

1.2-1'.2'-TETRATHIAFULVALENE

[3-(1.2-DITHIOL-3-YLIDEN)-1'.2'-DITHIOLE]

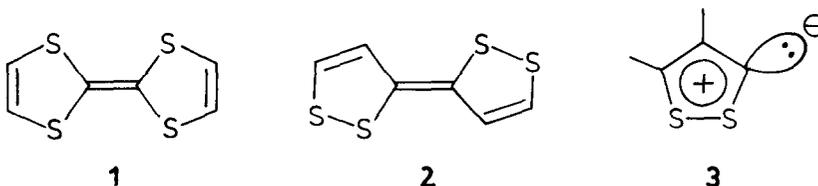
Hans Behringer* und Eike Meinetsberger

Institut für Organische Chemie der Universität München

D-8 München 2, Karlstraße 23

(Received in Germany 8 August 1975; received in UK for publication 22 August 1975)

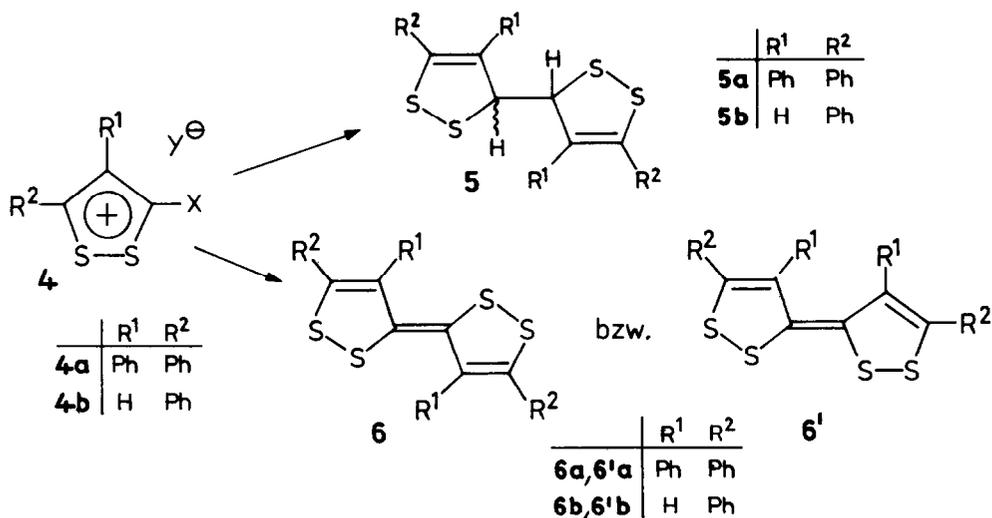
Donor-Acceptor-Komplexe des 1.3-1'.3'-Tetrathiafulvalens 1 und des Selen-Analogen mit Tetracyanochinodimethan zeigen im Festzustand ungewöhnlich hohe anisotrope elektronische Leitfähigkeit ("Organische Metalle") ¹⁾, das zugehörige Tetrathiafulvaleniumchlorid Halbleiter-Eigenschaften ²⁾³⁾. Vertreter des isomeren 3.3'-Bi-1.2-dithiol-Systems 2, welche (ebenso wie die Verbindungen vom Typ 1) auch als Dimere entsprechender 3-(bzw. 2-)Carbena-1.2(bzw. 1.3)-dithiole betrachtet werden können, sind u.W. noch nicht bekannt. Versuche sie aus Vorläufern der Carbene 3 zu gewinnen sind fehlgeschla-



gen ⁴⁾⁵⁾⁶⁾, während 1 und seine Derivate aus entsprechenden 1.3-Dithiolium-Salzen gut zugänglich sind ⁷⁾⁸⁾³⁾¹⁰⁾.

Andererseits konnten C.Th.PEDERSEN und V.D.PARKER ¹¹⁾ bei der kathodischen Reduktion von 1.2-Dithiolium-Salzen der Struktur 4 (X=H) die Bildung von Dihydroderivaten 5 nachweisen. Das Tetraphenylderivat 5a wurde (als Gemisch der beiden möglichen Diastereoisomeren) auch präparativ gewonnen.

Wir haben jetzt durch Reduktion des 3-Chlor-1.2-dithiolium-chlorids 4a (X=Y=Cl) mit Zink in aprotischem Milieu (CH₃CN, CH₂Cl₂) das 4.5-4'.5'-Tetraphenyl-3-(1.2-dithiol-3-yliden)-1'.2'-dithiol 6a (33-39%), (violette, metallisch glänzende Nadelchen, Schmp. 228.5°C u. Zers.; UV-Spektr.: (CHCl₃): λ_{max} 860 (ε 186), 505 nm (ε 11350)) hergestellt. Ein entsprechendes 3.3'-Dihydroderivat 5a (ebenfalls als Stereoisomeren-Gemisch ^{12)§)},



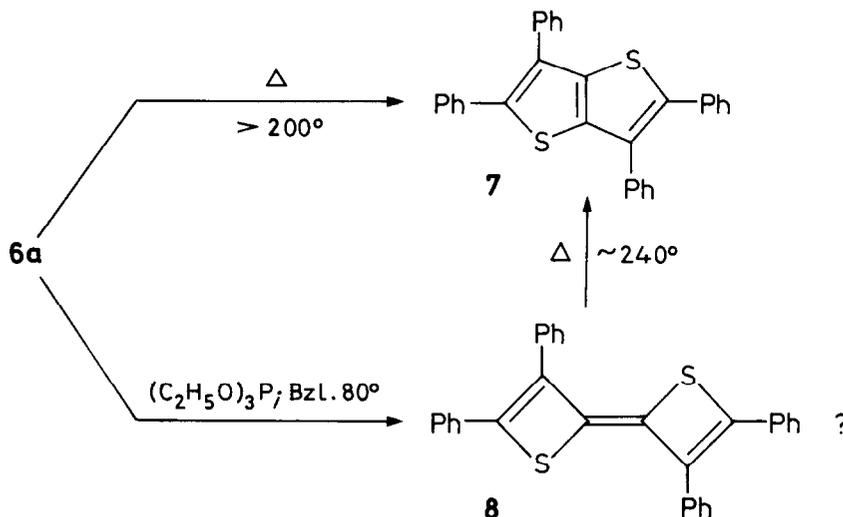
konnten wir aus dem 1,2-Dithiolumbromid 4a (X=H, Y=Br) sowie ein Analoges 5b (Zers. ab 146 bis 160°C, je nach Aufheizgeschw.); UV-Spektr.: (CHCl₃) λ_{max} 370 (ε 836), Schl. 323 nm (ε 3220) auf gleiche Weise erhalten.

Während aus dem Dihydroderivat 5b schon bei der Luft-Oxidation seiner CH₂Cl₂/C₆H₆-Lösungen ein 1,2-1'.2'-Dithiafulvalen 6b oder 6'b hervorging, ließ sich 5a nur mit 1 Mol 2,3-Dichlor-4,5-dicyanobenzochinon (nicht mit Chloranil) oder mit 0,25 Mol Selendioxid in CH₂Cl₂ zum Tetrasulfid 6a dehydrieren. Es dürfte ihm wohl die trans-Struktur 6a zukommen.

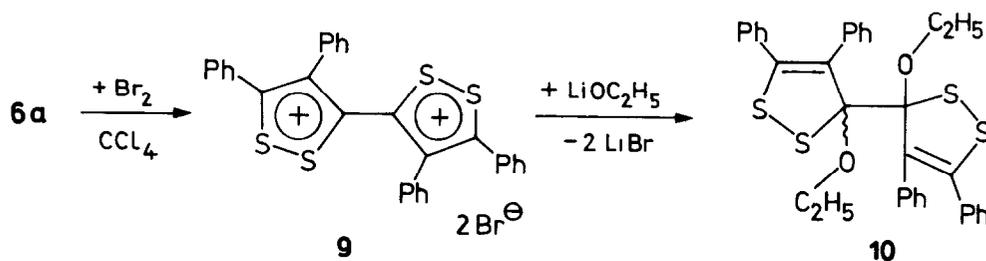
In siedender Tetralinlösung (auch in Substanz beim Erhitzen über den Schmp.) verliert 6a zwei Atome Schwefel und liefert das bekannte farblose Thieno[3.2-b]thiophen 7 (80%). Wir isolierten es u.a. auch bei der Thermolyse der Li(Na)-Verbindung des Tosylhydrazons von 4,5-Diphenyl-1,2-dithiol-3-on (BAMFORD-STEVENSON-Reaktion)⁶). Unser neuer Befund ist ein Argument zugunsten unserer damaligen Vermutung, 7 entstehe über 6a als Intermediärprodukt.

Mit Triäthylphosphit in siedendem Benzol ließ sich das Tetrasulfid 6a zu einem orangefarbenen Disulfid (89%) (Schmp. 240°C u. Zers.) partiell entschweifeln. Beim Erhitzen über den Zers.-P. oder beim Stehen seiner Benzollösungen im Tageslicht verwandelt es sich in das isomere Thiophthen 7. Es ist möglich, daß es sich bei dem farbigen Disulfid um das

Tetraphenylderivat des *trans*(weniger wahrscheinlich *cis*)-4,4'-Bis-thiets **8** handelt.



Ein den 1,3-1'.3'-Tetrathiafulvalenen völlig analoges Verhalten zeigt **6a** bei der Bromierung und der Komplexbildung mit Tetracyanoäthylen (TCNÄ). Mit Brom in CCl_4 -Lösung scheiden sich rasch orangerote Kristalle (93%) (Schmp. 281°C u. Zers.) aus, welche das Dibromid des Dikations **9** darstellen (vgl. hierzu ²⁾³⁾). Mit Lithiumäthylat in Äthanol konnte daraus eine neutrale gelbe Verbindung (Schmp. $185/186^\circ$) erhalten werden, der die Struktur des Diäthyläthers **10** zukommen dürfte. Ihre UV-Absorption ist vom gleichen einfachen Typ (Schult. bei 385 nm (ϵ 1220), 320 nm (ϵ 7170)) wie z.B. die des Dihydroprodukts **5a** vom Schmp. $157/158.5^\circ\text{C}$).



6a gibt mit TCNÄ in CS_2 einen, in schwarzen Prismen kristallisierenden, 1:1-Donor-Acceptor-Komplex (65%) (Zersp. $129.5/131^\circ\text{C}$). Das UV-Spektrum zeigt eine zusätzliche, für die "charge-transfer-Spezies" charakteristische, Bande: in $CHCl_3$ λ_{max} 1050 nm (ϵ 2020), in

CH_2Cl_2 λ_{max} 905 nm (ϵ 2260). Eine ESR-Untersuchung ist im Gang.

Dimere nucleophiler Carbene bilden generell Übergangsmetall-Komplexe, in denen die zugehörigen Carben-Monomeren als Liganden fungieren¹³⁾. Aus 6a erhielten wir mit Tris-Triphenylphosphin-rhodium(I)chlorid in siedendem Xylol einen nicht-luftempfindlichen Komplex der Zusammensetzung $[(\text{Ph}_2\text{C}_3\text{S}_2)(\text{Ph}_3\text{P})\text{RhCl}]_n$, dessen Molekülgröße noch nicht bekannt ist, neben viel nicht-kristallinem Material.

Wir danken dem FONDS der CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT für die Förderung dieser Arbeiten.

LITERATUR und ANMERKUNGEN

- 1) A.F.GARITO u. A.J.HEEGER, Accounts Chem.Res. 7, 232(1974); J.P.FERRARIS, D.O.COWAN, V.WALATKA jr. u. D.H.PERLSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 95, 948(1973); E.M.ENGLER und V.V.PATEL, J.Amer.chem.Soc. 96, 7376(1974)
- 2) F.WUDL, G.M.SMITH u. E.J.HUFNAGEL, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1970, 1453
- 3) F.WUDL, D.WOBSCHALL u. E.J.HUFNAGEL, J.Amer.chem.Soc. 94, 670(1972)
- 4) H.PRINZBACH, E.FUTTERER u. A.LÜTTRINGHAUS, Angew.Chemie Int.Ed. 5, 313(1966)
- 5) J.BIGNEBAT u. H.QUINIOU, Bull.Soc.Chim.France 1972, 654
- 6) H.BEHRINGER u. E.MEINETSBERGER, Tetrahedron Lett. 1973, 1915
- 7) H.PRINZBACH, H.BERGER u. A.LÜTTRINGHAUS, Angew.Chemie Int.Ed. 4, 435(1965)
- 8) K.M.PAZDRO u. W.POLACKOWA, Roczn.Chem. 43, 1089(1969), 44, 1823(1970), 45, 1249(1971) [C.A. 71, 91357 b, 75, 5761 g, 76, 34145 k]
- 9) L.R.MELBY, H.D.HARTZLER u. W.A.SHEPPARD, J.Org.Chem. 39, 2456(1974)
- 10) D.L.COFFEN, J.Q.CHAMBERS, D.R.WILLIAMS, P.E.GARRETT u. N.D.CANFIELD, J.Amer.chem.Soc. 93, 2258(1971)
- 11) Tetrahedron Lett. 1972, 767
- 12) Isoliert wurde eine in CH_2Cl_2 schwer lösl. Fraktion vom Schmp. 163/164.5°C; UV-Spktr.(CHCl_3): λ_{max} 395 (ϵ 1820), 296 nm (ϵ 9570) und eine leichter lösliche vom Schmp. 157/158.5°C (aus Aceton); UV-Spktr.(CHCl_3): λ_{max} 385 (ϵ 1860), Schult. 320 nm (ϵ 7760). Letztere war ir-spektroskopisch identisch mit einem Präparat von C.Th.PEDERSEN.
- §) jedoch, gegenüber dem elektrochem. hergestellten 5a, von anderem Mischungsverhältnis. Herrn Prof.Dr.C.Th.PEDERSEN danken wir sehr für die Vergleichs-Untersuchungen (IR-, Massenspektren, Voltammogramme).
- 13) D.J.CARDIN, B.CETINKAYA u. M.F.LAPPERT, Chem.Reviews 72, 545(1972)