenspektren von **6** sind die Molekülionen (mit Ausnahme von **6b**) die Basispeaks. In den IR-Spektren liegen die starken $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ -Banden bei 1650–1660 cm⁻¹. Nur in **6a** bewirken die Donor-S-Atome eine Erhöhung des Einfachbindungscharakters der (C=O)-Bindung und damit eine Verschiebung der $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O})$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen (1620 cm⁻¹). In den UV/VIS-Spektren von **6** verringert sich die bathochrome Verschiebung von 15 nm/Doppelbindung mit wachsender Kettenlänge auf 5 nm bei gleichzeitig deutlicher Zunahme der molaren Extinktion (*Fig. 1*). Die ¹H-NMR-Spektren bestätigen die (*all-E*)-Struktur von **6** eindeutig. *Fig. 2* zeigt das Spektrum von **6c**.

Die Synthesen von 2-(2,7-Dimethyl-8-oxoocta-2,4,6-trienyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**13a**) und 2-(2,6,11,15-Tetramethyl-16-oxohexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaenylyden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**13b**) aus 2,7-Dimethylocta-2,4,6-triendial (**14a**) bzw. Crocetindialdehyd (**14b**) und **5** in Anwesenheit von PPh₃ wurden bereits beschrieben [11] (*Schema 6*).

2.2. *Synthese der ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenale **8** und **15**.* Von den eingesetzten ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenalen **8** ist der Acetaldehyd **8a** ($n = 0$) bereits durch *Wittig*-Reaktion von (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphoniumtetrafluoroborat (**12**) mit Glyoxal hergestellt worden [27–29]. Wir erhalten **8a** analog

²⁾ Die Umsetzung von Endithiolaten und Benzodithiolaten mit 3,3-Dichloroprop-2-enal ist eine allgemeine Methode zur Herstellung von **6a**, **8a** und von am Benzol-Ring substituierten (1,3-Benzodithiol-2-yliden)acetaldehyden (siehe unten).

³⁾ Die Umsetzung von **6a** mit (Triphenylphosphoranyliden)essigsäure-methylester, 1-(Triphenylphosphoranyliden)propan-2-on und 1-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethanon liefert die entsprechenden Homologen. Homologisierungen der Polyenale **6** ($n \geq 1$) mit (Triphenylphosphoranyliden)acetaldehyd sind nicht mehr möglich.

Schema 5

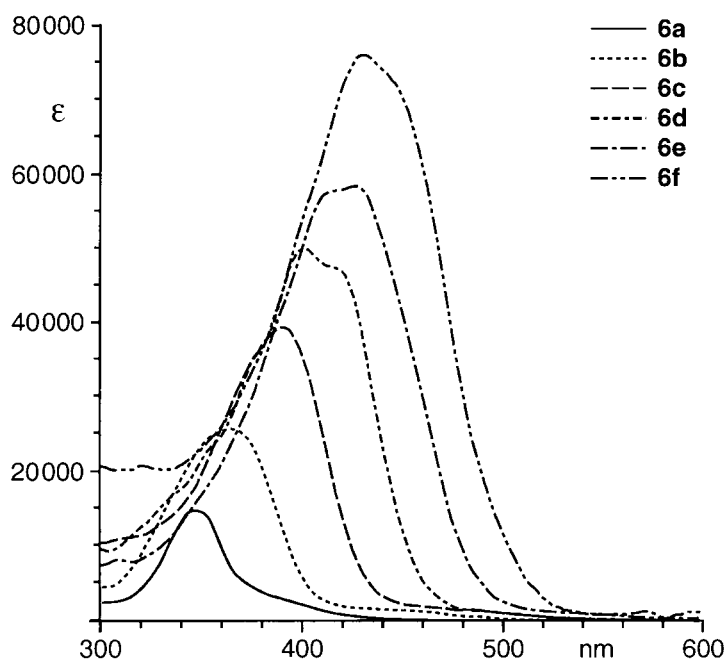
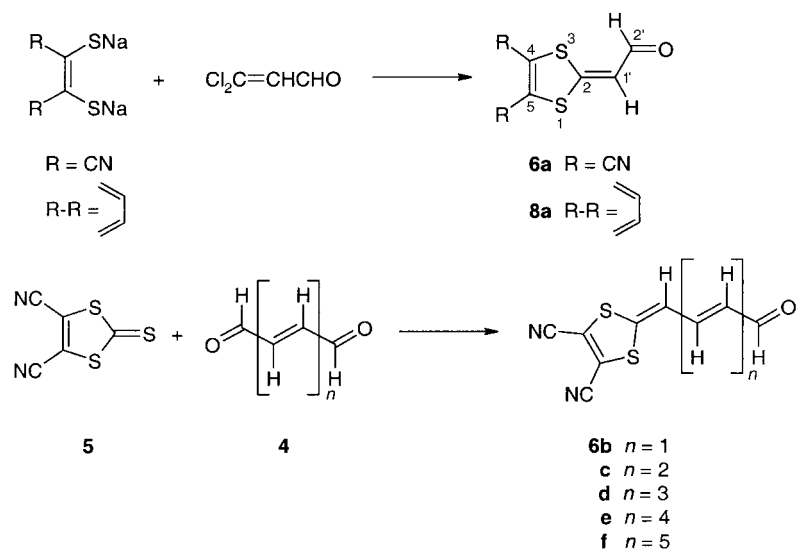
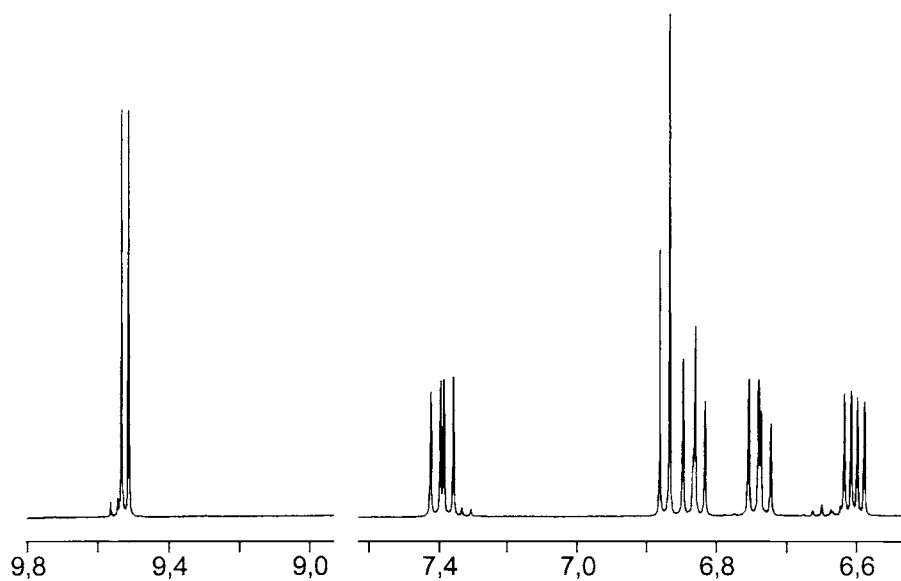
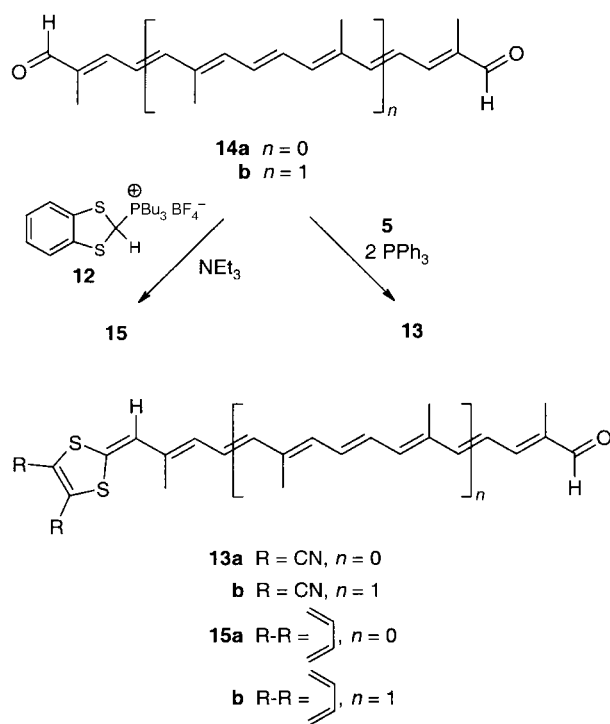


Fig. 1. UV/VIS-Spektren der Aldehyde **6a–f**

Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **6c**

Schema 6

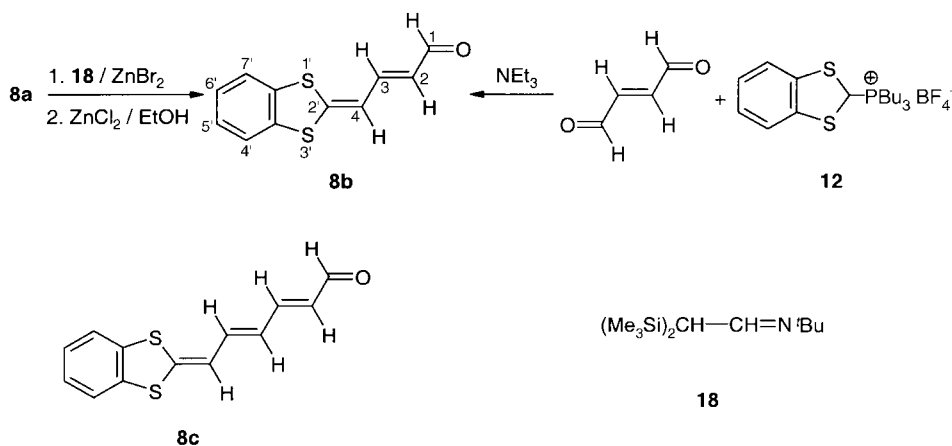


6a in guten Ausbeuten auch durch Umsetzung von Benzol-1,2-dithiol/BuLi mit 3,3-Dichlorprop-2-enal [26] (*Schema 5*).

Für die Synthese von (*2E*)-But-2-enal **8b** stehen zwei Methoden zur Verfügung. Der Acetaldehyd **8a** kann in einer gezielten Aldolkondensation mit 2,2-Bis(trimethylsilyl)acetaldehyd-(*tert*-butyl)aldimin **18** [30] zu **8b** homologisiert werden (Ausbeute 32%). Ein weiterer Zugang zu **8b** ist die Umsetzung des Phosphonium-Salzes **12** mit Fumaraldehyd im mol-Verhältnis 1 : 1 (Ausbeute 82%) (*Schema 7*).

Die Synthese von (*2E,4E*)-Hexa-2,4-dienal **8c** gelingt ebenfalls leicht durch *Wittig*-Reaktion von **12** mit Hexa-2,4-diendial [31][32] (Ausbeute 61%) oder durch Homologisierung von **8b** mit Aldimin **18** (Ausbeute 24%).

Schema 7



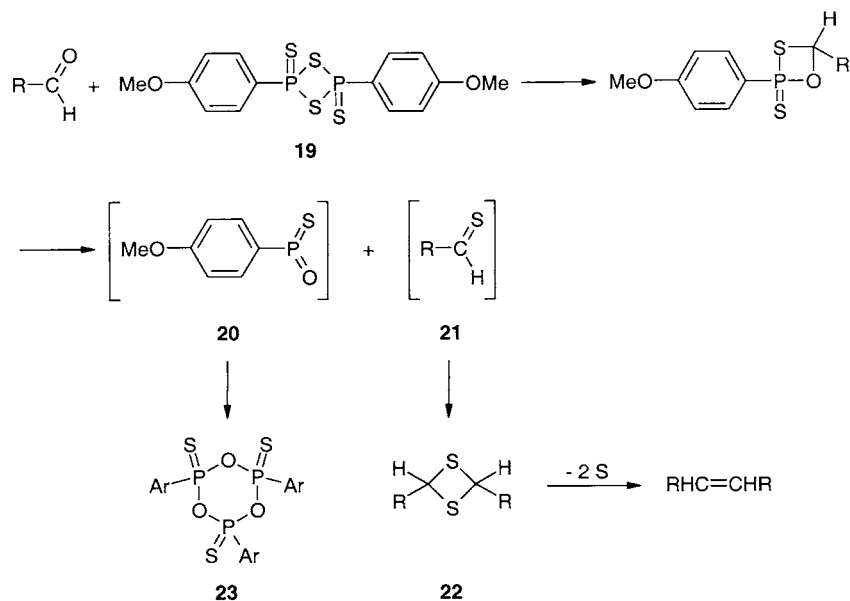
Die Polyenale **15a** und **15b** wurden erstmals von *Lehn* und Mitarbeitern [33][34] durch Umsetzung von 2,7-Dimethylocta-2,4,6-triendial (**14a**) bzw. Crocetininaldehyd (**14b**) mit 1 mol Phosphonium-Salz **12** unter Bedingungen der Phasentransfer-Katalyse erhalten (*Schema 6*). Wir haben die Dialdehyde mit **12** in CH_2Cl_2 mit Et_3N als Base umgesetzt und festgestellt, dass auch in Gegenwart von überschüssigem Phosphonium-Salz **12** die *Wittig*-Reaktion fast ausschliesslich auf der Stufe von **15a** und **15b** stehen bleibt (die aus **15** durch Weiterreaktion mit **12** gebildeten Polymethintetrathiafulvalene [11] entstehen in Ausbeuten < 5%).

2.3. Herstellung der Polymethintetrathiafulvalene 7, 16 und 9: Dimerisierungen mit dem Lawesson-Reagens. Das allgemeine Reaktionsschema der Umsetzung von Aldehyden mit dem *Lawesson*-Reagens **19** zu Thioaldehyden [22–24] und der anschliessenden Bildung von Alkenen ist in *Schema 8* formuliert.

Die nicht stabilen Thioaldehyde **21** dimerisieren sich spontan zu den 1,3-Dithietanen **22**, die anschliessend unter schrittweiser Schwefel-Extrusion zu Alkenen zerfallen. Das *Lawesson*-Reagens **19**, ein Dimeres des Dithiophosphorans, bildet durch $\text{S} \rightarrow \text{O}$ -Austausch **20**, das sich zu **23** trimerisiert.

Die Polymethintetrathiafulvalene **7** ($\text{R} = \text{CN}$) mit $n = 0$ (4 Methin-C-Atome) bis $n = 2$ (12 Methin-C-Atome), erhalten durch Umsetzung der entsprechenden Dialdehyde mit 2 mol 2-Thioxo-1,3-dithiolen-4,5-dicarbonitril (**5**) und 4 mol PPh_3 , wurden

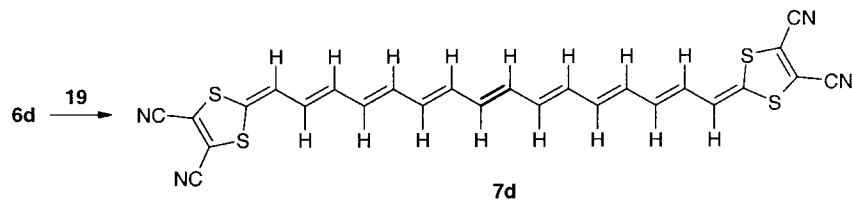
Schema 8



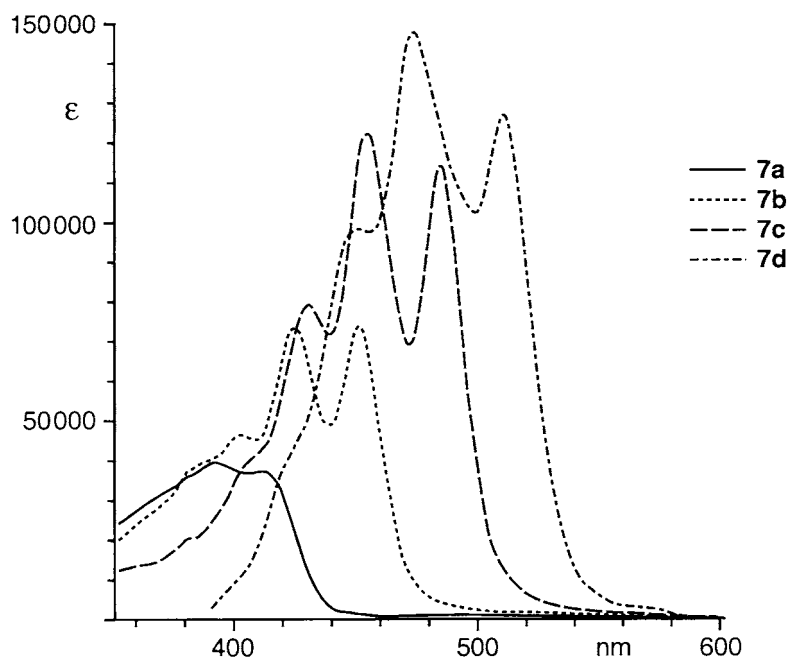
von uns bereits beschrieben [11]. Die Umsetzung der hier beschriebenen Aldehyde **6** mit einem weiteren mol **5** und 2 mol PPh_3 liefert ebenfalls die Tetrathiafulvalene **7** in guten Ausbeuten. Synthesen von Tetrathiafulvalenen **7** mit Polymethin-Spacern mit mehr als 12 Methin-C-Atomen eröffnen sich nunmehr durch die Dimerisierung der entsprechenden Aldehyde **6** mit dem Lawesson-Reagens.

So wird **6d** ($n = 3$) durch das Lawesson-Reagens **19** in 6% Ausbeute zum schwarzen Bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] **7d** ($n = 3$) mit einer unsubstituierten Polymethin-Kette von 16 Methin-C-Atomen dimerisiert (Schema 9). Das Halbstufenreduktionspotential von **7d** (Pt-Elektrode gegen SCE, CH_2Cl_2 , $(Pr_4N)BF_4$, 100 mV/s, Zweielektronenübergang) beträgt $E^{1/2} = 0,59$ V.

Schema 9



In Fig. 3 ist das UV/VIS-Spektrum von **7d** ($n = 3$) den Spektren von **7a** ($n = 0$), **7b** ($n = 1$) und **7c** ($n = 2$), die durch Umsetzung der entsprechenden Dialdehyde mit **5**/ PPh_3 hergestellt wurden [11], gegenübergestellt (s. auch Tab. 1). Die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsmaxima nimmt bei der Kettenverlängerung um jeweils 4 Methin-C-Atome von 39 nm (**7a** \rightarrow **7b**) über 34 nm (**7b** \rightarrow **7c**) zu 29 nm (**7c** \rightarrow **7d**) ab. Das 1H -NMR-Spektrum von **7d** (Fig. 4) ist ein Bandenkomplex bei $\delta = 5,50 - 6,80$, der nicht ausgewertet werden kann.

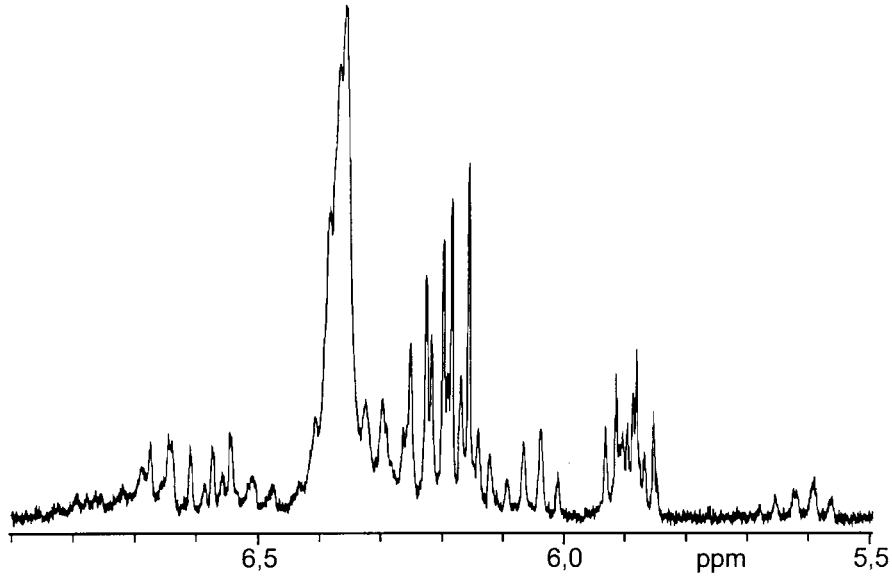
Fig. 3. UV/VIS-Spektren der Tetrathiafulvalene **7a–7d**Tab. 1. UV/VIS-Spektren (CH₂Cl₂) von **7a–d**

	<i>n</i>	Methin-C	λ_{\max} [nm] (ϵ)	$\Delta\lambda_1^a$	$\Delta\lambda_2^b$
7a	0	4	255 (21600), 392 (44000), 411 (42400)		
7b	1	8	279 (32600), 400 (52300), 423 (81500), 450 (82000)	39	31
7c	2	12	257 (20300), 379 (23300), 428 (84700), 454 (131000), 484 (121800)	34	31
7d	3	16	421 (sh., 39000), 450 (97000), 471 (148000), 513 (127000)	29	17

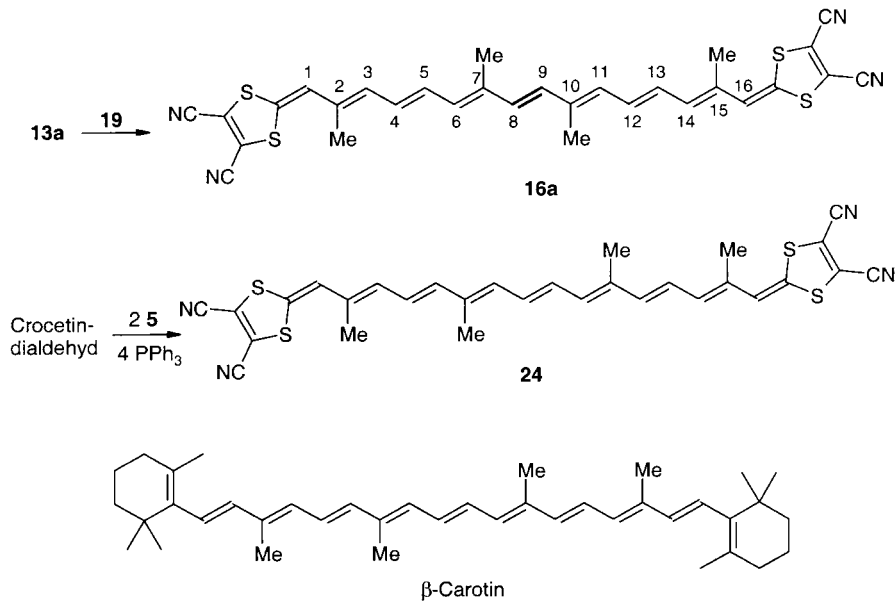
^{a)} Differenz der langwelligsten Absorptionsmaxima. ^{b)} Differenz der zweitlangwelligsten Absorptionsmaxima.

Das Formyl-substituierte Dicarbonitril **13a** liefert bei der Umsetzung mit dem Lawesson-Reagens **19** in 12% Ausbeute das schwarze Polymethintetrathiafulvalen **16a**, das wie **7d** eine Polymethin-Kette mit 16-Methin-C-Atomen besitzt und wegen seiner strukturellen Verwandtschaft zum β -Carotin und zu **24** in Anlehnung an die Caroviologene (s. die Arbeiten von *Lehn* und Mitarbeitern [33][34]) ebenfalls als carotinoide Tetrathiafulvalen betrachtet werden kann (*Schema 10*). Das Polymethintetrathiafulvalen **16a** ist nicht identisch mit dem aus dem Crocetinindialdehyd (**14b**) und 2-Thioxo-1,3-dithioldicarbonitril (**5**)/PPh₃ in 12% Ausbeute erhältlichen Isomeren **24** [11]. Das Halbstufenreduktionspotential von **16a** (Pt-Elektrode gegen SCE, CH₂Cl₂, (Pr₄N)BF₄, 100 mV/s, Zweielektronenübergang) beträgt $E^{1/2} = 0,71$ V.

In Fig. 5 ist das UV-Spektrum von **16a** zusammen mit denen von **24**, **7d**, **16b** und β -Carotin abgebildet, in Tab. 2 sind die λ_{\max} - und ϵ -Werte aufgelistet. Die Lage der Absorptionsmaxima der isomeren Tetrathiafulvalene **16a** und **24** mit jeweils 16 Methin-C-Atomen als Spacern ist praktisch identisch, das Absorptionsmaximum von **7d** mit ebenfalls 16-Methin-C-Atomen ohne Me-Substituenten ist vergleichbar, besitzt aber deutlich höhere

Fig. 4. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) von **7d**

Schema 10



molare Extinktionskoeffizienten. Möglicherweise verursachen die Me-Gruppen an C(2) und C(15) von **16a** und **24** ein Herausdrehen der Polyen-Kette aus der vollen Konjugation (s. [11]). Diese Annahme wird unterstützt durch das UV/VIS-Spektrum von (*all-E*)- β -Carotin ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 488 (131000), 460 (151000), 432 (110000)$), das weitgehend identisch ist mit dem von **7d**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16a** (Fig. 6) ist im Vergleich zu dem von **7d** wegen der Me-Gruppen, die H/H-Fernkopplungen unterbinden, relativ einfach, die Signale lassen sich eindeutig zuordnen.

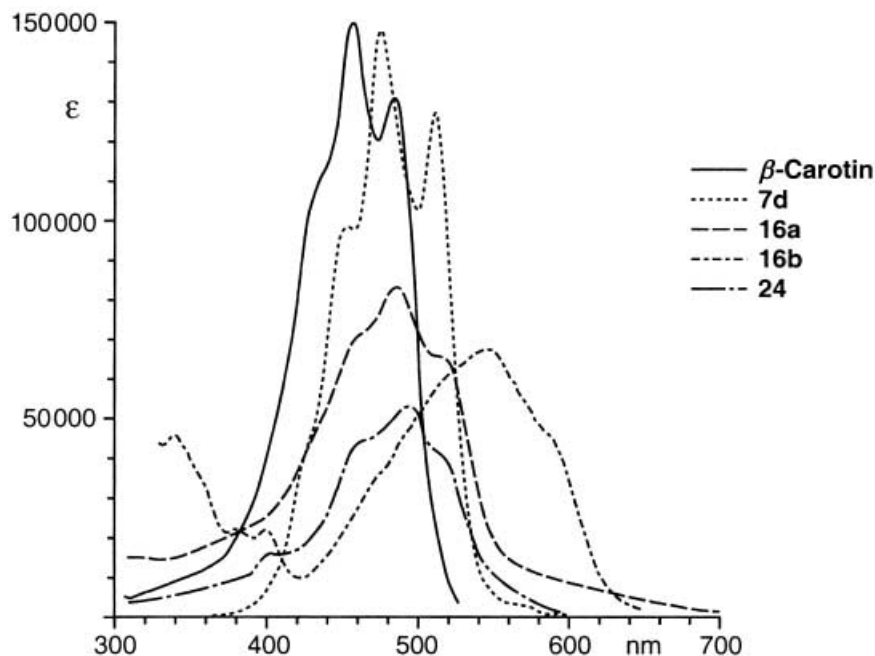
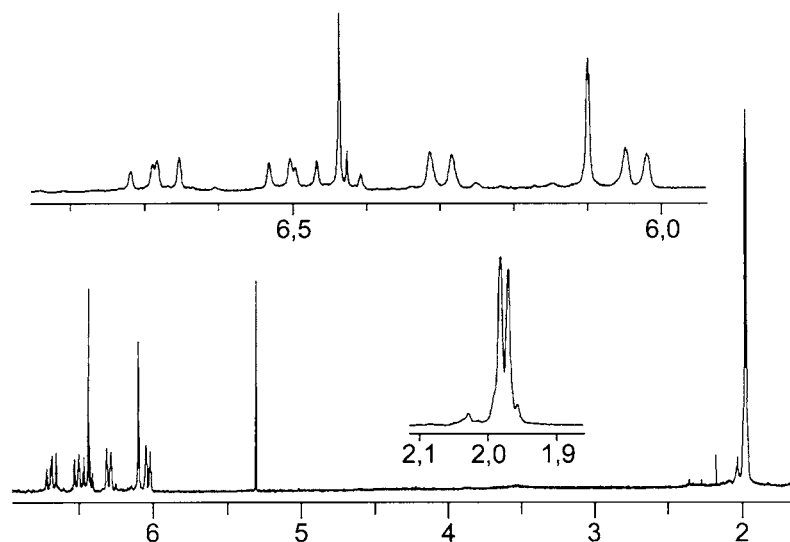
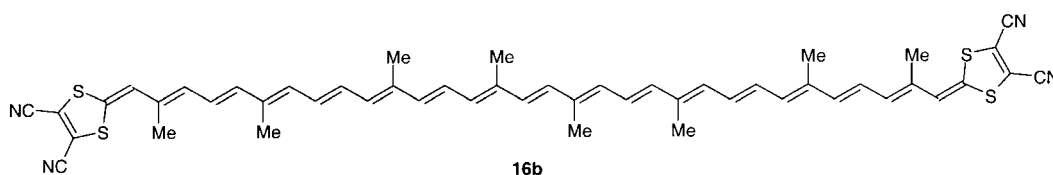


Fig. 5. UV/VIS-Spektren von β -Carotin, **7d**, **16a**, **16b** und **24**

Tab. 2. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von **16a**, **24**, **7d** und **16b**

	Methin-C	λ_{\max} [nm] (ϵ)
16a	16	457 (sh., 64000), 491 (82000), 518 (65200)
24	16	387 (11400), 402 (14300), 459 (44700), 467 (45900), 491 (53800), 518 (41500)
7d	16	421 (sh., 39000), 450 (97000), 471 (148000), 513 (127000)
16b	32	346 (13000), 400 (21000), 551 (67000), 588 (sh. 46000)

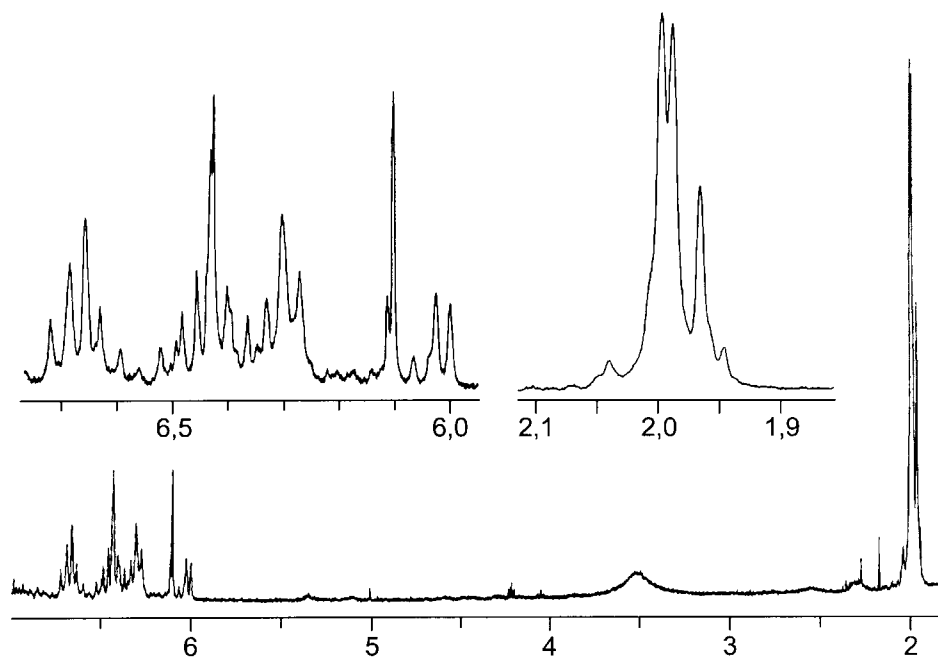
Das Formyl-substituierte Dicarbonitril **13b** (s. *Schema 6*) liefert bei der Umsetzung mit **19** in 11% Ausbeute das schwarze Polymethintetrathiafulvalen **16b** mit 32 Methin-C-Atomen. Entsprechend extrem aufgeweitete Carotinoide, die man als Supracarotinoide bezeichnen könnte, sind unseres Wissens bislang nicht beschrieben worden. Im Vergleich mit **16a** bezeichnen wir deshalb **16b** als supracarotinoides Tetrathiafulvalen. Das Halbstufenreduktionspotential (Pt-Elektrode gegen SCE, CH_2Cl_2 (Pr_4N) BF_4 , 100 mV/s) von **16b** beträgt $E^{1/2} = 0,56$ V.

Fig. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **16a**

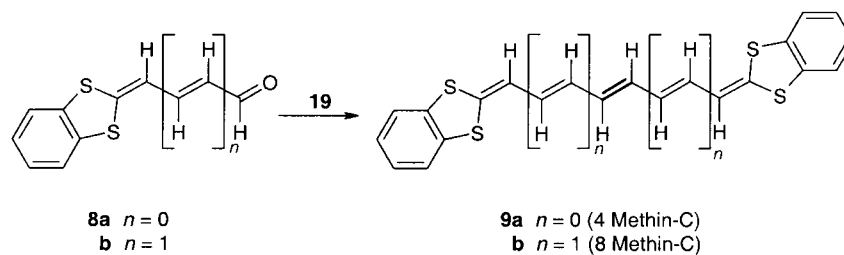
Im UV/VIS-Spektrum von **16b** (Fig. 5, Tab. 2) ist das Absorptionsmaximum gegenüber dem von **16a** um 60 nm bathochrom verschoben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16b** (Fig. 7) zeigt einen nicht auswertbaren Bandenkomplex. Das Auftreten von Signalen geringer Intensität im Bereich der Me-Signale könnte für das Vorliegen von Stereoisomeren sprechen.

Die Synthese von 2,2'-(Ethan-1,2-diylden)bis[1,3-benzodithiol] und 2,2'-[(2*E*)-But-2-en-1,4-diylden]bis[1,3-benzodithiol] (**9a**; $n = 0$) durch Wittig-Reaktion von **12** mit Glyoxal bzw. Fumaraldehyd (oder **8b**) wurde bereits beschrieben [27–29]. Die Dimerisierung von Acetaldehyd **8a** und (2*E*)-But-2-enal **8b** mit dem Lawesson-Reagens (Umsetzung in siedendem Toluol bis kein Aldehyd mehr nachweisbar ist; ca. 1–2 h) liefert die Tetrathiafulvalene **9a** (4 Methin-C-Atome) in 12% bzw. **9b** (8 Methin-C-Atome) in 14% Ausbeute (Schema 11). Versuche, die Ausbeuten von **9b** durch Zugabe von Schwefel-abstrahierenden Reagentien zur Reaktionsmischung (Aktivkohle (Ausbeute 7%), Ni/Al-Pulver (11%), Cu-Pulver (15%), aktiviertes Cu-Pulver (12%), CuO (8%)) zu verbessern, brachte nur in einigen Fällen geringfügige Ausbeuteverbesserungen.

Die UV/VIS-Spektren von **9a** und **9b** sind gegenüber den entsprechenden Dicarbonitrilen **7a** ($n = 0$) und **7b** ($n = 1$) um ca. 10–15 nm bathochrom verschoben (Tab. 3).


 Fig. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) von **16b**

Schema 11

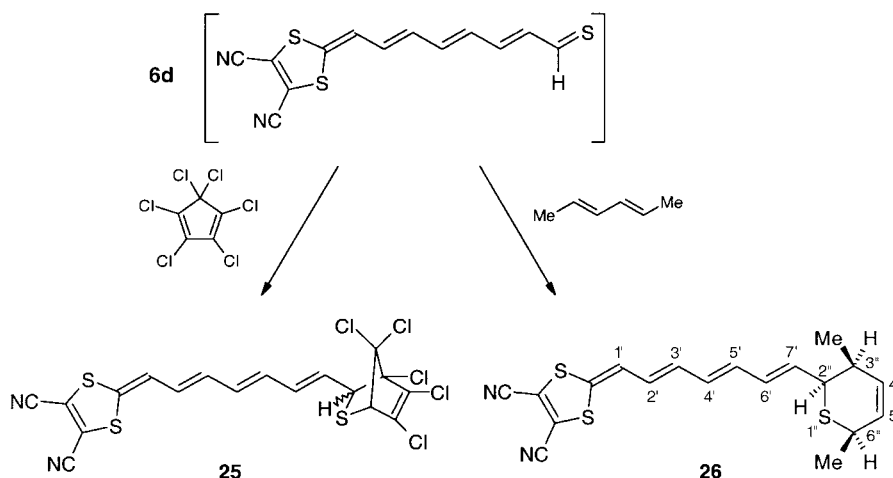

 Tab. 3. UV/VIS-Spektren (CH_2Cl_2) von **9a**, **9b**, **7a** und **7b**

	n	Methin-C	λ_{max} [nm] (ϵ)
9a	0	4	401 (52300), 424 (58200)
7a	0	4	255 (21600), 392 (44000), 411 (42400)
9b	1	8	440 (89500), 469 (90000)
7b	1	8	279 (23000), 400 (52300), 423 (81500), 450 (82000)

Überraschenderweise lassen sich die Me-substituierten Polyenale **15a** (mit 4 (C=C)-Bindungen) bzw. **15b** (mit 8 (C=C)-Bindungen) durch das Lawesson-Reagens nicht dimerisieren; im Gegensatz zu **16a** und **16b** werden die erwarteten Polymethintetrathiafulvalene **17a** und **17b** nur in Spuren erhalten.

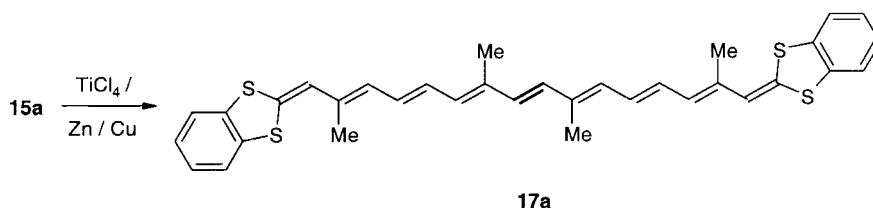
Da Thioketone sehr gute Dienophile sind [24][35], versuchten wir, die als Zwischenstufen der Dimerisierung postulierten Thioaldehyde mit geeigneten Dienen abzufangen. So liefert die Umsetzung von **6d** ($n = 3$) mit dem *Lawesson*-Reagens in Gegenwart von überschüssigem Hexachlorocyclopentadien ein Öl, dessen MS die Bildung des erwarteten *Diels–Alder*-Adukts **25** bestätigt (*Schema 12*) (FD-MS, (CH_2Cl_2): $m/z = 558, 560, 562, 564$). Die übrigen spektroskopischen Daten sprechen für die Bildung eines Isomerengemisches, das sich spektroskopisch nicht auswerten lässt. Die analoge Umsetzung mit Hexa-2,4-dien in abs. Toluol liefert nach der chromatographischen Aufarbeitung und Umkristallisation **26** in 26% Ausbeute neben einem im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Me-Signale) erkennbaren Diastereoisomeren (85 : 15). Die spektroskopischen Daten von **26** sind in Übereinstimmung mit der Struktur. Durch diese Abfangreaktionen kann die Bildung der 2-[(2*E*,4*E*,6*E*)-8-Thioxoocta-2,4,6-trienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril-Zwischenstufe bei der Dimerisierung von **6d** und damit wohl generell bei der Dimerisierung von **6**, **8** und **13** als gesichert gelten.

Schema 12



2.4. *Dimerisierung nach McMurry zu 17a*. Wie in 2.3 erwähnt, reagieren die Polyene **15a** und **15b** mit dem *Lawesson*-Reagens **19** nur in Spuren zu den entsprechenden Tetrathiafulvalenen. Wir können nun zeigen, dass die Dimerisierung von **15a** mit dem *McMurry*-Reagens [36–41] möglich ist: Zu der aus 20 mmol TiCl_4 in abs. THF und Zn/Cu-Paar hergestellten Suspension der reaktiven Ti-Spezies wird im Verlauf von 2 h eine Lösung von 2,00 mmol **15a** in 150 ml abs. THF getropft. Nach 2 h Umsetzung in siedendem THF wird aufgearbeitet und nach Umkristallisation (s. *Exper. Teil*) **17a** (15%) als rotbraunes Pulver erhalten (*Schema 13*). Ein kristallines Produkt wird durch Extraktion von **17a** in einer *Soxhlet*-Apparatur mit CH_2Cl_2 gewonnen. Die spektroskopischen Daten bestätigen die Bildung von **17a**. Das UV/VIS-Spektrum von **17a** ist weitgehend identisch mit dem von **16a**. Das Halbstufenreduktionspotential von **17a** ist wegen der schlechten Löslichkeit nicht eindeutig ($E^{1/2}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \approx 0,72 \text{ V}$ (vs. SCE)).

Schema 13



2.5. *Elektrochemie der Polymethintetrafulvalene.* – Wie einleitend erwähnt [7][8] werden die Oxidationspotentiale der Tetrathiafulvalene mit der Vergrößerung der π -Systeme zwischen den 1,3-Dithiol-Teilstrukturen durch eine grössere Delokalisierung der positiven Ladung in den gebildeten Radikalkationen abgesenkt. Gleichzeitig verringert sich die Potentialdifferenz zwischen der 1- und 2-Elektronenoxidation zum Dikation durch die verringerte *Coulomb*-Abstossung im Dikation. So verringert sich der $E^{1/2}$ -Wert von Tetrathiafulvalen (0,39 V) zum Dimethintetrathiafulvalen (0,20 V) bereits deutlich. Elektronenziehende Substituenten in 4,5-Stellung der 1,3-Dithiol-Einheiten erhöhen die $E^{1/2}$ -Werte der Tetrathiafulvalene (**1**, R = CF₃: 1,23 V; **1**, R = CN: 1,22 V). Wie in Fig. 8 deutlich wird, sinken – in Übereinstimmung mit der Erwartung – die $E^{1/2}$ -Werte von **1** (R = CN) zu **7d** (R = CN, $n = 7$) von 1,22 V zu 0,59 V. Dass die $E^{1/2}$ -Werte beim Übergang von **16a** mit 16 sp^2 -Atomen als Spacer zu **16b** mit 32 sp^2 -C-Atomen nur noch von 0,71 V auf 0,56 V zurückgehen, kann dahingehend interpretiert werden, dass die Delokalisierung der positiven Ladung ebenso wie die Verringerung der Potentialdifferenz beim Übergang zum Dikation in der 32 sp^2 -C-haltigen Kette von **16b** gegenüber **16a** nicht mehr erheblich an Gewicht gewinnt (vgl. auch die $E^{1/2}$ -Werte von **24** und **27** [11]). Eine Abweichung von der planaren Geometrie und damit eine Verringerung der Mesomerie in **16b** kann nicht ausgeschlossen werden.

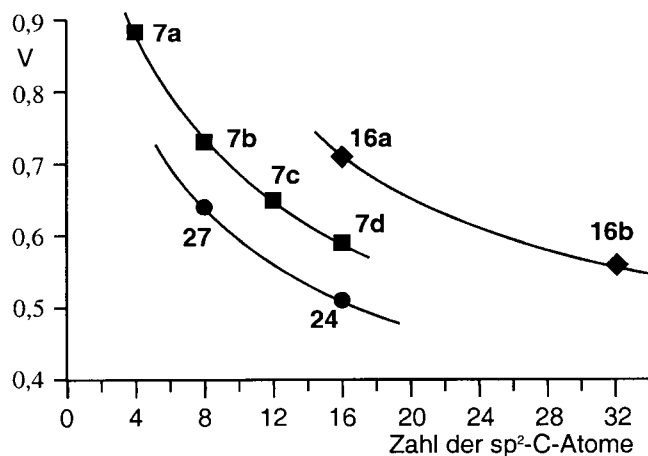
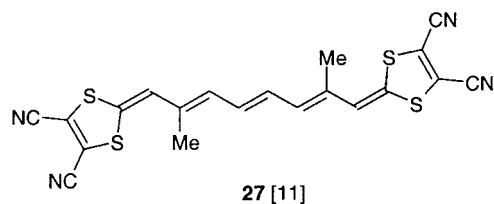


Fig. 8. Halbstufenpotentiale ($E^{1/2}$) der Polymethintetrathiafulvalene **7a**–**7d**, **16a**, **16b**, **24** und **27**



3. Schlussfolgerung. – Die Synthese von Polymethintetrathiafulvalenen mit mehr als 12 sp^2 -C-Atomen in der Polymethin-Kette zwischen den 1,3-Dithiol-Einheiten durch Olefinierung der entsprechenden Polyendiale **4** mit (1,3-Dithiol-2-yl)phosphonium-Salzen (z. B. **12**) oder Phosphonestern bzw. durch Umsetzung von **4** mit 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**5**)/ PPh_3 ist wegen der zunehmenden Schwerzugänglichkeit der Dialdehyde **4** begrenzt.

Wir haben in dieser Arbeit gezeigt, dass sich die 2-(ω -Oxopolyenyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrile **6** und **13** sowie die ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenale **8** und **15** mit dem *Lawesson*-Reagens in die Thioaldehyde überführen lassen, die sich unter Schwefel-Extrusion zu den Polymethintetrathiafulvalenen dimerisieren. Auf diese Weise werden die Polymethintetrathiafulvalene **7** mit bis zu 16 sp^2 -C-Atomen (**7d**) und die carotinoiden und supracarotinoiden Tetrathiafulvalene **16a** und **16b** mit 16 bzw. 32 sp^2 -C-Atomen in der Polymethin-Kette zugänglich. Die Aldehyd-Edukte **6** und **13** sind aus den Dialdehyden **4** bzw. **14** durch Umsetzung mit 2-Thioxo-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**5**)/ PPh_3 zugänglich.

Die ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenale **8** und **15** werden aus den Dialdehyden **4** bzw. **14** und (1,3-Benzodithiol-2-yl)tributylphosphonium-tetrafluoroborat (**12**) erhalten. Die ω -(1,3-Benzodithiol-2-yliden)polyenale mit einer Octatrienal- bzw. Hexadecaheptaenal-Kette, **15a** bzw. **15b**, sind der *Lawesson*-Dimerisierung nicht zugänglich. Das Polymethintetrathiafulvalen **17a** mit der 16 sp^2 -C-Atom-Kette ist aus **15a** durch eine *McMurry*-Reaktion zugänglich. Die Halbstufenredoxpotentiale $E^{1/2}$ der Tetrathiafulvalene mit 16 bzw. 32 sp^2 -C-Atomen als Spacer lassen annehmen, dass sich die Oxidationspotentiale – die mit zunehmender Länge der konjugierten C-Kette zwischen den Dithiol-Ringen abnehmen – asymptotisch Grenzwerten nähern. Möglicherweise gewinnt die Delokalisierung der positiven Ladung beim Übergang vom Radikalkation von **16a** (16 sp^2 -C-Atome) zu **16b** (32 sp^2 -C-Atome) nicht mehr wesentlich an Gewicht. Stereochemische Aspekte, die die Überlappung der π -Orbitale in der sp^2 -C-Kette beeinträchtigen, sind indes nicht auszuschliessen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Elektrochemische Messungen: in $MeCN/(Pr_4N)BF_4$; Referenzelektrode = ges. Kalomel-Elektrode (SCE), Arbeitselektrode = Pt-Elektrode; *Potentiostat Wenking POS 73*. IR-Spektren: *Beckmann Acculab 1*; in cm^{-1} . UV/VIS/NIR-Spektren: *Hitachi U-2000* bzw. *Perkin-Elmer Lambda 9*; λ_{max} (ϵ) in nm. NMR-Spektren: *Bruker ARX-400*-Spektrometer (1H : 400,13 MHz; ^{13}C : 100,61 MHz) bzw. *Bruker WM-250*-Spektrometer (1H : 250,13 MHz; ^{13}C : 62,89 MHz); δ in ppm bzgl. $SiMe_4$ (= 0 ppm), J in Hz. MS: Spektrometer *Finnigan MAT-311A* und *-112S* (EI) bzw. *Finnigan MAT-95* (FB, FD); m/z (rel. Int. in %).

2-(2-Oxoethyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6a**). Das Zweiphasensystem der Lsg. von 9,31 g (50,0 mmol) 1,2-Dicyanoethen-1,2-dithiolat-dinatriumsalz (*Bähr*'sches Salz) in 100 ml H_2O und von 5,63 g (45,0 mmol) 3,3-Dichlorprop-2-enal in 50 ml Toluol wird unter intensivem Rühren und Eiskühlung mit einer

Spatelspitze (Bu₄N)Br versetzt und 3 h intensiv weitergerührt. Während dieser Zeit scheidet sich ein gelber Niederschlag ab; 6,67 g 77% **6a**. Schmp. 197,5–198,5° (aus THF oder EtOH). UV (CH₂Cl₂): 351 (15500). IR (KBr): 3100w (olef. CH), 2900w (CHO), 2260w, 2240m (C≡N), 1620s (C=O), 1540s, 1460s (Dithiol-Gerüst). ¹H-NMR (250 MHz, (D₆) DMSO): 9,53 (d, *J* = 1,4, CHO); 7,40 (d, *J* = 1,4, CHCHO). ¹³C-NMR (62,89 MHz, (D₆) DMSO): 184,97 (s, C(2')); 154,85 (s, C(2)); 121,14 (s, C(4)); 117,84 (s, C(5)); 111,14 (s, C(1')); 109,93 (s, CN); 109,73 (s, CN). EI-MS (70 eV): 194 (100, *M*⁺), 193 (99, [*M* – H]⁺), 118 (19, [*M* – NCC≡CCN]⁺), 45 (45, CHS⁺), 28 (65, CO⁺). Anal. ber. für C₇H₂N₂OS₂ (194,2): C 43,29, H 1,04, N 14,42; gef.: C 43,19, H 1,38, N 14,09.

2-[(2E)-4-Oxobut-2-enyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6b**). Der Aldehyd **6a** (390 mg, 2,00 mmol) und (Triphenylphosphoranyliden)acetaldehyd (610 mg, 2,00 mmol) in 30 ml abs. THF werden 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen wird der dunkelrote Rückstand chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Umkristallisation aus MeCN ergibt 300 mg (68%) **6b**. Schmp. 188–191,5°. UV (CH₂Cl₂): 366 (26700), 242 (14300). IR (KBr): 3010w (olef. CH), 2820w und 2740w (C(O)–H), 2230m (C≡N), 1650s (C=O), 1590s (C=C). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 9,59 (d, *J* = 7,6, H–C(4')); 6,87 (dd, *J* = 14,9, 11,3, H–C(2')); 6,43 (dd, *J* = 14,9, 11,3, H–C(1')); 6,08 (ddd, *J* = 14,9, 7,6, 0,7, H–C(3')). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CD₃NO₂): 194,75 (s, C(4')); 145,49 (s, C(2')); 142,34 (s, C(2)); 131,43 (s, C(3')); 120,08 (s, C(5)); 119,17 (s, C(4)); 117,83 (s, C(1')); 110,46 (s, CN); 110,30 (s, CN). EI-MS (70 eV): 220 (33, *M*⁺), 166 (37, [*M* – C₃H₅O]⁺), 116 (100, C₂N₂S₂⁺), 68 (84, C₄H₄O⁺). Anal. ber. für C₉H₄N₂OS₂ (220,3): C 49,07, H 2,01, N 12,72; gef.: C 49,53, H 2,43, N 13,02.

Umsetzung der Dialdehyde **4** mit 2-Thioxo-1,3-dithiol-5,6-dicarbonitril (**5**) und Triphenylphosphin zu den 2-(ω-Oxopolyenyliden)-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitrilen **6** und **13**: Allgemeine Vorschrift 1 (A.V. 1). Bei RT. werden 10,0 mmol Dialdehyd **4**, 10,0 mmol (1,84 g) **5** und 20 mmol (5,25 g) PPh₃ in 125 ml abs. CH₂Cl₂ 7 Tage gerührt. Man filtriert von dem als Nebenprodukt gebildeten Tetrathiafulvalen ab und chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂). Die farbige Zone liefert die Aldehyde **6**, die aus EtOH/MeCN 1:2 umkristallisiert werden.

2-[(2E,4E)-6-Oxohexa-2,4-dienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6c**; *n* = 2). Hexa-2,4-diendial (800 mg, 7,26 mmol), **5** (1,34 g, 7,25 mmol) und PPh₃ (3,80 g, 14,5 mmol) werden entsprechend der A.V. 1 umgesetzt und aufgearbeitet: 372 mg (42%) **6c**. Rotviolette Nadeln. Schmp. 164,5–165,5°. UV (CH₂Cl₂): 394 (38800). IR (KBr): 3040w (olef. CH), 2230w (C≡N), 1660vs (C=O), 1610m, 1600m, 1580m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 9,52 (d, *J* = 8,1, H–C(6')); 7,41 (dd, *J* = 15,1, 11,2, H–C(4')); 6,76 (d, *J* = 11,4, H–C(1')); 6,68 (dd, *J* = 13,9, 11,4, H–C(2')); 6,49 (ddd, *J* = 13,9, 11,2, 0,5, H–C(3')); 6,22 (dd, *J* = 15,1, 8,1, H–C(5')). EI-MS (70 eV): 246 (100, *M*⁺), 217 (47, [*M* – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₁H₆N₂OS₂ (246,43): C 53,66, H 2,46, N 11,37; gef.: C 53,87, H 2,84, N 11,06.

2-[(2E,4E,6E)-8-Oxoocta-2,4,6-trienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6d**; *n* = 3). Octa-2,4,6-trienal (1,50 g, 11 mmol), **5** (2,00 g, 11 mmol) und PPh₃ (5,77 g, 22 mmol) werden nach der A.V. 1 umgesetzt und aufgearbeitet: 1,60 g (53%) **6d**. Anthrazitfarbene Kristalle. Schmp. 160–161°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 419 (47400). IR (KBr): 3030w, 3000w (olef. CH), 2220w (C≡N), 1655s (C=O), 1610m, 1580m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 9,59 (d, *J* = 7,9, H–C(8')); 7,13 (dd, *J* = 15,2, 11,2, H–C(6')); 6,69 (dd, *J* = 14,8, 10,7, H–C(4')); 6,52 (dd, *J* = 14,8, 11,2, H–C(5')); 6,28 (dd, *J* = 14,3, 10,7, H–C(3')); 6,25 (d, *J* = 11,0, H–C(1')); 6,19 (dd, *J* = 15,2, 7,9, H–C(7')); 6,13 (dd, *J* = 14,3, 11,0, H–C(2')). EI-MS (70 eV): 272 (100, *M*⁺), 243 (27, [*M* – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₃H₈N₂OS₂ (272,2): C 57,33, H 2,96, N 10,29; gef.: C 57,38, H 3,38, N 10,43.

2-[(2E,4E,6E,8E)-10-Oxodeca-2,4,6,8-tetraenyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6e**; *n* = 4). Deca-2,4,6,8-tetraendial (16,0 mg, 0,10 mmol), **5** (18,0 mg, 0,10 mmol) und PPh₃ (52,0 mg, 0,2 mmol) werden nach der A.V. 1 umgesetzt und aufgearbeitet: 10,0 mg (34%) **6e**. Rotbraune Kristalle. Schmp. 171–173°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 429 (58400). IR (KBr): 3030w, 3000w (olef. CH), 2220w (C≡N), 1655s (C=O), 1600m, 1570m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, (D₆)DMSO): 9,58 (d, *J* = 7,9, H–C(10')); 7,14 (dd, *J* = 15,2, 11,3, H–C(8')); 6,71 (dd, *J* = 14,7, 11,3, H–C(6')); 6,54–6,47 (m, H–C(4'), H–C(5')); 6,41 (dd, *J* = 14,7, 11,3, H–C(7')); 6,26 (dd, *J* = 14,3, 10,6, H–C(3')); 6,21 (d, *J* = 11,0, H–C(1')); 6,18 (dd, *J* = 15,2, 7,9, H–C(9')), 6,02 (dd, *J* = 14,3, 11,0, H–C(2')). EI-MS (70 eV): 298 (100, *M*⁺), 269 (11, [*M* – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₁₀N₂OS₂ (298,37): C 59,77, H 3,38, N 9,39; gef.: C 60,02, H 3,80, N 9,61.

2-[(2E,4E,6E,8E,10E)-12-Oxododeca-2,4,6,8,10-pentaenyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**6f**; *n* = 5). Dodeca-2,4,6,8,10-pentadienal (324 mg, 2,00 mmol), **5** (368 mg, 2,00 mmol) und PPh₃ (1,05 g, 4,00 mmol) werden entsprechend der A.V. 1 umgesetzt und aufgearbeitet: 195 mg (33%) **6f**. Violette Nadeln. Schmp. 184–186°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 434 (76300). IR (KBr): 3020w, 3040w (olef. CH), 2220w (C≡N), 1655s, (C=O), 1600m, 1570m (C=C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 9,57 (d, *J* = 8,0, H–C(12')); 7,31 (dd, *J* = 15,1, 11,2, H–C(10')); 6,86 (dd, *J* = 14,5, 11,3, H–C(9')); 6,14 (dd, *J* = 15,1, 8,0, H–C(11')); 6,14 (dd, *J* = 14,2, 11,1, 1 H), 6,35 (dd, *J* = 14,3, 10,1, 1 H), 6,66–6,58 (m, 2 H), 6,56–6,44 (m, 4 H) (H–C(1') bis H–C(8')). EI-MS (70 eV): 324 (71, *M*⁺), 295 (4, [*M* – CHO]⁺). Anal. ber. für C₁₇H₁₂N₂OS₂ (324,4): C 62,94, H 3,73, N 8,63; gef.: C 60,54, H 4,70, N 8,34.

(1,3-Benzodithiol-2-yliden)acetaldehyd (**8a**; $n=0$). Eine Lsg. von 1,3-Benzodithiol (2,82 g, 2,00 mmol) in 30 ml abs. THF wird unter N_2 und Rühren bei -78° mit 4,00 mmol BuLi in Hexan versetzt. Man rührt 30 min und tropft dann bei -78° unter Rühren die Lsg. von 2,50 g (2,00 mmol) 3,3-Dichlorprop-2-enal in 30 ml abs. THF zu. Man lässt auf RT. erwärmen und dampft ein. Der Rückstand wird in 50 ml $CHCl_3$ aufgenommen, die Lsg. nach zweimaligem Waschen und Trocknen (Na_2SO_4) erneut eingedampft und der Rückstand aus MeCN umkristallisiert: 82% **8a**. Gelbes Pulver. Schmp. $90-92^\circ$ ([29]; $93-94^\circ$).

(2E)-4-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)but-2-enal (**8b**). a) Eine Lsg. von **8a** (1,62 g, 10 mmol) und 1,10 g $ZnBr_2$ (5 mmol) in 20 ml abs. THF wird unter Rühren mit der Lsg. von 2,67 g (11 mmol) 2,2-Bis(trimethylsilyl)acetaldehyd-(*tert*-butyl)aldimin (**18**) in 30 ml abs. THF versetzt. Nach 18 h Rühren bei RT. wird mit der Lsg. von 2,50 g $ZnCl_2$ in 20 ml H_2O hydrolysiert und dann mit 100 ml Et_2O versetzt. Man filtriert über Kieselgel, wäscht mit 20 ml H_2O , trocknet (Na_2SO_4) und dampft ein. Der Rückstand wird chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2). Umkristallisation aus MeCN ergibt 660 mg (32%) **8b**. Beiges Pulver. Schmp. $110-111^\circ$. UV ($CHCl_3$): 405 (40200), 253 (21300). IR (KBr): 2820w, 2750w (H-C=O), 1660s (C=O), 1585s, 1510s (C=C). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 9,55 (*d*, $J=8,0$, H-C(1)); 7,39–7,29 (*m*, H-C(4'), H-C(7')); 7,24–7,19 (*m*, H-C(5'), H-C(6')); 7,13 (*dd*, $J=14,7, 11,5$, H-C(3)); 6,41 (*dd*, $J=11,5, 8,0$, 1 H, H-C(2)). PI-EI-MS (70 eV): 220 (45, M^+), 192 (27, [$M-CO$] $^+$), 190 (10, [$M-CH_2O$] $^+$), 166 (100, [$M-HC\equiv CCHO$] $^+$). Anal. ber. für $C_{11}H_8OS_2$ (220,19): C 60,00, H 3,66; gef.: C 59,42, H 4,01.

b) Zur Lsg. von Phosphonium-Salz **12** (8,84 g, 20 mmol) und Fumaraldehyd (1,68 g, 20 mmol) in 70 ml abs. CH_2Cl_2 gibt man unter Rühren bei RT. die Lsg. von 2,45 g (30 mmol) Et_3N in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 2 h Rühren wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2): 82% **8b**. Gelbe Nadeln (aus MeCN). Schmp. $110-111^\circ$. Spektroskopische Daten: mit denjenigen aus a) übereinstimmend.

(2E,4E)-6-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)hexa-2,4-dienal (**8c**; $n=2$). a) Die Lsg. von Hexa-2,4-dienal (2,20 g, 20 mmol) und Phosphonium-Salz **12** (8,85 g, 20 mmol) in 70 ml CH_2Cl_2 wird bei RT. unter Rühren mit Et_3N (2,45 g, 30 mmol) versetzt. Nach 3 h Rühren wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, CH_2Cl_2): 61% **8c**. Rote Nadeln (aus MeCN). Schmp. $129-130^\circ$. UV ($CHCl_3$): 434 (43800). IR (KBr): 2820w, 2750w (H-C=O), 1680s, 1670s (C=O), 1605s, 1575vs, 1520s (C=C). 1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): 9,54 (*d*, $J=8,0$, H-C(1)); 7,33–7,10 (*m*, H-C(3), 4 arom. H); 6,71–6,60 (*m*, H-C(5)); 6,30–6,24 (*m*, H-C(4), H-C(6)); 6,20–6,07 (*m*, H-C(2)). ^{13}C -NMR (62,9 Hz, $CDCl_3$): 193,18 (C(1)); 152,06 (C(3)); 143,39 (C(2)); 138,06 (C(5)); 135,58 (C(3'a)); 135,46 (C(4')); 129,77 (C(4)); 126,34 (C(6)); 126,18 (C(7)); 125,63 (C(2)); 121,91 (C(5')); 121,77 (C(7'a)); 113,26 (C(6)). PI-EI-MS (70 eV): 246 (100, M^+), 217 (59, [$M-CHO$] $^+$), 192 (21, [$M-HC\equiv CCHO$] $^+$), 166 (61, [$M-C_4H_3CHO$] $^+$), 140 (32, [$M-C_6H_3CHO$] $^+$). Anal. ber. für $C_{13}H_{10}OS_2$ (246,33): C 63,38, H 4,09; gef.: C 63,58, H 4,58.

b) Wie für **8b** (*Exper. a*) beschrieben, mit **8b** (2,20 g, 10 mmol) und **18** (2,70 g, 11 mmol): 975 mg (24%) **8c**. Rotes, kristallines Produkt. Schmp. 129° . Spektroskopische Daten: mit denjenigen aus a) identisch.

Dimerisierung der Aldehyde 6, 8, 13 und 15 zu den Polymethintetrafulvalenen 7, 9, 16 und 17: Allgemeine Vorschrift 2 (A.V. 2). Der Aldehyd **6**, **8**, **13** oder **15** (1,00 mmol) und Lawesson-Reagens **19** (0,60 mmol) in 50–70 ml abs. Toluol werden 1–2 h unter Rückfluss unter reinstem N_2 zum Sieden erhitzt, bis im DC kein Aldehyd mehr nachweisbar ist. Das Gemisch wird eingedampft, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lsg. über wenig Kieselgel in einer Fritte filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Et_2O bis zu farblosem Eluat, dann CH_2Cl_2).

2,2'-[*(all-E)*-Hexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-diyliden]bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**7d**). Gemäss der A.V. 2, mit **6d** (544 mg, 2,0 mmol), **19** (484 mg, 1,2 mmol) und 100 ml Toluol (90 min). Umkristallisation aus 1,3-Dibromopropan/ Et_2O ergibt 40,8 mg (6%) **7d**. Schwarzes, mikrokristallines Pulver. Schmp. $>300^\circ$ (Zers.). UV/VIS (CH_2Cl_2): 513 (127000). IR (KBr): 3040w (olef. CH), 2230w (C \equiv N), 1545s (C=C). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$; s. Fig. 4): 5,50–6,80 (Bandenkomplex); FD-MS (CH_2Cl_2): 512 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{26}H_{16}N_4S_4$ (512,66): C 60,91, H 3,15, N 10,93; gef.: C 70,62, H 3,87, N 10,64.

2,2'-[*(all-E)*-2,7,10,15-Tetramethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-diyliden]bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**16a**). Gemäss der A.V. 2, mit **13a** ($n=0$) [11] (600 mg, 2,00 mmol), **19** (480 mg, 1,20 mmol) und 120 ml Toluol (1 h). Das Rohprodukt (nach Chromatographie) wird in siedendem abs. DMF aufgenommen, heiss filtriert und über Nacht in der Kälte stehen gelassen. Man filtriert vom abgeschiedenen Produkt ab und wäscht mit wenig MeOH; 61 mg (11%) **16a**. Schwarzes Pulver. Schmp. $>300^\circ$ (Zers.). UV/VIS (CH_2Cl_2): 518 (65200). IR (KBr): 3040w (olef. CH), 2930w (C-H), 2240m (C \equiv N), 1580m, 1540s, 1510m (C=C), 970vs (olef. CH *trans*). 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 6,69 (*dd*, $J=14,1, 11,8$, H-C(5), H-C(12)); 6,50 (*dd*, $J=14,2, 11,4$, H-C(4), H-C(13)); 6,44 (*s*, H-C(8), H-C(9)); 6,30 (*d*, $J=11,6$, H-C(6), H-C(11)); 6,10 (*s*, H-C(1), H-C(16)); 6,03 (*d*, $J=11,4$, H-C(3), H-C(14)); 1,98 (*s*, 2 Me); 1,96 (*s*, 2 Me). FD-MS (CH_2Cl_2): 568 (100, M^+). Anal. ber. für $C_{30}H_{24}N_4S_4$ (568,8): C 63,35, H 4,25, N 9,85; gef.: C 63,01, H 4,64, N 10,16.

2,2'-[*(all-E)*-2,6,11,15,18,22,27,31-Octamethyltriaconta-2,4,6,8,10,12,14,16,18,20,22,24,26,28,30-pentadecaen-1,32-diyliden]bis[1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril] (**16b**). Gemäss der A.V. 2, mit **13b** [11] (432 mg, 1,00 mmol), **19** (240 mg, 0,60 mmol) und 100 ml abs. Toluol (30 min). Die Reaktionsmischung wird auf eine Kieselgelsäule gegossen und mit CH₂Cl₂ eluiert, bis das Eluat farblos ist. Nach Eindampfen wird der Rückstand entsprechend der A.V. 2 aufgearbeitet. Das erhaltene Rohprodukt wird in siedendem DMF gelöst, heiss filtriert und 12 h in der Kälte stehen gelassen: 58,2 mg (14,0%) **16b**. Schwarzes, mikrokristallines Pulver. Schmp. > 300° (Zers.). UV/VIS (CH₂Cl₂): 552 (67000). IR (KBr): 3040_w (olef. CH), 2200_w (C≡N), 1555_w, 1530_w (C=C), 950_s (olef. CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,00–6,00 (*m*, olef. H); 2,00, 1,99, 1,96 (3s, Me); eine exakte Zuordnung ist nicht möglich (Isomergemisch). FD-MS (CH₂Cl₂): 832 (100, M⁺), 416 (70, M²⁺). Anal. ber. für C₅₀H₄₈N₄S₄ (833,1): C 72,08, H 5,81, N 6,72; gef.: C 71,68, H 6,01, N 7,12.

Nachweis der aus 6d und Lawesson-Reagens 19 gebildeten Thioaldehyd-Zwischenstufe. a) 2-[7-(4,5,6,7,7-Pentachloro-2-thiobicyclo[2.2.1]hept-5-en-3-yl)hepta-2,4,6-trienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**25**). Die Lsg. von **6d** (272 mg, 1,00 mmol), **19** (240 mg, 0,60 mmol) und Hexachlorocyclopenta-1,3-dien (35 ml) in 40 ml abs. Toluol wird unter N₂ 2,5 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das Lsgm. und Hexachlorocyclopentadien werden abgedampft, der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und die Lsg. über eine Kieselgelschicht in einer Fritte filtriert. Das Filtrat wird eingedampft und chromatographiert (Kieselgel, Petrolether (50–70°)): 485 mg **25**. Rotbraunes, viskoses Öl, das nicht kristallisiert. ¹H- und ¹³C-NMR: wegen des Vorliegens eines Isomergemisches nicht auswertbar. ¹³C-DEPT-NMR: 137,07, 134,45, 133,08, 132,64, 128,03, 125,62, 120,05 (7 Signale für die Polymethin-Kette). FD-MS (CH₂Cl₂): 560 (100, M⁺); Summenformel von **25**, C₁₈H₇Cl₆N₂S₃ (559,8); wegen des Isotopenmusters von Cl werden 8 Peaks von 558–566 beobachtet, deren Intensität mit dem gerechneten Peakmuster übereinstimmt.

b) 2-[7-(3,6-Dihydro-3,6-dimethyl-2H-thiopyran-2-yl)hepta-2,4,6-trienyliden]-1,3-dithiol-4,5-dicarbonitril (**26**). Die Lsg. von **6d** (272 mg, 1,00 mmol), **19** (240 mg, 0,60 mmol) und 10 ml Hexa-2,4-dien in 30 ml abs. Toluol wird unter N₂ 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen wird der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und über eine Schicht Kieselgel in einer Fritte abfiltriert. Man dampft erneut ein und chromatographiert (Kieselgel/Petrolether (50–70°), Petrolether bis zu farblosem Eluat, dann CH₂Cl₂: 32% **26**. Rotbraune Kristalle (aus CH₂Cl₂/Pentan). Schmp. 126–128,5°. IR (KBr): 3030_w (olef. CH), 2980_w, 2950_w, 2890_w (C–H), 2240_m (C≡N), 1640_w, 1610_w, 1605_w (C=C), 1000_{vs} (olef. CH, *trans*). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃; Diastereoisomere A/B 85:15): 6,39–6,08 (*m*, 5 H, olef. CH); 5,93–5,57 (*m*, 4 H, olef. CH); 3,83–3,78 (*m*, 1 H, H–C(6'')); 3,64–3,58 (*m*, 1 H, H–C(2'')); 2,42–2,36 (*m*, 1 H, H–C(3'')); 1,29 (*d*, J = 7,2, 2,55 H, Me–C(6'')(A)); 1,06 (*d*, J = 6,9, 2,55 H, Me–C(3'')(A)); 1,35 (*d*, J = 7,1, 0,45 H, Me–C(6'')(B)); 1,10 (*d*, J = 7,1, 0,45 H, H–C(3'')(B)). EI-MS (70 eV): 370 (26, M⁺), 288 (86, [M–C₆H₁₀]⁺, *retro-Diels-Alder*), 255 (19, [288–SH]⁺), 179 (25, [255–C₄N₂]⁺), 147 (37, [179–S]⁺), 136 (100, [288–C₅N₂S₂]⁺), 135 (89, [136–H]⁺), 82 (28, C₆H₁₀). Anal. ber. für C₁₉H₁₇N₂S₃ (369,5): C 61,75, H 4,64; gef.: C 61,43, H 5,01.

2,2'-[*(2E)*-But-2-en-1,4-diyliden]bis[1,3-benzodithiol] (**9a**). Gemäss der A.V. 2, mit **8a** (388 mg, 2,00 mmol), **19** (485 mg, 1,20 mmol) und 70 ml Toluol (2 h). Der erste Eindampfrückstand wird chromatographiert (1. Kieselgel, CH₂Cl₂; 2. Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (50–70°)). Die Umkristallisation aus DMF liefert 57,0 mg (16%) **9a**. Gelbes mikrokristallines Pulver. Schmp. 245–246° ([18]: 225–227°).

Das Bis[benzodithiol] **9a** wird auch durch Umsetzung von **8b** mit dem Phosphonium-Salz **12** und Et₃N erhalten: 79% **9a**. UV (CH₂Cl₂): 401 (52300), 424 (58200). ¹H-NMR (400 MHz, (D₇)DMF): 7,53–7,20 (*m*, 8 arom. H); 6,46 (*m*, H–C(2), H–C(3)); 6,16 (*m*, H–C(1), H–C(4)); (AA'BB'-System).

2,2'-[*(2E,4E,6E)*-Octa-2,4,6-trien-1,8-diyliden]bis[1,3-benzodithiol] (**9b**). Gemäss der A.V. 2, mit **8b** (440 mg, 2,0 mmol), **19** (485 mg, 1,2 mmol) und 50 ml Toluol (2 h). Der erste Eindampfrückstand wird in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, CH₂Cl₂/Petrolether (50–70°) 1:5). Die Umkristallisation aus siedendem DMF liefert 70 mg (17%) **9b**. Orange-gelbes mikrokristallines Pulver. Schmp. 256–258° ([11]: 258–259°). UV (CH₂Cl₂): 469 (65000), 440 (63400). IR (KBr): 3060_w (olef. CH, arom. CH), 1590_m, 1565_m, 1535_s (C=C), 990_s, 950_m (olef. CH, *trans*). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,26–7,17 (*m*, 4 arom. H); 7,11–7,07 (*m*, 4 arom. H); 6,70–5,85 (*m*, 8 olef. H). PI-EI-MS (70 eV): 408 (100, M⁺), 330 (79, [M–C₆H₆]⁺).

Das Bis[benzodithiol] **9b** ist auch aus Octa-2,4,6-trienal und dem Phosphonium-Salz **12**/Et₃N in 18% Ausbeute zugänglich.

2,2'-[*(all-E)*-2,7,10,15-Tetramethylhexadeca-2,4,6,8,10,12,14-heptaen-1,16-diyliden]bis[1,3-benzodithiol] (**17a**). Das *McMurry*-Reagens wird durch 45-min Umsetzung von 1,96 g (30,0 mmol) frisch bereiteten Zn/Cu-Paar und 3,77 g (2,20 ml, 20 mmol) TiCl₄ in 50 ml siedendem abs. THF hergestellt. Zu der entstandenen schwarzen Suspension wird die Lsg. von 600 mg (2,00 mmol) **15a** in 150 ml abs. THF innerhalb von 30 min getropft. Nach weiteren 2 h zeigt die DC-Kontrolle der siedenden Lsg. die vollständige Umsetzung von **15a** an.

Man lässt erkalten und neutralisiert das Gemisch mit 5 ml Et₃N. Das Ti-Reagens wird durch Filtration über Kieselgel in einer Fritte abgetrennt (Nachwaschen mit 200 ml abs. THF) und das Filtrat eingedampft. Der zurückbleibende Feststoff wird in 20 ml abs. DMF aufgenommen, man filtriert heiss und lässt 12 h in der Kälte stehen. Das auskristallisierte Produkt wird abgesaugt und mit 10 ml MeOH gewaschen: 65,0 mg (11%) **17a**. Rotbraunes Pulver. Aus dem Filtrat fallen nach dem Versetzen mit 10 ml Et₂O in der Kälte (12 h, –18°) weitere 18 mg (4%) **17a** aus. Gesamtausbeute 83,0 mg (15%). Schmp. > 300° (Zers.). Kristallines Produkt erhält man durch Umkristallisation aus abs. CH₂Cl₂ in einer Soxhlet-Apparatur unter Schutzgas und Lichtausschluss. UV/VIS (CH₂Cl₂): 482 (sh., 16000), 489 (sh., 46000), 503 (66000), 528 (54000). IR (KBr): 3040w, 3010w (olef. CH), 1550w, 1520m, 1505s (C=C), 940s (olef. CH, *trans*), 720s (CH, *cis*, 1,2-disubst. Aromat). ¹H-NMR (400 MHz, (D₇)DMF): 7,60–7,40 (*m*, 4 arom. H); 7,30–7,10 (*m*, 4 arom. H); 7,10–6,00 (*m*, 12 olef. H); 2,20–1,90 (*m*, 4 Me). EI-MS (70 eV): 568 (18, M⁺), 415 (3, [M – C₇H₅S₂]⁺), 370 (8, [415 – CHS]⁺), 153 (100, C₇H₅S₂⁺). Anal. ber. für C₃₄H₃₂S₄ (568,64): C 71,81, H 5,67, S 22,52; gef.: C 71,38, H 5,29, S 21,96.

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.
- [2] J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- [3] 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 (Washington, D.C.)* **1991**, *252*, 1501; J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, J. K. Kommers, S. J. Boryschink, A. V. Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schriber, D. L. Overmeyer, D. Jung, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3274.
- [4] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawanoto, J. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, *55*; G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, J. B. Zambonnis, A. Terzis, A. Honntas, B. Hilti, C. W. Mayer, J. Pfeifer, *Synth. Met.* **1988**, *B 27*, 379.
- [5] T. Jorgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *41*; M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 355.
- [6] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 261.
- [7] T. K. Hansen, M. V. Lakshminantham, M. P. Cava, R. E. Niziurski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5035.
- [8] A. Ohta, T. Kobayashi, H. Kato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 905.
- [9] K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 927; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1978**, *17*, 875.
- [10] S. Hünig, *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 109.
- [11] G. Märkl, A. Pöll, N. G. Aschenbrenner, C. Schmaus, T. Troll, P. Kreitmeier, H. Nöth, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1497.
- [12] G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* **1955**, 1774.
- [13] J. Locke, J. A. McCleverty, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1157.
- [14] E. Klingsberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5290.
- [15] G. Scherowsky, J. Weiland, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 3155.
- [16] M. G. Miles, J. S. Wagner, J. D. Wilson, A. R. Siedte, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2577.
- [17] E. J. Corey, G. Märkl, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *33*, 3201.
- [18] Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 3473.
- [19] D. M. McKinnon, J. M. Buchshriber, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3299.
- [20] A. Khanous, A. Gorgues, M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, *42*, 2327.
- [21] Houben-Weyl, 'Methoden der organischen Chemie', Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Band V/16, S. 418.
- [22] J. Perregard, I. Thompson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 321.
- [23] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223; B. S. Peterson, S. Scheibye, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 293.
- [24] J. Breu, P. Höcht, U. Rohr, J. Schatz, J. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2861; U. Rohr, J. Schatz, J. Sauer, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2875; J. Sauer, D. K. Heldmann, J. Hetzenegger, J. Krauthan, H. Sichert, J. Schuster, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2885.
- [25] N. Aschenbrenner, Dissertation, Universität Regensburg 1993.
- [26] C. Schmaus, Diplomarbeit, Universität Regensburg 1994.

- [27] A. Ohta, T. Kobayashi, H. Kato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 905.
- [28] A. Khanous, A. Gorgues, H. M. Jubault, *Synth. Met.* **1991**, 41–43, 2327.
- [29] Z. I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3469.
- [30] M. Bellassoued, A. Majidi, *J. Org. Chem.* **1993**, 2517.
- [31] G. Kossmehl, B. Bohn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 710.
- [32] F. G. Fischer, K. Löwenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 665.
- [33] M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J.-M. Lehn, J. Malthète, J. Zyss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 737.
- [34] M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, G. Pucetti, I. Ledoux, J. Zyss, *Nonlinear Opt.* **1995**, 10, 23.
- [35] R. A. Cerkasov, G. A. Kutyrev, A. N. Pudovik, *Tetrahedron* **1985**, 41, 2567.
- [36] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 405.
- [37] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1513.
- [38] C. Betschart, D. Seebach, *Chimia* **1989**, 3, 43.
- [39] R. D. Riecke, *Top. Curr. Chem.* **1975**, 59, 1.
- [40] A. Fürstner, H. Weidmann, *Synthesis* **1987**, 1071.
- [41] J. E. McMurry, T. Lectka, J. G. Rice, *J. Org. Chem.* **1989**, 84, 3748.

Eingegangen am 6. Dezember 2002