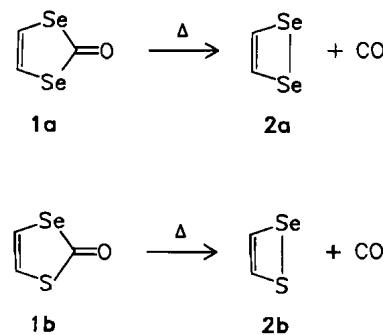


- [1] a) D. J. Williams: *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. No. 233, Washington, DC, USA 1983; b) D. J. Williams, *Angew. Chem.* 96 (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 690.
- [2] a) A. Dulcic, C. Flytzanis, *Opt. Commun.* 25 (1978) 402; b) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, C. M. Montgomery, *Electron. Lett.* 21 (1985) 169; c) I. R. Girling, P. V. Kolinsky, N. A. Cade, J. D. Earls, I. R. Peterson, *Opt. Commun.* 55 (1985) 289.
- [3] a) G. R. Meredith in [1a], S. 27; b) I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky, J. D. Earls, G. H. Cross, I. R. Peterson, *Thin Solid Films* 132 (1986) 101.
- [4] R. J. Twieg, K. Jain in [1a], S. 57.
- [5] H. Görner, A. Foytik, J. Wroblewski, L. J. Currell, *Z. Naturforsch. A* 40 (1985) 525.
- [6] U. Steiner, M. H. Abdel-Kader, P. Fischer, H. E. A. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3190.
- [7] H. Görner, H. Gruen, *J. Photochem.* 28 (1985) 329.
- [8] A. P. Phillips, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 302.
- [9] N. Ikeda, N. Mataga, U. Steiner, M. H. Abdel-Kader, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 66.
- [10] a) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, D. W. Heseltine, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5350; b) A. Botrel, A. leBeuze, P. Jacques, H. Strub, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 80 (1984) 1235; c) P. Tavan, K. Schulzen, *Chem. Phys. Lett.* 110 (1984) 191.
- [11] a) C. Varma, E. Groenen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 91 (1972) 296; b) F. J. Kamps, *Thesis*, Stanford University 1974.
- [12] J. E. Kuder, D. Wychick, *Chem. Phys. Lett.* 24 (1974) 69.

1,2-Diselenet und 1,2-Thiaselenet**

Von Frank Diehl und Armin Schweig*

Unsere Kenntnisse über Struktur und Eigenschaften der valenzisomeren 1,2-Dithiete und Dithione sind recht abgerundet^[1]; dagegen ist von den Selen-Analoga, außer einem Darstellungsweg für 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-diselenet^[2], nichts bekannt geworden. Gemischte Schwefel-Selen-Analoga waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über die ersten Synthesen von 1,2-Diselenet **2a** sowie 1,2-Thiaselenet **2b**. Die Verbindungen entstehen durch Gasphasenpyrolyse von 1,3-Diselenol-2-on **1a** bzw. 1,3-Thiaselenol-2-on **1b**. Diese Pyrolysereaktion ist für die Darstellung weiterer substituierter 1,2-Diselenete und 1,2-Thiaselenete geeignet. Dies wird erstmals die Möglichkeit bieten, die bisher unbekannten chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Systeme (z. B. Valenzisomerie, 6π-Aromatizität, Photochemie und elektrische Leitfähigkeit) systematisch zu untersuchen.



Die Edukte^[3,4] wurden nach Literaturvorschriften^[5,6] (**1b**) bzw. modifizierten Vorschriften (**1a**) erhalten. Die Py-

rolysen wurden in thermischen Reaktoren^[7] durchgeführt, die möglichst nahe am Ionisierungsbereich eines UV-Photoelektronenspektrometers oder möglichst nahe am Kondensationsbereich eines Tieftemperaturkryostaten installiert waren. Zur Optimierung der Reaktionen bezüglich der Produkte **2a** und **2b** dienten Photoelektronen- oder IR-Spektren (in Argon-Matrix). Werden die optimalen Temperaturen unterschritten, so geben sich in den Spektren zunehmende Mengen der Edukte zu erkennen, werden sie überschritten, dann gewinnt die Weiterzersetzung von **2a** und **2b** an Bedeutung, was leicht an der zunehmenden Intensität der Acetylenbanden in den Spektren verfolgt werden kann. Bei den optimalen Temperaturen verbleiben in den Gasmischungen noch ca. 10% Edukt. Im Fall der Photoelektronenspektren wurden die Produktspektren deshalb durch Subtraktion der Edukspektren (aufgenommen unter gleichen Bedingungen) bereinigt.

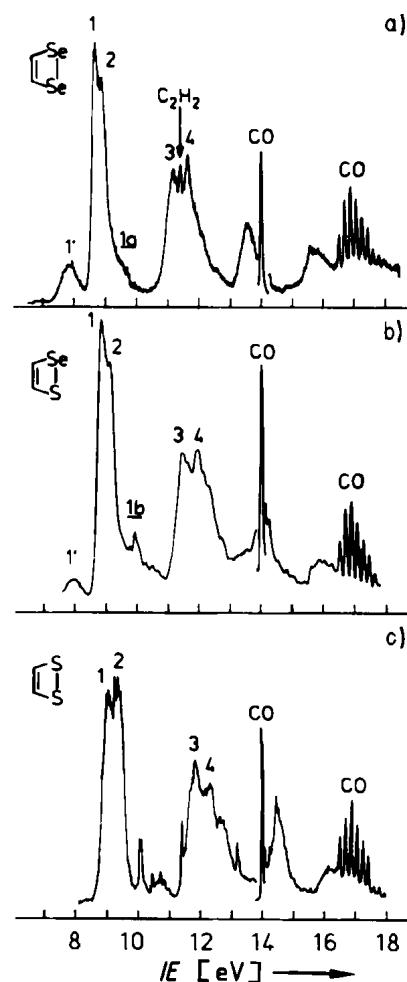


Abb. 1. He(I)-Photoelektronenspektrum (IE/eV) von a) 1,2-Diselenet **2a**: (1) 8.71, (2) 8.82, (3) 11.18, (4) 11.64, (1') 7.96 (vermutlich Se_2 [11]); b) 1,2-Thiaselenet **2b**: (1) 8.87, (2) 9.13, (3) 11.46, (4) 11.97, (1') 8.04 (vermutlich Se_2 [11]); c) 1,2-Dithiet [1]: (1) 9.05, $^2B_1(\pi)$; (2) 9.36, $^2A_2(\pi)$; (3) 11.83, $^2B_2(\sigma)$; (4) 12.31, $^2A_1(\sigma)$.

Die so erhaltenen Photoelektronenspektren sind in Abbildung 1 zusammen mit dem bekannten Photoelektronenspektrum von 1,2-Dithiet dargestellt^[1]. Es zeigt sich, daß die Spektren der beiden neuen Verbindungen **2a** und **2b** dem Spektrum des 1,2-Dithiets sehr ähnlich sind. Nach den bisherigen Erfahrungen trifft dies weitgehend für analoge Schwefel- und Selen-Heterocyclen zu^[8] (wegen der geringen Elektronegativitätsunterschiede der beiden Ele-

* Prof. Dr. A. Schweig, F. Diehl
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

** Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 110. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 109. Mitteilung: A. Heidenreich, N. Müntzel, A. Schweig, *Z. Naturforsch. A* 41 (1986) 1415

mente), so daß der photoelektronenspektroskopische Befund zugleich ein eindeutiger Strukturbeweis ist.

Diese Ergebnisse werden durch Tieftemperatur-IR-Spektren in Argon-Matrix bestätigt. **2a** und **2b** zeigen eine intensive Absorption bei 734 cm^{-1} ($\text{CH}-\delta_{\text{oop}}$ -Schwingung) bei praktisch der gleichen Wellenzahl, nämlich 735 cm^{-1} , wie 1,2-Dithiet^[1]. Dies ist in Einklang mit der Regel, daß bei Ersatz von Schwefel durch Selen in analogen Verbindungen die Lage von IR-Absorptionsbanden, an denen die Heteroatome nicht beteiligt sind, nahezu unverändert bleibt^[9].

Das thermische Verhalten von **1a** und **1b** hat Parallelen in der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung dieser Verbindungen. Hauptfragmentierungsprodukte (MS, 70 eV) sind: Se^{\pm} [m/z 160 (90%)], **2a**⁺ oder offene Form [m/z 186 (100%)] bzw. SeS^+ [m/z 112 (50%)], **2b**⁺ oder offene Form [m/z 138 (100%)]^[10].

Eingegangen am 4. November 1986,
ergänzte Fassung am 12. Januar 1987 [Z 1978]

- [1] R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke, J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4519.
- [2] A. Davison, E. T. Shawl, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1820.
- [3] He(I)-Photoelektronenspektren (IE/eV): **1a**: (1) 8.64, (2) 9.64, (3) 9.86, (4) 11.69; **1b**: (1) 8.83, (2) 9.89, (3) 10.25, (4) 11.90. Beide Spektren sind dem bekannten Spektrum von 1,3-Dithiol-2-on sehr ähnlich [1].
- [4] H. Poleschner, R. Radeglia, H. Meyer, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 480.
- [5] M. V. Lakshminathan, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2632.
- [6] H. Poleschner, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **324** (1982) 691.
- [7] In Verbindung mit dem Photoelektronenspektrometer: Edelstahlrohr 200×4 mm, Druck ca. 10^{-2} mbar, optimale Temperaturen: 410°C (**1a**) und 600°C (**1b**); in Verbindung mit dem Tieftemperatkryostaten: Quarzrohr 50×4 mm, Druck 10^{-3} mbar, optimale Temperaturen: 530°C (**1a**) und 750°C (**1b**).
- [8] Vgl. z. B.: W. Schäfer, A. Schweig, S. Gronowitz, A. Taticchi, F. Fringuelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 541; A. Schweig, N. Thon, E. M. Engler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **12** (1977) 335; J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, M. Kobayashi, E. M. Engler, P. Shu, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2855.
- [9] Vgl. D. L. Klayman, W. H. H. Günther: *Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and Biology*, Wiley-Interscience, New York 1973, S. 835f.
- [10] Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg aufgenommen.
- [11] D. G. Streets, J. Berkowitz, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 269.

s-Tetrazin als Ligand für monomere und für verbrückte makrocyclische Metallkomplexe**

Von Uwe Keppeler, Sonja Deger, Armin Lange und Michael Hanack*

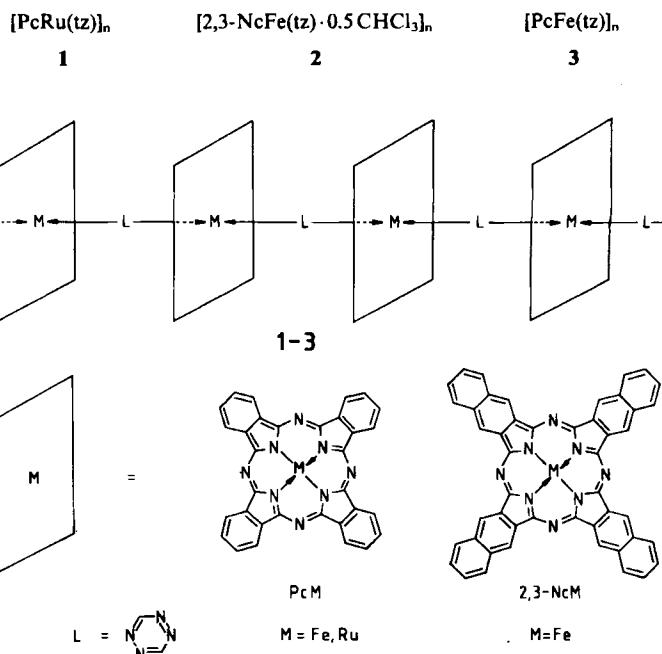
Professor Ernst Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Makrocyclische Übergangsmetallverbindungen lassen sich durch zweizähnige Brückenliganden zu axial verbrückten Komplexen verknüpfen (Schema 1). Solche polymeren Komplexe haben wir vor allem im Hinblick auf ihr Leitfähigkeitsverhalten dargestellt und untersucht^[1].

Phthalocyanin (Pc), Tetrabenzoporphyrin und nach verbesselter Synthese auch 2,3-Naphthalocyanin (2,3-Nc) wurden als Makrocyclen mit Übergangsmetallen wie Fe, Co, Rh und anderen Metallen im Zentrum verwendet. Als

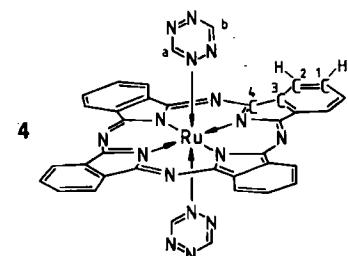
verknüpfende, zweizähnige Liganden benutzten wir neutrale Liganden wie Pyrazin (pyz), Diisocyanbenzol und substituierte Diisocyanbenzole, aber auch anionische Liganden wie Cyanid oder Thiocyanat^[1]. Selbst mit dem instabilen s-Tetrazin (tz) gelang es, eine stabile Koordinationsverbindung $[\text{PcFe}(\text{tz})]_n$, **3** darzustellen^[2].

Wir berichten nun über neue, durch s-Tetrazin verbrückte Verbindungen mit Phthalocyaninoruthenium(II) (PcRu) und 2,3-Naphthalocyaninatoisen(II) (2,3-NcFe) als Metallmakrocyclen und vergleichen die Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** mit denen von **3** (Schema 1).



Schema 1. Aufbau der überbrückten Verbindungen 1-3.

1 und **2** werden durch Reaktion der Metallmakrocyclen **PcRu** bzw. **2,3-NcFe** in heterogener Phase mit **s-Tetrazin**^[3] in geringem Überschuß bei 70°C bzw. 50°C in CHCl_3 in 1 bis 2 d erhalten. **2** schließt CHCl_3 ein. Bei der Umsetzung von **s-Tetrazin** mit **PcRu** bildet sich zunächst ein Gemisch aus dem in CHCl_3 löslichen Monomer **4**, löslichen Oligomeren und unlöslichem **1**, das durch Extraktion der löslichen Anteile mit CHCl_3 gereinigt wird. **1** und **2** sind violette bzw. grüne, mikrokristalline, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Pulver (Ausbeute: **1**: 43%; **2**: 70–80%).



Als monomerer, bisaxial koordinierter Komplex in reiner Form ließ sich nur **4** erhalten, und zwar durch Reaktion von **PcRu** mit **s-Tetrazin** (Molverhältnis 1:6) in CHCl_3 bei 70°C . Um dabei nicht umgesetztes **PcRu** abzutrennen, wird nach 1 h die tiefblaue Lösung abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **4** fällt dabei als violettes, mikrokristallines Pulver an. Es enthält noch unterschiedliche Mengen an unkordiniertem **s-Tetrazin**, das

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. U. Keppeler, Dr. S. Deger,
Dipl.-Chem. A. Lange
Institut für Organische Chemie,
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt 39 – Neue Materialien) gefördert.