

einer planaren Anordnung ab: Die Ebenen S(1)—C(5)—C(4)—S(3) in allen fünfgliedrigen Ringen von (2) bilden mit den Ebenen durch die vier Schwefelatome und die zentrale C=C-Doppelbindung Winkel um 20°.

Die Synthese der [3.3]Tetrathiafulvalenophane (3)/(4) gelang analog (1)/(2) über die Homologen von (5)<sup>[2]</sup>, (6)<sup>[3]</sup> ( $F_p = 98\text{--}100^\circ\text{C}$ ; 74%), (7)<sup>[3]</sup> ( $63\text{--}64^\circ\text{C}$ ; 93%) und (8)<sup>[3]</sup> ( $F_p = 101\text{--}102^\circ\text{C}$ ; 52%). Methylierung des (8)-analogen Bis(dithiol-thions) mit Methyljodid in Nitromethan und anschließende Reduktion des nahezu quantitativ gebildeten Methylierungsproduktes mit Natriumtetrahydridoborat (Tetrahydrofuran/Methanol,  $-78^\circ\text{C}$ ) ergab 4,4'-Trimethylen-di(2-methylthio-1,3-dithiol) (10)<sup>[3]</sup> (gelbes Öl; 77%). Wie (9) ließ sich (10) dimerisieren cyclisieren. Zur Abtrennung von Oligomeren und Polymeren wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt bestand nach dem Abdampfen im Vakuum (9% Ausbeute) überwiegend aus einem Isomer<sup>[6]</sup>, das jedoch auf üblichen Wegen bisher nicht frei von Isomeren erhalten werden konnte.

Aus dem [3.3]Tetrathiafulvalenophan-Isomerengemisch ließen sich in Schwefelkohlenstoff/Acetonitril mit Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) (Raumtemperatur, unter Argon, Lichtausschluß) schwarze Nadeln eines Komplexes erhalten, dem nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung [3.3]Tetrathiafulvalenophan/TCNQ = 1:4 zukommt. An einem Einkristall ( $0.4 \times 0.1 \times 0.08$  mm) dieses Komplexes wurden folgende kristallographische Daten ermittelt<sup>[5]</sup>: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 780$ ,  $b = 1393$ ,  $c = 2873$  pm,  $\alpha = 92.9$ ,  $\beta = 88.9$  und  $\gamma = 91.9^\circ$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; die Strukturaufklärung gelang bisher nicht. Einkristalle dieses Komplexes

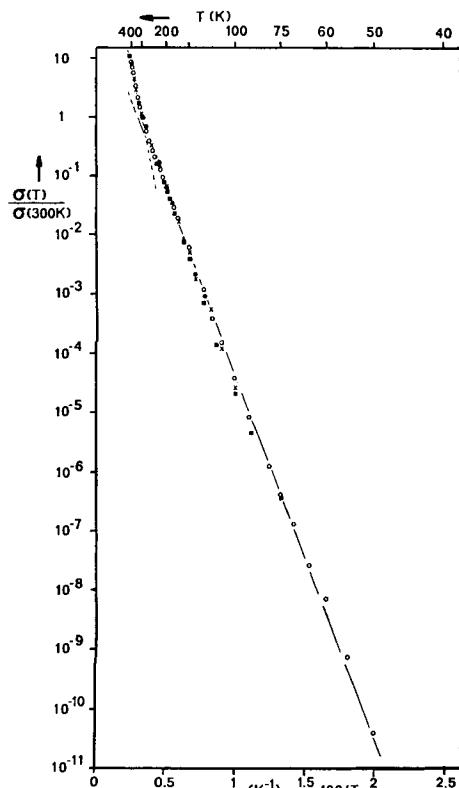


Abb. 1. Leitfähigkeiten  $\sigma(T)/\sigma(300 \text{ K})$  von vier Einkristallen des 1:4-Komplexes von [3.3]Tetrathiafulvalenophan und TCNQ in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\sigma(300 \text{ K})$  der vier Einkristalle: ■  $5 \cdot 10^{-3}$ , \*  $5.3 \cdot 10^{-3}$ ,  $\times$   $6 \cdot 10^{-3}$ , ○  $7.5 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ .

zeigten bei der Leitfähigkeitsmessung (4-Kontakt-Messung) entlang der langen Nadelachse bei 300 K Leitfähigkeiten zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $10^{-2} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$ . Die ausgezeichnete

Reproduzierbarkeit der an vier Einkristallen gemessenen Leitfähigkeiten  $\sigma$  und ihrer Temperaturabhängigkeit zeigt Abbildung 1. Zwischen 40 und 400 K variiert  $\sigma$  um mehr als 10 Zehnerpotenzen. Pulver-Preßlinge des Komplexes (Durchmesser 2.5 mm, Dicke 0.5–1.0 mm) zeigen bei Raumtemperatur mit  $\sigma = 6 \cdot 10^{-3} [\Omega \text{ cm}]^{-1}$  eine sehr ähnliche Leitfähigkeit wie die Einkristalle.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 361 b]

- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: H. A. Staab, J. Ippen, T. Chu, C. Krieger, B. Starker, Angew. Chem. 92, 49 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Heft 1 (1980).
- [2] E. Fahr, Justus Liebigs Ann. Chem. 638, 1 (1960).
- [3] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.
- [4]  $M^+$  ber. 459.8705, gef. 459.8708;  $m/e = 462$  (35,  $(M+2)^+$ ), 460 (100,  $M^+$ ), 230 (20,  $M^2^+$ ); vgl. (2): 462 (36,  $(M+2)^+$ ), 460 (100,  $M^+$ ), 230 (19,  $M^2^+$ ).
- [2], Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1001.3(2)$ ,  $b = 973.1(2)$ ,  $c = 1118.5(2)$  pm,  $\beta = 121.00(3)$ ,  $Z = 2$ , 1383 beobachtete Reflexe,  $R = 0.043$  [5].
- [5] C. Krieger, unveröffentlicht.
- [6]  $m/e = 490$  (36,  $(M+2)^+$ ), 488 (100,  $M^+$ ), 244 (16,  $M^2^+$ );  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CS}_2$ ):  $\delta = 5.88$  (s, 4H), 2.25–2.80 (m, 12H).

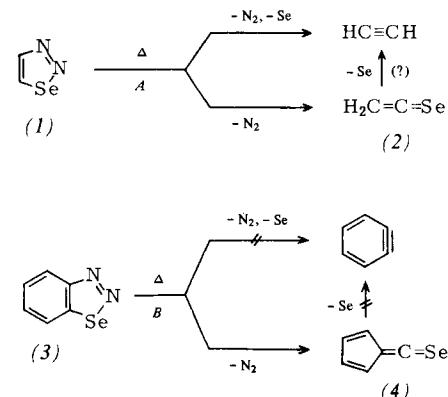
## 6-Fulvenselon<sup>[\*\*]</sup>

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig<sup>[\*]</sup>

Professor Hans Kuhn zum 60. Geburtstag gewidmet

Cycloalkeno-1,2,3-selenadiazole zerfallen thermisch in Cycloalkine<sup>[1]</sup>. 1,2,3-Selenadiazol (1)<sup>[2]</sup> lässt sich photochemisch<sup>[3]</sup> (in Matrix) und thermisch<sup>[4]</sup> (in der Gasphase) in das reaktive Selenoketen (2) umwandeln. Durch temperaturabhängige Photoelektronenspektroskopie und Vakuumblitzthermolyse (VTPES<sup>[5a]</sup> bzw. FVT<sup>[5b]</sup>) konnten wir aus 1,2,3-Benzoselenadiazol (3)<sup>[6]</sup> in der Gasphase erstmals das hochreaktive 6-Fulvenselon (4) erzeugen.

Die Zerfallsreaktionen A und B laufen im Reaktor des Spektrometers bei ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar zwischen ca.  $450^\circ\text{C}$  (Reaktionsbeginn) und ca.  $700^\circ\text{C}$  (vollständige Reaktion) ab.



Acetylen wird bei Reaktion A im untersuchten Temperaturbereich stets neben (2) gebildet und entsteht bei  $800^\circ\text{C}$  ausschließlich. Dehydrobenzol wird bei Reaktion B selbst bei  $800^\circ\text{C}$  nicht beobachtet. Durch diese Experimente kann nicht entschieden werden, ob Acetylen durch direkte Fragmentierung von (1) oder über (2) oder auf beiden Wegen nebeneinander entsteht. Abbildung 1 zeigt die PE-Spektren der

[\*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz  
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[\*\*] 85. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 84. Mitteilung: J. Kreile, A. Schweig, Chem. Phys. Lett., im Druck.

Reaktanden (1) und (3) sowie der Produkte (2) und Acetylen bzw. (4).

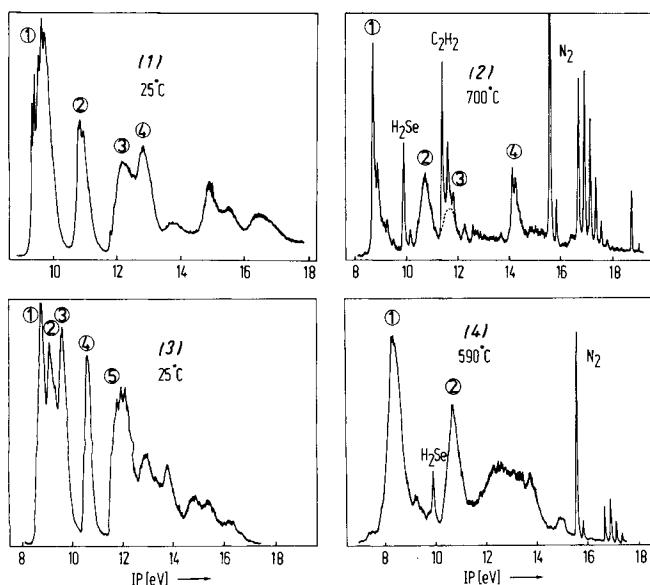


Abb. 1. HeI-Photoelektronenspektren von 1,2,3-Selenadiazol (1), Selenoketen (2) (Bande ③ ist von der  $2\pi_u$ -Bande des Acetylen überlagert), 1,2,3-Benzosele-nadiazol (3) und 6-Fulvenselon (4).

Die PE-Spektren von (1) bis (4) sind den Spektren der entsprechenden Schwefelverbindungen (1,2,3-Thiadiazol<sup>[7a]</sup>, Thioketen<sup>[7b]</sup>, 1,2,3-Benzothiadiazol<sup>[7c]</sup> bzw. 6-Fulventhion<sup>[7d]</sup>) sehr ähnlich. Hierauf sowie auf Vergleich der HeI- und HeII-Spektren<sup>[8]</sup> beruhen die Identitätsnachweise von (2) und (4) und die folgenden Bandenzuordnungen (Bandenlage in eV): (1) ① 9.69  $^2A''(\pi)$ ,  $^2A'(\sigma_N)$ , ② 10.88  $^2A''(\pi)$ , ③ 12.25  $^2A'(\sigma)$ , ④ 12.88  $^2A'(\sigma)$ ; (2) ① 8.72 ( $1300\text{ cm}^{-1}$ )  $^2B_1(\pi)$ , ② 10.75  $^2B_2(\pi)$ , ③ ca. 11.6  $^2B_1(\pi)$ , ④ 14.15 ( $950\text{ cm}^{-1}$ )  $^2A_1(\sigma)$ ; (3) ① 8.83  $^2A''(\pi)$ , ② 9.16  $^2A'(\sigma_N)$ , ③ 9.65  $^2A''(\pi)$ , ④ 10.66  $^2A''(\pi)$ , ⑤ 11.99  $^2A'(\sigma)$  und (4) ① 8.34  $^2B_1(\pi)$ ,  $^2A_2(\pi)$ , ② 10.76  $^2B_2(\pi)$ . Ein weiterer Hinweis auf die Identität von (4) kann Abbildung 2 entnommen werden.

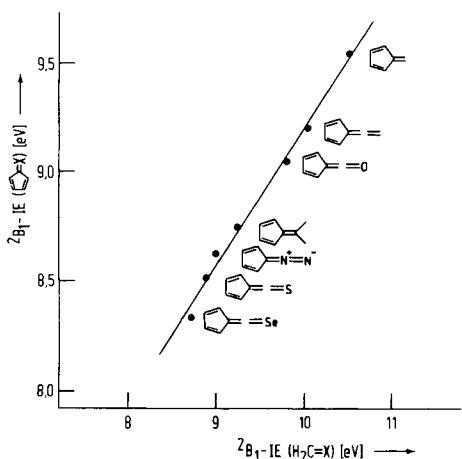


Abb. 2.  $^2B_1$ -Ionisierungsenergien (IE) fulvenartiger Moleküle als Funktion der  $^2B_1$ -Ionisierungsenergie der zugehörigen  $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ -Systeme [Ausgleichsgerade: IE (Fulven-Analogon) =  $2.93 \pm 0.25$  eV +  $0.63 \pm 0.03$  IE ( $\text{H}_2\text{C}=\text{X}$ )]; zugrundeliegendes LCMO-Modell vgl. E. Heilbronner, H.-D. Martin, Chem. Ber. 106, 3376 (1973)]. Die nach dieser Beziehung erwartete und die gemessene Ionisierungsenergie von (4) stimmen gut überein.

6-Fulvenselon (4) kann kurzzeitig als roter Belag auf dem Kühlfinger ( $-196^\circ\text{C}$ ) einer FVT-Apparatur ( $600^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-3}$  mbar) beobachtet werden. Beim Aufwachsen einer

dickeren Schicht reagiert (4) spontan (explosionsartig) zu einem braunen Polymer. Unter Bedingungen, die das Abfangen von (2) mit Dimethylamin ermöglichen<sup>[4]</sup>, konnte kein identifizierbares Abfangprodukt von (4) erhalten werden<sup>[9]</sup>.

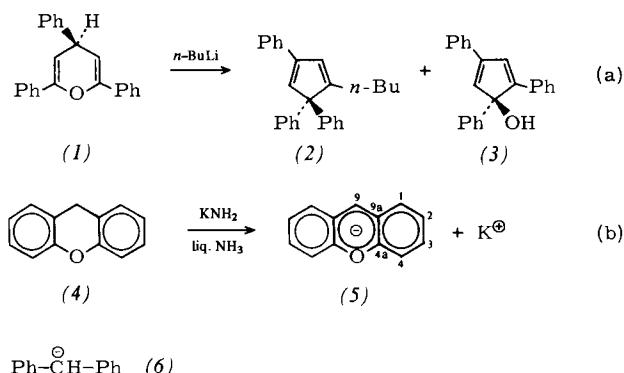
Eingegangen am 20. August 1979 [Z 365]

- [1] H. Meier, E. Voigt, Tetrahedron 28, 187 (1972).
- [2] I. Lalezari, A. Shafiee, M. Yalpani, J. Org. Chem. 36, 2836 (1971).
- [3] J. Laureni, A. Krantz, R. A. Hajdu, J. Am. Chem. Soc. 98, 7872 (1976).
- [4] A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak, H. Svanholm, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 99.
- [5] a) V. Eck, C. Müller, R. Schulz, A. Schweig, H. Vermeer, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 17, 67 (1979), zit. Lit.; b) G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [6] S. Keimatsu, I. Satoda, J. Pharm. Soc. Jpn. (Yakugaku Zasshi) 55, 233 (1935).
- [7] a) M. H. Palmer, R. H. Findlay, J. Neil, A. Ridyard, A. Barrie, P. Swift, J. Mol. Struct. 39, 189 (1977); b) P. Rosmus, B. Solouki, H. Bock, Chem. Phys. 22, 453 (1977); c) R. A. W. Johnstone, F. A. Mellon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 1973, 1155; M. H. Palmer, S. M. F. Kennedy, J. Mol. Struct. 43, 203 (1978); d) R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1979, 59.
- [8] P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, Angew. Chem. 85, 358 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 308 (1973).
- [9] Auch das Abfangprodukt von 6-Fulventhion mit Dimethylamin hat sich nicht in reiner Form isolieren lassen: G. Seybold, Ch. Heibl, Chem. Ber. 110, 1225 (1977).

## Erzeugung und direkte Beobachtung des Xanthenid-Ions; ein stabiles $4n\pi$ -System<sup>[\*\*]</sup>

Von A. G. Anastassiou und H. S. Kasmai<sup>[†]</sup>

Ein wichtiges, aber noch weitgehend unerreichtes Ziel ist die direkte Beobachtung und mögliche Klassifizierung potentiell delokalisierbarer  $\pi$ -Systeme in Molekülen, die sowohl ein Carbanionenzentrum als auch ein oder mehrere Heteroatome mit einsamen Elektronenpaaren enthalten. Mehrere Versuche zur Erzeugung sechsgliedriger Ringe, die formal  $4n\pi$ -Elektronen aufweisen, führten bis jetzt nur zu schnellen Umlagerungen unter Ringverengung<sup>[11]</sup> [typisches Beispiel siehe Reaktion (a)]. Diese Umlagerungen wurden für Anzeichen einer *antiaromatischen* Destabilisierung gehalten, die durch Delokalisierung *aller* geeignet angeordneten einsamen Elektronenpaare (an Kohlenstoff- und Heteroatomen) zustandekommt<sup>[11]</sup>.



Da Antiaromatizität eines Moleküls sich am zuverlässigsten an dessen paratropem Charakter erkennen lässt, entschlossen wir uns, das Carbanion von Xanthen (4)<sup>[2]</sup> zu er-

[†] Prof. Dr. A. G. Anastassiou

Department of Chemistry, Syracuse University  
Syracuse, New York 13210 (USA)

Prof. Dr. H. S. Kasmai  
Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz (Iran)

[\*\*] Die Arbeit in Syracuse wurde von der National Science Foundation, die Arbeit in Shiraz vom Iranischen Erziehungministerium unterstützt.