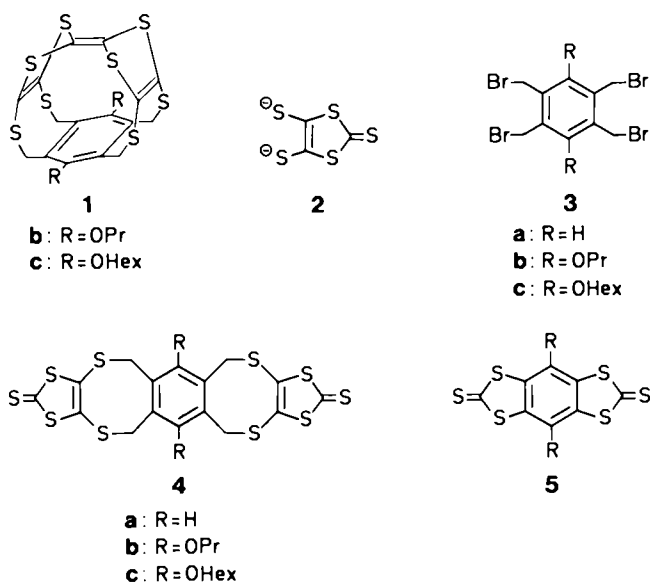


Ein Donorkäfig mit verbogener Tetrathiafulvalen-Einheit**

Von Jörg Röhrich, Peter Wolf, Volker Enkelmann und Klaus Müllen*

Tetrathiafulvalen (TTF) kann mit geeigneten Akzeptoren kristalline Ladungsübertragungs(CT)-Komplexe hoher elektrischer Leitfähigkeit bilden^[1-3]. Elektronisch besonders attraktiv sind Derivate mit zwei oder mehreren phanartig^[4] oder kettenförmig^[5-8] verknüpften TTF-Einheiten. Wir suchten einen Weg zu oligomeren TTF-Systemen, der alternativ ketten- und käfigförmige Moleküle zu liefern vermag und die Einführung löslichkeitsverbessernder Substituenten ermöglicht. Die einfach zugänglichen Titelverbindungen **1b**, **c** enthalten einen gespannten Donorkäfig mit einer ungewöhnlich verbogenen TTF-Einheit.



Umsetzung des 1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolats **2** (als Tetraethylammoniumsalz des Zinkats)^[9] mit dem als tetrafunktionelles Elektrophil wirkenden Tetrabromdureol **3a** in Tetrahydrofuran (THF) liefert in 65% Ausbeute das Dithion **4a**. Diese Verbindung ist als potentieller Polyfulvalenvorläufer dem von uns kürzlich beschriebenen Dithion **5** an die Seite zu stellen^[10,11], jedoch ist **4a** für weitere Umsetzungen wegen seiner geringen Löslichkeit ungeeignet. Ausgehend von Durochinon^[12] synthetisierten wir deshalb die Dialkoxy-tetrabromide **3b** und **3c**^[13], die mit **2** die deutlich besser löslichen Dithione **4b** bzw. **4c** ergeben^[13].

Bei der intramolekularen Kupplung von **4b** bzw. **4c** in siedendem Xylol in Gegenwart von Triethylphosphit bilden sich die Makrocyclen **1b** bzw. **1c**, die eine TTF-Einheit enthalten. Es gibt keinen Hinweis auf lineare Oligomere; die Bildung von **1** erfordert keine hohe Verdünnung. Charakteristisch in den NMR-Spektren von **1b**, **c**

sind die Resonanzen von nur vier sp^2 -hybridisierten C-Atomen und die Absorption eines AB-Spinsystems, das auf die Achtring-Methylenprotonen zurückgeht^[13].

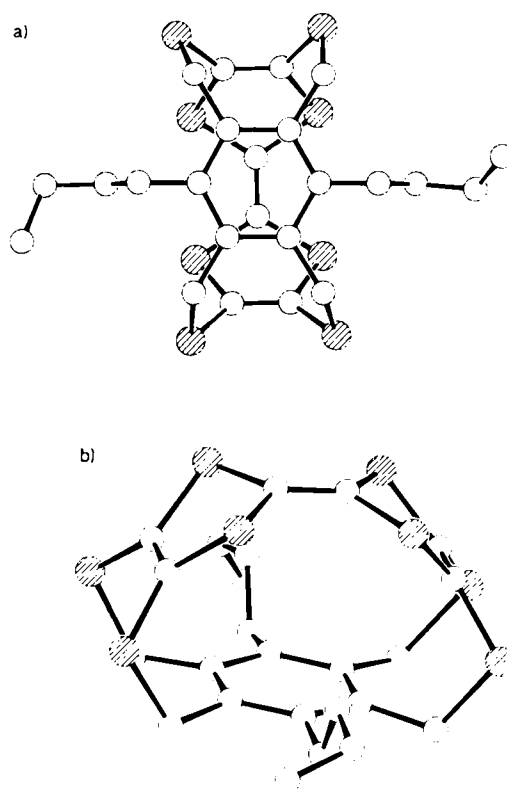


Abb. 1. Struktur von **1b** im Kristall [14, 15]. a) Projektion auf die Ebene des Benzolrings, b) Seitenansicht des Moleküls.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von **1b** ist in Abbildung 1 dargestellt^[14,15]. Wie die Aufsicht auf die Ebene des Benzolrings zeigt, hat das Grundgerüst annähernd die ideale Symmetrie $mm2$ (C_{2v}); d. h. die fulvalenische Doppelbindung befindet sich zentral über dem Benzolring mit einem transanularen Abstand von 391 pm. Die hohe Ringspannung bewirkt, daß das TTF-Gerüst erheblich von der Planarität abweicht.

Die durch die Schwefelatome und die äußeren Doppelbindungen definierten Ebenen sind um 49.5° und 47.6° gegen die zentrale Doppelbindung geneigt. Innerhalb der Genauigkeit der Strukturanalyse (0.6 pm) ist der Benzolring planar, jedoch sind im Gegensatz zu normalen Cyclophanstrukturen die Bindungen zu den Brückenkopfatomern nach außen, d. h. vom TTF-System weg gebogen. Der Abstand dieser Atome von der Ebene des Benzolrings beträgt 1–2 pm.

In **1** ist eine TTF-Einheit enthalten, die über vier $-S-CH_2-$ -Gruppen mit einem Benzolring verknüpft ist. Diese Verbindung läßt sich mit dem als gutem Donor bekannten Bis(ethylendithio)-TTF vergleichen^[16]. Als lineare Modellverbindung für **1** kann **6a** dienen^[17], dessen geringe Löslichkeit jedoch eine spektroskopische Charakterisierung beeinträchtigt. Aus 4-Brom-3,6-dibutoxy-*o*-xylylen-dibromid und dem Dithiolat **2** synthetisierten wir daher das Thion **7**, dessen Kupplung in Gegenwart von Triethylphosphit das spektroskopisch vollständig beschreibbare Fulvalen **6b** als *cis/trans*-Gemisch liefert^[13].

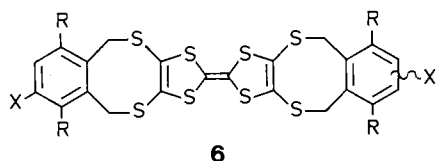
Der Vergleich zwischen **1b**, **c** und **6b** fördert markante Unterschiede der physikalischen Eigenschaften zutage:

- die ^{13}C -Resonanz der fulvalenischen Zentren in der Käfigverbindung **1c** ($\delta = 134.5$) erfährt eine deutliche Tief-

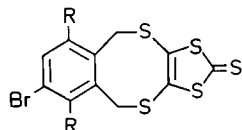
[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. J. Röhrich, Dipl.-Chem. P. Wolf
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1
Dr. V. Enkelmann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, D-6500 Mainz 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

feldverschiebung gegenüber der im „linearen“ **6b** ($\delta = 112.0$);



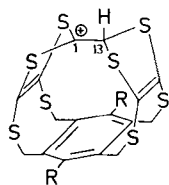
6
a: R = H; X = H
b: R = OBU; X = Br



7, R = OBU

- die elektrochemische Oxidation von **6b** unter cyclovoltammetrischer Kontrolle (Dichlormethan, Tetraethylammoniumperchlorat, SCE) zeigt zwei reversible Ein-Elektronenübergänge bei 0.52 V und 0.96 V. Unter den gleichen Bedingungen wird aus **1b** ein Elektron bei 1.09 V irreversibel entfernt; das Folgeprodukt läßt sich reversibel oxidieren ($E_{1/2} = 0.55$ V);
- die längstwellige Bande im Absorptionsspektrum von **6b** ($\lambda = 303$ nm) ist gegenüber der von **1b** ($\lambda = 311$ nm) hypsochrom verschoben, jedoch ist die Bande in der cyclischen Verbindung **1b** weit weniger intensiv [**6b**: $\epsilon = 22730$ L mol⁻¹ cm⁻¹, **1b**: $\epsilon = 8600$ L mol⁻¹ cm⁻¹].

Um die Konsequenzen der ungewöhnlichen Struktur von **1b**, c auf die Reaktivität zu ermitteln, behandelten wir **1b** unter ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Kontrolle mit gasförmigem Chlorwasserstoff. Dabei wird die fulvalenische Doppelbindung unter Farbumschlag von gelb nach rot protoniert. Das gebildete Kation **8** ist bei 0°C stabil und zeigt einen dynamischen Effekt, der von einer Wanderung des angelagerten Protons zum Nachbar-C-Atom herührt [$\delta(^{13}\text{C}) = 220.8$ (C-1), 60.0 (C-13); $\delta(^1\text{H}) = 4.45$ und 4.54 (zwei AB-Systeme für die SCH₂-Protonen)].



8, R = OPr

Nachdem kürzlich über eine säurekatalysierte *cis/trans*-Isomerisierung unsymmetrisch substituierter TTF-Verbindungen berichtet wurde^[18], ist dies ein Beispiel für den spektroskopischen Nachweis eines protonierten Intermediats. Die Protonierung ist reversibel; Neutralisation einer vier Tage alten Lösung von **8** in Chloroform mit gasförmigem Ammoniak liefert quantitativ den intakten Cyclus **1b** zurück.

Die Rotfärbung bei der Protonierung von **1** tritt auch mit anderen Acceptoren wie Kupfer(II)-triflat, Dichlordicyan-*p*-benzochinon oder Iod auf. Die ¹H-NMR- und FAB-MS-Spektren des Kupferkomplexes beweisen die intakte Konstitution von **1**; im Absorptionsspektrum ist eine charakteristische langwellige Bande bei $\lambda = 533$ nm zu erkennen. Diese Bande kann ebenfalls für eine Lösung von **8** in Dichlormethan beobachtet werden und entspricht mög-

licherweise einem intramolekularen CT-Übergang vom elektronenreichen Benzolsystem zum Dithiolyliumfragment; sie tritt bei der Protonierung des linearen Analogons **6b** nicht auf.

Die beschriebene Synthese von **1** bietet zusätzlich die Möglichkeit, durch Verwendung anderer tetrafunktioneller Elektrophile als Tetrabromdurol die Größe des Molekülkäfigs zu verändern.

Eingegangen am 11. Juli 1988 [Z 2855]

- [1] F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227, zit. Lit.
- [2] L. Alcácer (Hrsg.): *The Physics and Chemistry of Low Dimensional Solids*. Reidel, Dordrecht 1980.
- [3] W. E. Hatfield (Hrsg.): *Molecular Metals*, Plenum, New York 1979.
- [4] J. Ippen, C. Tao-pen, B. Starker, D. Schweitzer, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **92** (1980) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 67.
- [5] R. R. Schumaker, E. M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5519.
- [6] M. L. Kaplan, R. C. Haddon, F. Wudl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 388.
- [7] V. Y. Lee, R. R. Schumaker, *Abstracts, ACS/CSJ Chemical Congress*, Honolulu, Hawaii, April 1979, Orgu 424.
- [8] E. Nishikawa, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.* **12** (1986) 2131.
- [9] G. Steinmecke, H. J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus Sulfur* **7** (1979) 49.
- [10] P. Wolf, K. Müllen, M. Przybylski, *Chimia* **40** (1986) 200.
- [11] P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **100** (1988) 290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 288.
- [12] A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 728; F. von Werder, T. Moll, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **254** (1938) 39.
- [13] Alle neuen Verbindungen weisen korrekte Elementaranalysen auf. – **1c**: 38% (nach Filtration über Kieselgel und Umkristallisation aus Essigester): gelbe Nadeln, Fp = 205°C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.53$ (t, OCH₂), 4.35 und 4.22 (AB-System, SCH₂), 1.91 (OCH₂CH₂), 1.62–1.30 (m, CH₂), 0.92 (t, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 152.8$, 136.6, 134.5, 130.8, 75.3, 31.8, 31.7, 30.5, 25.6, 22.7, 14.1. – **3b**: 78% (aus 1,4-Dihexyloxy-2,3,5,6-tetramethylbenzol): Fp = 89°C; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.75$ (s, CH₂Br), 4.12 (t, OCH₂), 1.25–2.00 (m, CH₂), 0.92 (t, CH₃). – **4b**: 58% (nach Kristallisation aus Xylol, orange Mikrokristalle): Fp = 238°C; ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.60$ (t, OCH₂), 4.35 (s, SCH₂), 1.20–2.00 (m, CH₂), 0.92 (t, CH₃). – **6a**: gelbes Pulver, Fp = 116°C; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.01$ (s, H_{arom}), 4.39 und 4.38 (s, SCH₂), 3.94 und 3.92 (t, OCH₂), 1.94–1.26 (m, CH₂), 1.00 und 0.98 (t, CH₃). – **6b**: rosa Feststoff, Fp = 206°C (Zers.); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.99$ (s, H_{arom}), 4.29 und 4.26 (s, SCH₂), 3.95 und 3.93 (t, OCH₂), 1.94–1.66 (m, CH₂), 1.66–1.40 (m, CH₂), 1.00 und 0.97 (t, CH₃); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 153.0$, 147.9, 133.2, 131.1, 128.1, 124.5, 117.0, 116.4, 112.0, 74.9, 68.9, 32.4–31.3, 19.3, 19.2, 14.0, 13.8.
- [14] Kristallographische Daten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, CuK α -Strahlung, $\lambda = 1.5405$ Å, Graphit-Monochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, $a = 11.3921(10)$, $b = 14.666(11)$, $c = 17.746(2)$ Å, $\beta = 71.537(8)^\circ$; $\rho_{\text{ber}} = 1.64$ g cm⁻³, Z = 4, T = 140 K, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 87.1$ cm⁻¹. 4546 Reflexe, davon 2841 beobachtet [$I > 3\sigma(I)$]. Empirische Absorptionskorrektur; anisotrope Temperaturfaktoren für Cl [15], S, O und C mit Ausnahme der endständigen C-Atome der Seitengruppe, die wie die H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert wurden. R = 0.051, R_w = 0.053, w = 1, für 455 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53228, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] Alle Bindungslängen und -winkel sind normal mit Ausnahme der Bindungen zu den endständigen C-Atomen des Propylrestes. Dies beruht auf einer Fehlordnung, die mit hohen Temperaturfaktoren und einer größeren Unsicherheit der Koordinaten verbunden ist. Es werden für die terminalen CH₃-Gruppen jeweils zwei Positionen gefunden, die in der Verfeinerung mit einem Populationsparameter von 50% berücksichtigt wurden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abb. 1 jeweils nur eine der beiden Orientierungen gezeigt. In jedem Fall weicht die Konformation der Seitenketten erheblich von einer all-*trans*-Konformation ab. Nach Umkristallisation aus Chloroform enthalten die Kristalle von **1b** pro Käfigmolekül ein Molekül CHCl₃, das sie bei Raumtemperatur langsam verlieren. Die Strukturanalyse wurde deshalb bei 140 K durchgeführt.
- [16] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 270.
- [17] L. M. Gol'denberg, R. N. Lyubovskaya, *Khim. Geterotsykl. Soedin.* **6** (1986) 855.
- [18] A. Souizi, A. Robert, P. Batail, L. Ouahab, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 1610.