

Abb. 4. Experimentelle statische Elektronen-Differenzdichte von 1,2,3-Triazin [11]. $\Delta\rho$ -Werte der Konturlinien: — $n \times 0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, - - - $-n \times 0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. a) „Übliche“ Differenzdichte bezogen auf sphärisch gemittelte C- und N-Atomdichten. b) „Chemische“ Deformationsdichte bezogen auf ausgerichtete, optimal besetzte p-AOs. Die mit A'_N bezeichneten geschweiften Klammern kennzeichnen die auf die freien Elektronenpaare an N zurückzuführenden Dipole. B_{CH} , B_{CC} und B_{NN} bezeichnen die Bindungsladungen zwischen den entsprechenden Atomen.

rend die die σ -Bindungen im Ring bildenden p_i-AOs annähernd gleich besetzt sind. Die entsprechende „chemische“ Deformationsdichte in Abbildung 4b spiegelt die Symmetrie des Molekülgerüsts im Kristall wider. Die Bindungsladungen nehmen von C-C über C-N nach N-N ab. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall manifestieren sich in den unterschiedlichen Verdrehungen der p-AOs aus den symmetrieadaptierten Lagen^[10], beeinflussen die „chemische“ Deformationsdichte aber nur wenig.

Elektronendichten ermöglichen die Charakterisierung kovalenter Bindungen vom „normalen MO-Typ“ und intermolekularer Wechselwirkungen. Voraussetzung für eine sinnvolle Konstruktion und Diskussion von Differenzdichten ist aber, daß man sich nicht auf willkürlich sphärisch gemittelte atomare Grundzustandsdichten bezieht. Aus den experimentellen oder theoretischen Elektronendichtedaten eines Moleküls können durch kombinierte Verfeinerung nicht nur die Positionsparameter der Atome, sondern auch deren jeweilige Richtungsparameter und Quadrupolmomente bestimmt und sodann chemisch gut interpretierbare quantitative Atomparameter und qualitative Deformationsdichtekarten erhalten werden.

Eingegangen am 8. August 1988,
veränderte Fassung am 11. Januar 1989 [Z 2960]

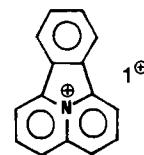
- [1] R. F. W. Bader in B. M. Deb (Hrsg.): *The Force Concept in Chemistry*, van Nostrand-Reinhold, New York 1981, S. 39.
- [2] P. Coppens, M. B. Hall: *Electron Distributions and the Chemical Bond*, Plenum, New York 1982.
- [3] R. F. W. Bader, T. T. Nguyen-Dong, *Adv. Quantum Chem.* 14 (1981) 63.
- [4] D. Cremer, E. Kraka, *Croat. Chem. Acta* 57 (1984) 1259.
- [5] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 34 (1962) 326; W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* 85 (1973) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 546.
- [6] R. A. Kok, *Dissertation*, A and M University, College Station, Texas, 1984.
- [7] J. D. Dunitz, P. Seiler, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7056; J. D. Dunitz, W. B. Schweizer, P. Seiler, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 123.
- [8] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 612; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 627; R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.
- [9] W. H. E. Schwarz, L. Mensching, P. Valtazanos, W. von Niessen, *Int. J. Quantum Chem.* 30 (1986) 439; L. Mensching, W. von Niessen, P. Valtazanos, K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989), im Druck.
- [10] L. L. Miller, *Dissertation*, Iowa State University, Ames, IA, USA 1988; K. Ruedenberg, W. H. E. Schwarz, unveröffentlicht; L. L. Miller, K. Ruedenberg, R. Jacobson, unveröffentlicht.
- [11] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237.

Azonia-Derivate von Arenen: Synthese und Eigenschaften von 10c-Azoniafluoranthen**

Von Marc Fourmigué*, Kamal Boubekeur, Patrick Batail und Klaus Bechgaard

Radikalkationensalze von Arenen wie Naphthalin und Fluoranthen zeigen ein sehr viel schmaleres Festkörper-EPR-Signal (10–20 mG) als beispielsweise DPPH^[1] (1.35 G). Man vermutet, daß dies eine Folge des stark eindimensionalen Charakters der ungepaarten Elektronen ist und mit dem metallischen Verhalten zusammenhängt, das aus der strengen 2:1-Stöchiometrie der gemischt-valenten (Aryl)₂X-Salze resultiert^[2, 3]. Die prinzipiell vielversprechende Verwendung solcher Radikalkationensalze als Magnetfeldsonden scheitert bisher an der geringen Stabilität dieser Verbindungen^[4].

Durch Einführung von Heteroatomen in geeignete Positionen des Kohlenstoffgerüsts sollte sich die Stabilität der zugehörigen Radikalspezies erhöhen lassen. Aus diesem Grund haben wir das Kation **1**⁺ untersucht, das eine vollbesetzte Elektronenschale aufweist und isoelektronisch zu Fluoranthen ist. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung von **1**⁺ und über dessen Reduktion zum neutralen Radikal **1**[•], das zum Radikalanion von Fluoranthen isoelektronisch ist und EPR-spektroskopisch sowie cyclovoltammetrisch charakterisiert wurde.



1⁺ erschien uns aus folgenden Gründen besonders attraktiv (Abb. 1): 1. Die kreuzweise Anordnung, die in 2:1-Fluorantheniumsalzen die van-der-Waals-Wechselwirkungen in-

[*] Dr. M. Fourmigué, K. Boubekeur, Dr. P. Batail
Laboratoire de Physique des Solides associé au CNRS,
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
Prof. Dr. K. Bechgaard
H.C. Ørsted Institutet
DK-2100 København (Dänemark)

[**] Diese Arbeit wurde von der Universität in Kopenhagen, dem CNRS und ANVAR (Paris) gefördert.

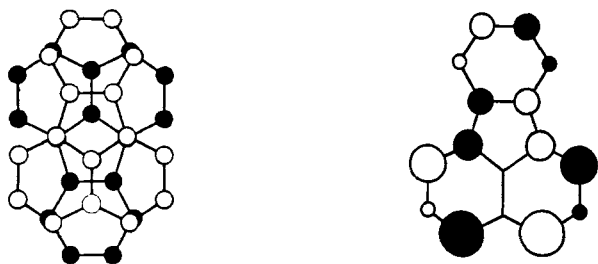
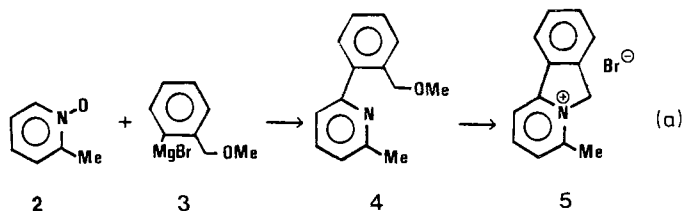


Abb. 1. Links: Anordnung benachbarter Moleküle in Fluorantheniumsalzen [5]. Rechts: Elektronendichteverteilung im Fluoranthen-LUMO. Die Radien der Kreise sind proportional zum Koeffizienten des LUMO am jeweiligen Zentrum [16].

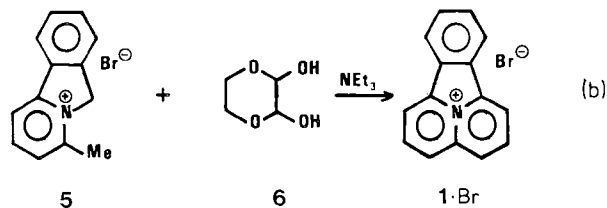
nerhalb der Dimere herabsetzt, sollte für 1^\ominus im festen Zustand oder in $(1)_2X$ -Salzen erhalten bleiben^[5, 6]. 2. Das SOMO von 1^\ominus , das dem LUMO von Fluoranthen entspricht, weist keine Elektronendichte am Stickstoffatom auf. Deshalb müßte die Hyperfein-Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom ($S = 1$) minimal sein, so daß der Ersatz von C durch N keine Verbreiterung des EPR-Signals des Festkörpers bewirken sollte.

1^\oplus wurde folgendermaßen erhalten: Startverbindung ist das Salz **5**, das zwei nucleophil angreifbare Stellen für eine Westphal-Kondensation mit einer α -Dioxoverbindung enthält^[6] und in zwei Stufen hergestellt werden kann [Gl. (a)].^[7]

Über die bereits bekannte Addition von Alkyl- oder Aryl-Grignard-Reagentien an Pyridin-*N*-oxide^[8] wurde aus 2-Methylpyridin-*N*-oxid und **3** nach Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid das Pyridin **4** in 40% Ausbeute erhalten. Die Etherspaltung mit konzentrierter HBr führte unter intramolekularer Quaternisierung des Stickstoffs direkt zu **5**.



Dieses wurde mit dem wasserfreien Glyoxaläquivalent **6**^[9] in Gegenwart äquimolarer Mengen Triethylamin unter zweifacher Kondensation und gleichzeitiger Eliminierung zum Bromidsalz von vollständig aromatisiertem 1^\oplus umgesetzt [Gl. (b)].



Cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril (Leit-
salz: 0.1 M Bu_4NPF_6) ergeben für 1^\oplus ein Reduktionspoten-
tial von $E_{1/2} = -0.9$ V gegen SCE. Die Abhängigkeit des
Voltammogramms von der Scan-Geschwindigkeit weist auf
einen quasi-reversiblen Prozeß hin^[10]. Die Reduktion der
meisten anderen Pyridin-ähnlichen Kationen (z. B. *N*-Me-
thylpyridinium, -chinolinium, -acridinium, -chinolizinium,
-acridizinium) zum neutralen Radikal ist dagegen ein irrever-

sibler Prozeß. Ausgenommen davon sind nur Kationen, in
denen sich am Ring-C-Atom mit der höchsten Elek-
tronendichte im LUMO eine elektronenziehende Gruppe be-
findet^[11].

Das bei der Reduktion von 1^\oplus in Acetonitril an Natrium-
amalgam erzeugte neutrale Radikal ist in Sauerstoff-freier
Umgebung mehrere Stunden persistent. Das EPR-Spektrum
in Lösung zeigt fünf ziemlich breite, äquidistante Linien mit
einer scheinbaren Hyperfeinkopplungskonstante a_H von
5.17 G. Dieses Spektrum ähnelt dem des isoelektronischen
Fluoranthen-Radikalanions ($a_{H3} = 5.24$, $a_{H1} = 3.93$, $a_{H8} =$
 1.2 G^[12]), wenn Linienverbreiterung auftritt. Alle Versuche,
das neutrale Radikal 1^\ominus in fester Form zu isolieren, blieben
bisher erfolglos.

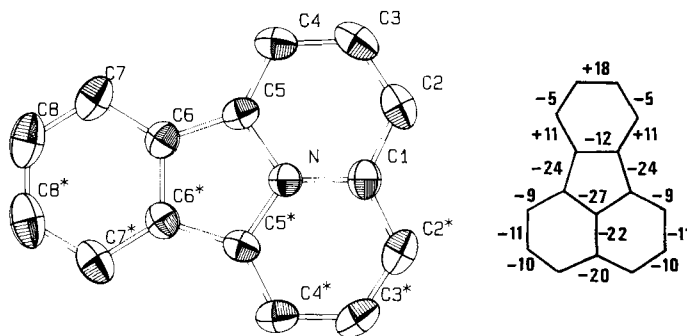


Abb. 2. Links: Struktur von $1 \cdot PF_6$ im Kristall [13]. Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N-C1 1.378(5), N-C5 1.384(4), C1-C2 1.402(4), C2-C3 1.358(5), C3-C4 1.400(5), C4-C5 1.358(5), C5-C6 1.452(4), C6-C6* 1.402(5), C6-C7 1.395(5), C7-C8 1.381(5), C8-C8* 1.396(6); C1-N-C5 123.7(2), C5-N-C5* 112.6(3), N-C1-C2 115.8(2), C2-C1-C2* 128.3(4), C1-C2-C3 121.0(3), C2-C3-C4 121.7(3), C3-C4-C5 118.4(3), C4-C5-N 119.4(3), N-C5-C6 105.6(3), C4-C5-C6 135.0(3), C5-C6-C6* 108.1(3), C5-C6-C7 130.8(3), C6*-C6-C7 121.1(3), C6-C7-C8 117.4(3), C7-C8-C8* 121.5(3). Rechts: Unterschiede in den Bindungslängen von Fluoranthen und 1^\oplus [14] (in 10^{-3} Å).

Zur weiteren Charakterisierung dieser neuen heterocycli-
schen Verbindung haben wir $1 \cdot PF_6$ röntgenographisch un-
tersucht. Das Kation ist im wesentlichen planar; verglichen
mit Fluoranthen sind nur die Bindungslängen um das „Zen-
tralatom“ signifikant verkürzt (Abb. 2).

Experimentelles

4: Eine Lösung von **3** wird aus 138.7 g (0.69 mol) des entsprechenden *ortho*-
substituierten Brombenzols in wasserfreiem THF mit 16.8 g (0.69 mol) Magne-
sium und 18.8 g (0.17 mol) Ethylbromid hergestellt, auf $10^\circ C$ gekühlt und
tropfenweise mit einer Lösung von 75.3 g (0.69 mol) 2-Methylpyridin-*N*-oxid
[15] in THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird ca. 12 h gerührt. Hydrolyse
ergibt einen teigigen, weißen Niederschlag. Die THF-Lösung wird dekantiert
und der Niederschlag mit $CHCl_3$ gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden
mit 0.1 N NaOH und 0.1 N HCl gewaschen. Nach Entfernen des Solvens wird
das verbleibende neutrale, klare Öl mit 500 mL Essigsäureanhydrid 3 h unter
Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Anhydrids wird der dunkle Rückstand
in 200 mL 0.1 N NaOH aufgenommen, und die wäßrige Phase wird dreimal mit
Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2 N HCl
extrahiert, und die saure wäßrige Phase wird unter Kühlen mit konz. NaOH
neutralisiert. Das auf der wäßrigen Phase schwimmende Öl wird mit Ether
extrahiert, die organische Phase mit $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel
befreit. Durch Vakuumdestillation erhält man ein leicht fluoreszierendes Öl
(60 g, 41 %). $K_p = 114-116^\circ C$ (0.5 Torr). 1H -NMR ($CDCl_3$, 60 MHz, TMS):
 $\delta = 2.55$ (3H, s, Me-C), 3.3 (3H, s, OMe), 4.55 (2H, s, CH_2), 7.0–7.7 (7H, m,
Aryl-H). Korrekte C, H, N-Analyse.

5: Eine Lösung von 60 g (0.28 mol) **4** in 500 mL 48proz. HBr und 500 mL
AcOH wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen und Umkristallisie-
ren aus Ethanol erhält man **5** (47.4 g, 64 %). $F_p = 245-248^\circ C$. 1H -NMR
(CF_3CO_2H , 60 MHz, TMS): $\delta = 3.0$ (3H, s, Me), 5.75 (2H, s, CH_2), 7.7–8.6
(7H, m, Aryl-H). Korrekte C, H, N-Analyse. UV/VIS (EtOH): λ_{max} [nm] = 252
(lg $\epsilon = 4.08$), 318 (4.02).

1^\oplus : Eine Lösung von 13 g (0.05 mol) **5**, 7 g (0.05 mol) **6** und 7 mL (0.05 mol)
 Et_3N in EtOH wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird
abgekühlt und eingeeengt und das Produkt durch Zusatz von Et_2O ausgefällt.

Der dunkle, kristalline Feststoff wird aus EtOH/AcOEt (1/1) und dann aus Dimethylsulfoxid (DMSO) umkristallisiert (Ausbeute an **1** · Br: 4.7 g, 33%). Aus einer Lösung von **1** · Br in EtOH wird mit 70proz. HPF₆ das PF₆⁻-Salz gefällt. Durch Umkristallisation aus Acetonitril erhält man farblose Nadeln von **1** · PF₆. Korrekte C,H,N-Analyse. ¹H-NMR ([D₆]DMSO, 90 MHz, TMS): δ = 9.5 (2H, d), 8.7–9.2 (6H, m), 8.15 (2H, pseudo-q). ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, 22.6 MHz, TMS): δ = 139.17, 137.73, 136.43, 131.75, 129.80, 126.35, 123.04, 120.83. UV/VIS (EtOH): λ_{max}[nm] = 220 (lg ε = 4.58), 240 (4.15), 252 (4.16), 272 (4.4), 295 (3.96), 306 (sh. 3.89), 343 (sh. 3.77), 358 (3.92), 377 (3.86).

Eingegangen am 7. Dezember 1988 [Z 3077]

- [1] DPPH = α,α'-Diphenyl-β-picrylhydrazyl, ein stabiles Radikal, das als EPR-Referenz verwendet wird.
- [2] V. Enkelmann, *Adv. Chem. Ser.* 217 (1988) 177.
- [3] G. Sachs, E. Dormann, M. Schwörer, *Solid State Commun.* 53 (1985) 73.
- [4] E. Dormann, G. Sachs, W. Stöcklein, B. Bail, M. Schwörer, *Appl. Phys. A 30* (1983) 227.
- [5] V. Enkelmann, B. S. Morra, C. Kröhnke, G. Wegner, J. Heinze, *Chem. Phys.* 66 (1982) 303.
- [6] M. Jørgensen, T. Bjørnholm, K. Bechgaard, *Proc. Int. Conf. Sci. Technol. Synth. Met.* (Santa Fe, NM, USA, 1988), *Synth. Met.* 27 (1988) 159.
- [7] Der Weg, auf dem die Stammverbindung sowie einige anders substituierte Analoga von **5** erhalten worden sind, eignete sich für die Synthese von **5** nicht: A. Fozard, C. K. Bradsher, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 2966.
- [8] T. Kato, H. Yamanaka, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 910.
- [9] M. C. Venuti, *Synthesis* 1982, 61.
- [10] Alle elektrochemischen Kriterien für Reversibilität sind bei kleinen Scan-Geschwindigkeiten (unter 100 mV s⁻¹) erfüllt. Für Einzelheiten siehe: A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods*, Wiley, New York 1980, S. 224.
- [11] P. Hanson, *Adv. Heterocyc. Chem.* 25 (1979) 205.
- [12] K. Möbius, M. Plato, *Z. Naturforsch. A 22* (1967) 929.
- [13] **1** · PF₆: Raumgruppe P2₁/m mit a = 6.280(3), b = 11.338(2), c = 9.736(1) Å, β = 97.17(3)°, V = 688.1 Å³, Z = 2, ρ_{ver} = 1.68 g cm⁻³, μ = 2.589 cm⁻¹, F₀₀₀ = 176, Raumtemperatur, Graphitmonochromator, MoK_α-Strahlung (λ = 0.71073 Å), Enraf-Nonius-CAD4-F-Diffraktometer; Strukturlösung mit Direkten Methoden (Enraf-Nonius-SDP-Programm), Wasserstoffatome auf berechneten Positionen in die Berechnung des „scale factor“ einbezogen, aber nicht verfeinert. 950 Reflexe (I > 3 σ(I)) wurden für 112 Parameter verwendet, R = 0.045, R_w = 0.043, GOF = 0.671. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53732, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] A. C. Hazell, D. W. Jones, J. M. Sowden, *Acta Crystallogr. Sect. B 33* (1977) 1516.
- [15] Aldrich, Reinheitsgrad 98 %.
- [16] E. Heilbronner, P. A. Straub: *Hückel Molecular Orbitals*, Springer, Berlin 1966.

S₄(CN)₈, eine blauschwarze höhermolekulare Schwefel-Dicyan-Verbindung mit 6 π- und 8 π-Elektronen-Einheiten**

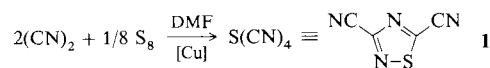
Von Jörg Sundermeyer, Herbert W. Roesky* und Mathias Noltemeyer

Polycyanfilme (CN)_x sind bei Raumtemperatur Halbleiter^[1] und zeigen im Bereich des sichtbaren Lichts Fotoleitfähigkeit^[2]. Ihre Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden. Unseres Wissens gibt es bis heute auch keine strukturell gesicherten Verbindungen, in denen vier oder mehr Dicyan-Einheiten kovalent über Heteroatome verknüpft sind. Das violettblaue S₄(CN)₈, das wir hier beschreiben, ist die erste derartige höhermolekulare Verbindung aus der Substanzklasse S_x(CN)_y^[3].

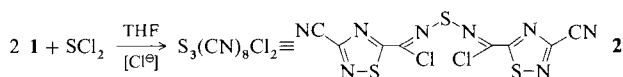
[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Sundermeyer, Dr. M. Noltemeyer Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

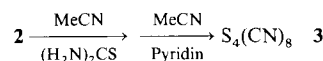
Wie wir bereits berichteten, läßt sich durch Reaktion von Dicyan mit elementarem Schwefel am Kupferkontakt in Dimethylformamid (DMF) 1,2,4-Thiadiazol-3,5-dicarbonitril **1** gewinnen^[4].



Dieses reagiert in Gegenwart katalytisch wirksamer Chlorid-Ionen regioselektiv an der dem Schwefel benachbarten Cyanofunktion mit Schwefeldichlorid zum reaktiven Bis-(imidoylchlorid) **2**^[5].



Behandelt man letzteres mit Thioharnstoff und Pyridin, so entsteht spontan eine violettblaue Reaktionslösung, aus der sich blauschwarze Kristallnadeln der Zusammensetzung S₄(CN)₈ **3** isolieren lassen (Ausbeute: 55 %).



Das ¹³C-NMR-Spektrum von **3** zeigt vier Signale, was auf eine Struktur mit paarweise äquivalenten Kohlenstoffatomen hindeutet. Im IR-Spektrum kann keine Absorption für die C≡N-Valenzschwingung beobachtet werden. Raman-spektroskopische Untersuchungen scheiterten an der starken Fluoreszenz von **3**. Das UV/VIS-Spektrum in MeCN zeigt vier Absorptionsmaxima bei λ = 543, 351, 286 und 218 nm.

Aus Toluol/Pentan lassen sich lange blauschwarze Kristallnadeln erhalten. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle^[6]. In **3** sind

