

Beweisend für die Ringverknüpfung in (4) und (5)^[4] sind vor allem die NMR-Kopplungen zwischen H¹ und H² (Tabelle 1), die den Diederwinkeln von ca. 180° in (4) und 40° in (5) entsprechen.

Tabelle 1. Ausgewählte ¹H-NMR-Daten der Verbindungen (4)–(9) (in CDCl₃).

Verb.	δ-Werte [a]				Kopplungen [Hz]			
	H ¹	H ²	H ^{3a}	H ^{3b}	J _{1,2}	J _{2,3a}	J _{2,3b}	J _{3a,3b}
(4a)	4.98	2.42	2.72	2.57	10.6	12.2	6.9	12.2
(4b) [b]	5.02	1.60	2.24	2.06	10.1	11.2	7.5	13.0
	5.26	2.1	2.76	2.66				
(5)	5.33	2.96	3.08	2.09	6.3	8.1	5.9	13.5
(6a)	6.05	4.22		4.15	7.1	8.0		
(6b)	6.03	4.24		4.15	7.1	8.0		
(7a)	5.71	4.17		3.93	6.0	10.0		
(7b)	5.75	4.13		4.01	6.7	10.0		
(8a)	5.67	2.87		2.92	7.0	7.5		
(8b)	5.65	2.87		2.91	6.9	7.5		
(9a)	~5.3	2.25		2.38	9	9.1		
(9b)	~5.2	2.29		2.42	8	9.2		

[a] 360 MHz. – Mit Ausnahme der Daten für (5) und (6a) sind die Werte den Spektren der Isomerenmischungen entnommen. [b] In CDCl₃/C₆D₆ (2:1).

Die Bildung von (4) und (5) dürfte mit einer conrotatorischen Öffnung der Oxiranringe^[7] zu Carbonyl-yliden vom Typ (3) eingeleitet werden. Je nach Konformation der Alkenyloxy-Gruppe führt die Addition der C=C-Gruppe zum *trans*- (4) oder zum *cis*-anellierten Ringsystem (5). Modellbetrachtungen zeigen, daß – in Einklang mit der bevorzugten bzw. ausschließlichen Bildung der *trans*-Produkte – der über (3') zu (4) führende Übergangszustand energetisch günstiger ist als derjenige über (3'') zu (5).

Daß diese entropisch vorteilhafte – weil intramolekulare – Cycloaddition jedoch sowohl elektronisch als auch sterisch nicht sonderlich begünstigt ist, geht aus den folgenden Experimenten hervor: 1) Mit *N*-Phenylmaleinimid als externem, wegen der elektronenarmen C=C-Bindung besonders geeignetem Dipolarophil^[8] reagieren (2a) und (2b) schon bei 120 °C praktisch quantitativ jeweils zu einem ca. 3:1-Gemisch der Addukte (6a) und (7a) bzw. (6b) und (7b) [14 h, isolierte Ausbeuten ca. 90%, ¹H-NMR-Daten in Tabelle 1; (6a) wurde durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol rein isoliert (Fp = 169 °C)^[4]; d. h. die Öffnung der Oxiranringe findet offensichtlich schon bei einer für die Bildung von (4) und/oder (5) ungenügenden Temperatur statt^[9]. 2) Auch die Umsetzung von (2a) und (2b) mit Norbornen als elektronenreichem Dipolarophil ist etwas rascher als die intramolekulare Addition zu (4) oder (5): Während beim Erhitzen von (2a) oder (2b) mit fünffachem Norbornen-Überschuß (in Brombenzol, 180 °C, 12 h, Umsatz ca. 90%) sowohl (4)/(5) als auch (8)/(9) gebildet werden [1.5:1 für (2a), 3:1 für (2b)], isoliert man bei der in Norbornen durchgeführten Reaktion ausschließlich (8) und (9) im Verhältnis ca. 3:1 (Ausbeute an isoliertem Gemisch jeweils 50–60%; ¹H-NMR-Daten in Tabelle 1).

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch Carbonyl-ylide intramolekulare Cycloadditionen mit einer C=C-Bindung eingehen können. Durch Modifizierung der Edukte (z. B. Einführung elektronenziehender Gruppen an der Einheit) dürfte sich die Aktivierungsbarriere dieser Reaktion noch wesentlich herabsetzen lassen.

Eingegangen am 23. Juli 1979 [Z 360]

[1] Übersichten: A. Padwa, Angew. Chem. 88, 131 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 123 (1976); W. Oppolzer, ibid. 89, 10 (1977) bzw. 16, 10 (1977).

[2] W. Eberbach, B. Burchardt, Chem. Ber. 111, 3665 (1978); W. Eberbach, W. Seiler, Tetrahedron Lett. 1978, 4875; W. Eberbach, J. C. Carré, ibid. 1976, 3299.

[3] Auch für Azomethin-ylide sind erst in jüngster Zeit intramolekulare Additionen bekannt geworden: C. L. Deyrup, J. A. Deyrup, H. Hamilton, Tetrahedron Lett. 1977, 3437; A. Padwa, H. Ku, J. Org. Chem. 44, 255 (1979).

[4] Die neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen-Werte und passende Massenspektren.

[5] Die Claisen-Umlagerung konkurriert erst oberhalb ca. 190 °C.

[6] Die Chromatographiefraktionen des Edukts (2a) oder (2b) enthalten jeweils geringe Anteile des *cis*-isomeren Oxirans.

[7] R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977).

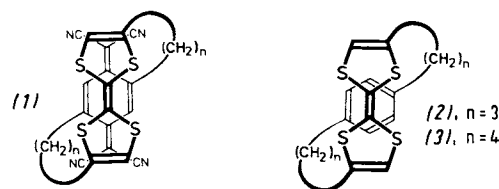
[8] Beispiel: K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, J. Am. Chem. Soc. 95, 7287 (1973).

[9] In Einklang mit diesem Befund reagiert photochemisch erzeugtes Ylid (3a) zwar mit Fumarsäuredimethylester, nicht aber – zumindest bis 80 °C – zu den intramolekularen Addukten (4a) und/oder (5a); J. Brokatzky, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1979.

Tetrathiafulvaleno-paracyclophane^[1]

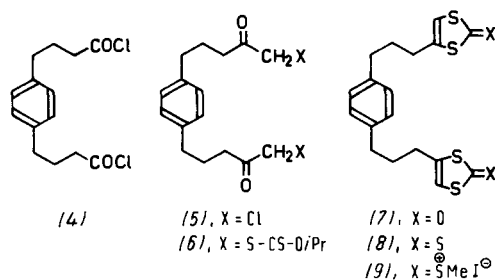
Von Heinz A. Staab, Joachim Ippen, Chu Tao-pen, Claus Krieger und Barbara Starker^[*]

Der kristalline 1:1-Molekülkomplex aus Tetrathiafulvalen (TTF) und Tetracyanochinodimethan (TCNQ) zeichnet sich durch „metallische“ Leitfähigkeit^[2] aus. Anders als bei den meisten starken Donor-Acceptor-Komplexen, bei denen Donor- und Acceptor-Moleküle innerhalb eines Stapels alternieren, bilden im TTF-TCNQ-Kristall die Komponenten getrennte Stapel^[3]. Ob damit die besonderen Leitungseigenschaften zusammenhängen, ist bisher experimentell mangels anderer Kristallmodifikationen mit alternierender Anordnung derselben Komponenten nicht sicher zu entscheiden. Da wir es a priori für unwahrscheinlich hielten, daß die Kristallstruktur des TTF-TCNQ-Komplexes bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit optimal ist, versuchten wir, durch Änderungen der Molekülarchitektur andere TTF-TCNQ-Anordnungen im Kristallgitter zu verwirklichen. Beispielsweise sollte sich eine Kristallisation in alternierender Stapelung erzwingen lassen, wenn TTF und TCNQ cyclophanartig wie in (1), *n* = 3 oder 4, miteinander verbunden sind. Donor-Acceptor-Cyclophane mit TCNQ als Acceptor-Komponente sind bekannt^[4]. Für den Einbau von TTF mußte jedoch eine neuartige Reaktionsfolge entwickelt werden. Wir beschreiben sie hier am Beispiel der Synthese der (1) entsprechenden Stammverbindungen [3]Tetrathiafulvaleno[3]paracyclophan (2) und [4]Tetrathiafulvaleno[4]paracyclophan (3).

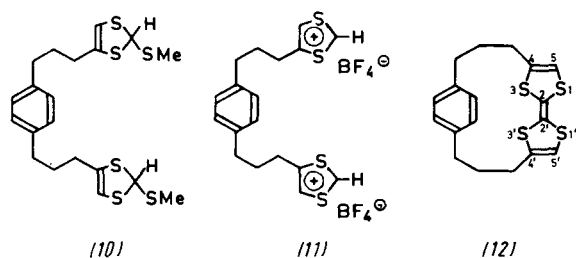


Zur (2)-Synthese wurde 4,4'-(*p*-Phenylendibutylchlorid (4)^[5] (aus der entsprechenden Dicarbonsäure^[6] mit Thionylchlorid, 2 h, 90 °C; 83% Ausb.) über das daraus mit Diazomethan in Ether erhaltene Bis(diazoketon) in das Bis(chloroketon) (5)^[5] (Fp = 70–71 °C; 51% Ausb.) umgewandelt (Natriumchlorid, Salzsäure, Methanol)^[7]. (5) ergab mit Kalium-*O*-isopropylidithiocarbonat (Aceton, 30 min Rückfluß) das Bis(*O*-isopropylidithiocarbonat) (6)^[5] (Fp = 63–64 °C; 89% Ausb.). Durch Cyclisierung (70proz. Perchlorsäure, Chloroform/Ether, 1:1)^[8] entstand das Bis(1,3-dithiol-2-on) (7) und daraus mit Phosphor(v)-sulfid (Xylol, 2.5 h, 140 °C) das Bis(1,3-dithiol-2-thion) (8)^[5] [Fp = 99–100 °C; 10% Ausb., bez. auf (6)].

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Ippen, Chu Tao-pen, C. Krieger, B. Starker
Abteilung Organische Chemie,
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1



Durch Methylierung von (8) [Methyliodid in Nitromethan, 2,5 h, 70 °C] zum Bis(sulfonium-iodid) (9) und dessen Hydrierung [Natriumtetrahydridoborat, Tetrahydrofuran/Methanol, -78 °C] entstand in 91proz. Ausbeute das Bis(methylthio)-Derivat (10)^[5]. Daraus wurde mit Tetrafluoroborsäure in Acetanhydrid das Bis(1,3-dithioliumtetrafluoroborat) (11) erhalten, das sich in Abwandlung der TTF-Synthese von Wudl et al.^[9] in verdünnter Lösung mit Triethylamin in Acetonitril intramolekular cyclisieren ließ. Die beiden möglichen Strukturisomere (2) und (12) entstehen dabei etwa im Verhältnis 1:1 (¹H-NMR). Aus dem Isomerenmisch (29% Ausb.) konnte durch mehrmalige Umkristallisation aus Cyclohexan das Isomer (2) rein erhalten werden.



Für das Produkt (gelbe Prismen, Fp = 180–182 °C)^[5] ist die [3]Tetrathiafulvaleno[3]paracyclophan-Struktur durch Massen- und ¹H-NMR-Spektren^[10a] bewiesen. Die Entscheidung zwischen den Isomeren (2) und (12) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse zugunsten von (2) getroffen^[10a]. Abbildung 1a zeigt, daß die elektronenreiche mittlere Doppelbindung der TTF-Gruppe sich mit ihrem Zentrum nahezu über der Mitte des Benzolrings befindet (Abweichungen $L = 7.5$, $M = 10.4$ pm). Die Längsachse der TTF-Gruppe und die *para*-Achse des Benzolrings sind um 15° gegeneinander verdreht. Der transannuläre Abstand ist allerdings mit 373 pm überraschend groß (Abb. 1b). Dies hängt damit zusammen, daß die TTF-Gruppe in (2) infolge der Ringspannung beträchtlich von der Planarität abweicht: Die Ebenen S(1A)—C(5A)—C(4A)—S(3A) und S(1B)—C(5B)—C(4B)—S(3B) bilden mit der mittleren Ebene durch die vier S-Atome Winkel von 28 bzw. 33° (Abb. 1b); auch die Ebenen S(1A)—C(2A)—S(3A) und S(1B)—C(2B)—S(3B) sind gegen die C(2A)—C(2B)-Doppelbindung leicht abgelenkt (ca. 4°) und zeigen um diese Bindung eine Torsion von 7° gegeneinander. Der Benzolring ist leicht bootförmig deformiert, wobei die Brückenkopf-Atome C(9) und C(12) im Gegensatz zu normalen Paracyclophan-Strukturen *nach außen* von der Ebene C(10)—C(11)—C(13)—C(14) abweichen (Winkel der Ebenen C(11)—C(12)—C(13) und C(14)—C(9)—C(10) gegen diese Bodenebene jeweils 2°); die exocyclischen Bindungen an C(9) und C(12) sind um weitere 4° nach außen abgelenkt (Abb. 1c).

Wegen der besonderen Ringspannungseffekte in (2) interessierte dessen höheres Homologes (3), für das eine stärker parallele Anordnung von Donor und Acceptor mit im Durchschnitt kürzerem transannularem Abstand erwartet

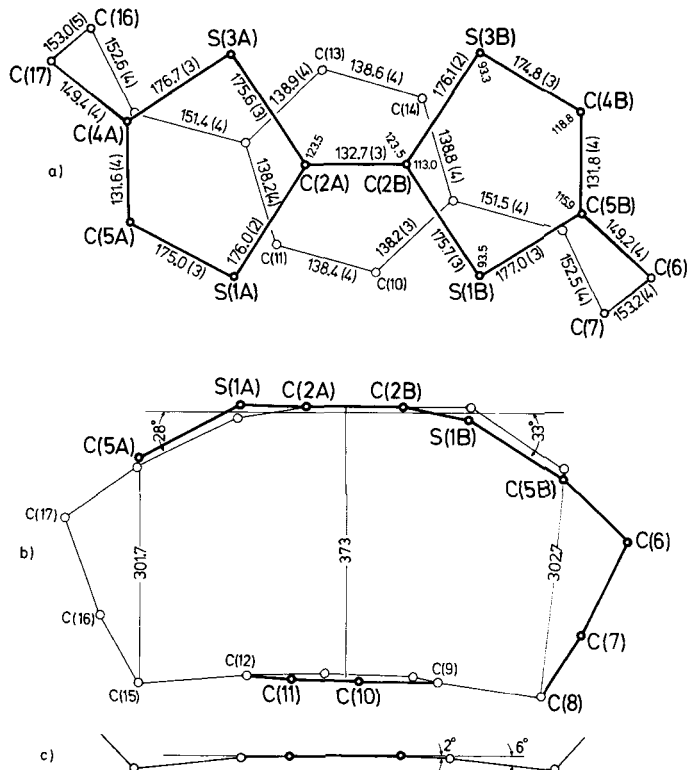
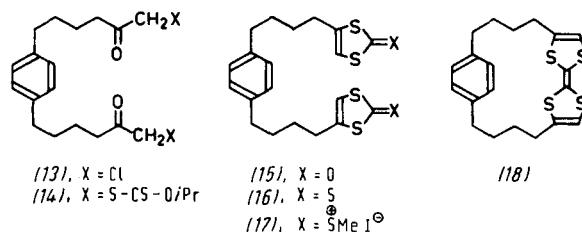


Abb. 1. Molekülstruktur von (2). a) Aufsicht senkrecht zur Ebene C(10)—C(11)—C(13)—C(14) des Benzolrings; b) Seitenansicht senkrecht zu C(2A)—C(2B) in der durch die vier S-Atome definierten mittleren Ebene; c) Seitenansicht in der Ebene C(10)—C(11)—C(13)—C(14) senkrecht zu C(9)—C(12). Bindungslängen und transannuläre Abstände in pm, in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der angegebenen Dezimalstelle; Winkelangaben für die TTF-Gruppe sind Mittelwerte der Ringe A und B.

wurde. (3) sollte analog (2) synthetisiert werden. Ausgehend von 5,5'-(*p*-Phenyl)divaleriansäure^[11] erhielten wir über das Dicarbonsäurechlorid und das daraus mit Diazomethan erzeugte Bis(diazoketon) das Bis(chlorketon) (13)^[5] [Fp = 86–87 °C; 53% Ausb.], das in das Bis(*O*-isopropylthiocarbonat) (14)^[5] [Fp = 114–115 °C; 75% Ausb.] umgewandelt wurde. Cyclisierung mit Perchlorsäure ergab das Bis(1,3-dithiol-2-on) (15)^[5] [Fp = 86–88 °C; 78% Ausb.], das sich mit Phosphor(v)-sulfid zum Bis(1,3-dithiol-2-thion) (16)^[5] [Fp = 104–105 °C; 59% Ausb.] umsetzen ließ. Daraus entstand durch Methylierung zu (17) und Hydrid-Reduktion das (10)-analoge Bis(methylthio)-Derivat^[5] (95% Ausb.). Aus dem (11)-analogen Bis(1,3-dithiolium-tetrafluoroborat) wurde durch Reaktion mit Triethylamin in Acetonitril in bemerkenswert guter Ausbeute (63%) im Gegensatz zur (2)-Synthese bisher nur ein einziges intramolekulares Cyclisierungsprodukt erhalten.



Massen- und ¹H-NMR-Spektren des Produkts (gelbe Prismen, Fp = 157–158 °C)^[5] sind in Einklang mit der [4]Tetrathiafulvaleno[4]paracyclophan-Struktur^[10b]. Die Entscheidung zwischen den Isomeren (3) und (18) ermöglichte jedoch erst die Röntgen-Strukturanalyse^[10b]. Überraschenderweise ist das Hauptprodukt der Cyclisierung nicht (3), sondern das

Isomer (18). In ihm ist der Benzolring zur TTF-Gruppe seitlich versetzt und bildet zur Ebene von deren zentraler Doppelbindung einen Winkel von 63.5°. Im Gegensatz zu (2) ist in (18) der mittlere Teil der TTF-Gruppe [S(1A)—C(2A)—S(3A)/S(1B)—C(2B)—S(3B)] coplanar, doch sind auch hier gegen diese Ebene die durch S(1A)—S(3A)—C(4A)—C(5A) und S(1B)—S(3B)—C(4B)—C(5B) definierten Ebenen jeweils um etwa 22° geneigt (Bezeichnung analog (2) in Abb. 1).

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 361a]

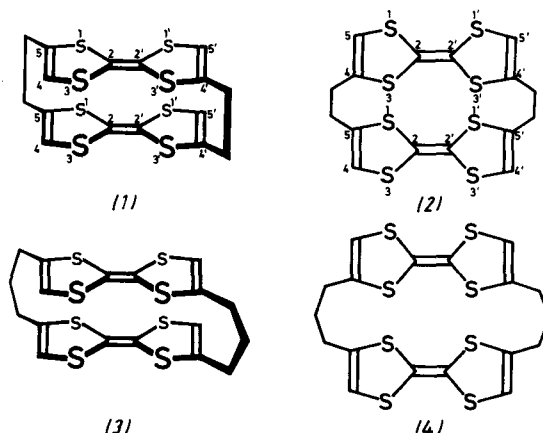
- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 25. Mitteilung. – 24. Mitteilung: H. A. Staab, M. Jörns, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2513.
 [2] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 948 (1973); D. B. Tanner, C. S. Jacobsen, A. F. Garito, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 32, 1301 (1974); P. A. Berger, D. J. Dahm, G. R. Johnson, M. G. Miles, J. D. Wilson, *Phys. Rev. B* 12, 4085 (1975), zit. Lit.; vgl. auch J. H. Perlstein, *Angew. Chem.* 89, 534 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 519 (1977).
 [3] T. J. Kistenmacher, T. E. Phillips, D. O. Cowan, *Acta Crystallogr. B* 30, 763 (1974).
 [4] H. A. Staab, H.-E. Henke, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1955; H. A. Staab, G. Knaus, *ibid.* 1979, 4261; vgl. auch M. Yoshida, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 3821.
 [5] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.
 [6] D. J. Cram, N. L. Allinger, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6132 (1954).
 [7] In Analogie zu E. Fahr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 638, 1 (1960); zit. Lit.
 [8] Vgl. A. K. Bhattacharya, A. G. Hortmann, *J. Org. Chem.* 39, 95 (1974).
 [9] F. Wudl, M. L. Kaplan, E. J. Hufnagel, E. W. Southwick, Jr., *J. Org. Chem.* 39, 3608 (1974).
 [10] a) (2), M^+ ber. 362.0291, gef. 362.0287; $m/e = 364$ (18%, $M+2$), 362 (100, M^+), 329 (1), 285 (1), 181 (3, M^{2+}), 117 (3), 91 (1); $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.9$ –2.35 (m, 4H), 2.4–3.05 (m, 8H), 5.95 (s, 2H), 6.78 (s, 4H); Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1419.3(4)$, $b = 1280.4(3)$, $c = 983.2(2)$ pm, $\beta = 105.5(1)^\circ$, $Z = 4$; $R = 0.034$, 2414 beobachtete Reflexe. b) (18), M^+ ber. 390.0604, gef. 390.0594; $m/e = 392$ (18%), 390 (100, M^+), 357 (1), 313 (1), 195 (1, M^{2+}), 181 (1); $^1\text{H-NMR}$ (CS_2): $\delta = 1.5$ –1.9 (m, 8H), 2.35–2.75 (m, 8H), 5.93 (s, 2H), 6.96 (s, 4H); Raumgruppe $C2/c$, $a = 1812(1)$, $b = 913.7(5)$, $c = 2358(2)$ pm, $\beta = 100.2(1)^\circ$, $Z = 8$; $R = 0.06$; C. Krieger, J. Ippen, H. A. Staab, unveröffentlicht.
 [11] D. J. Cram, H. U. Daeniker, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2743 (1954).

[2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane^[1]

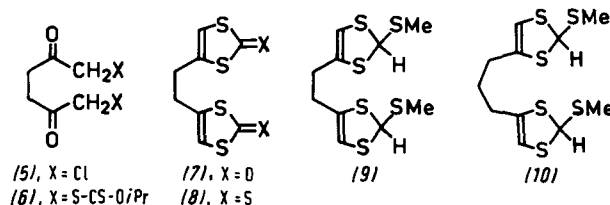
Von Joachim Ippen, Chu Tao-pen, Barbara Starker, Dieter Schweitzer und Heinz A. Staab^[*]

Um bei Charge-Transfer-Systemen, die als elektrische Halbleiter oder Leiter interessant sein könnten, durch Änderung der Molekülarchitektur das Kristallgitter systematisch zu variieren^[1], synthetisierten wir [2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane („TTF-Phane“). Bei diesen Verbindungen dürften folgende Struktur- und Stereoisomere auftreten: 1. „paracyclophan-artige“ Verbindungen mit diagonalen 4',4'- und 5,5-Verknüpfung, von denen jeweils ein achirales Stereoisomer mit angenähert parallelen TTF-„Achsen“ und ekliptischer Lage aller entsprechenden C- und S-Atome beider TTF-Gruppen [(1) bzw. (3)] zu erwarten war, sowie ein chirales Stereoisomer mit gekreuzten TTF-Achsen, das sich aus (1) bzw. (3) formal durch Rotation einer der TTF-Gruppen um die Achse durch die Verknüpfungspunkte C-4'/C-5 um 180° ableitet; 2. „metacyclophan-artige“ Verbindungen mit 4,5- und 4',5'-Verknüpfung [(2) bzw. (4)], deren TTF-Gruppen wie bei den Metacyclophanen in stufenartiger *anti*-Konformation und – weniger wahrscheinlich – mit *syn*-Anord-

nung vorliegen könnten; 3. schließlich TTF-Phane, bei denen die eine TTF-Gruppe meta-, die andere paracyclophan-artig verknüpft ist (4,5-/4',4'-Verknüpfung). Bei unserer Synthese, bei der die zentralen C=C-Doppelbindungen der TTF-Gruppen im letzten Schritt gebildet wurden^[1], könnten grundsätzlich alle genannten Isomere nebeneinander entstehen. Obwohl bisher nur ein Teil von ihnen rein dargestellt und eindeutig charakterisiert worden ist, möchten wir schon jetzt über vorläufige Ergebnisse berichten, da einige Verbindungen dieses Typs in Kombination mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) interessante Eigenschaften zeigen.



Zur Synthese der [2.2]Tetrathiafulvalenophane (1)/(2) wurde 1,6-Bisdiazo-2,5-hexandion analog^[2] in 1,6-Dichlor-2,5-hexandion (5)^[3] ($F_p = 87$ – 88°C ; 23%) umgewandelt, das mit Kalium-*O*-isopropylthiocarbonat (Aceton, 20°C , 3 h) das Bis(*O*-isopropylthiocarbonat) (6)^[3] ($F_p = 82$ – 83°C ; 84%) ergab. Durch Cyclisierung von (6) mit konz. Schwefelsäure wurde 4,4'-Ethylendi(1,3-dithiol-2-on) (7)^[3] ($F_p = 135$ – 136°C ; 87%) erhalten. Beim Kochen mit Phosphor(v)-sulfid (Xylol, 6 h, 140°C) setzte sich (7) zum Bis(thion) (8)^[3]



($F_p = 172$ – 174°C ; 80%) um. (8) wurde mit Methyljodid (Nitromethan, 2.5 h, 50°C) methyliert; das ungereinigte Produkt ließ sich mit Natriumtetrahydridborat (Tetrahydrofuran/Methanol, -78°C , Gesamtausbe. 27–40%) zum Bis(methylthio)-Derivat (9) reduzieren^[3]. Analog den Synthesen von Tetrathiafulvalenoparacyclophanen^[1] wurde mit Tetrafluoroborsäure in Acetanhydrid aus (9) das Bis(thioliumion) hergestellt, das unter Argon in Acetonitril durch Eintropfen in eine Triethylamin-Lösung in Acetonitril dimerisierend zum [2.2]Tetrathiafulvalenophan cyclisiert wurde.

Nach Abtrennen oligomerer und polymerer Reaktionsprodukte ergab die fraktionierende Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff (2)^[3] in gelben Würfeln (Zers. $> 210^\circ\text{C}$) in 10–15% Ausbeute. Daneben konnte ein Isomer [voraussichtlich (1)] angereichert, aber bisher nicht völlig rein erhalten werden. Die Massenspektren stimmen mit denen von (2) weitgehend überein^[4].

Die Struktur von (2) ist durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[4]. Das Molekül liegt in der stufenförmigen *anti*-Konformation vor. Wie bei [3]Tetrathiafulvaleno[3]paracyclophan^[1] weichen die TTF-Gruppen beträchtlich von

[*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Ippen, Chu Tao-pen, B. Starker
 Abteilung Organische Chemie,
 Dr. D. Schweitzer
 Abteilung Molekulare Physik,
 Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
 Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1