

Makrocyclisch modifizierte Verbindungen vom TTF- und TCNQ-Typ

Fritz Vögtle^{*a}, Frank Alfter^a, Martin Nieger^b, Eberhard Steckhan^a und Semra Mavili^a

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1,

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 7. September 1990

Key Words: Biphenylophane / Kharasch coupling reaction / Macrocycles / TCNQ / TTF

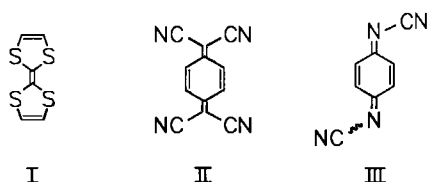
Molecules of the TTF and TCNQ Type with Macrocyclic Skeletons

The electron-rich and electron-poor macrocycles **1–3** have been synthesized. Their [1.1](3,3')biphenylophane framework is formed by Kharasch reaction. Whereas in the well-known donors and acceptors **I–III** the functionalities are conjugated, in their macrocyclic "analogues" **1–3** the conjugation is pre-

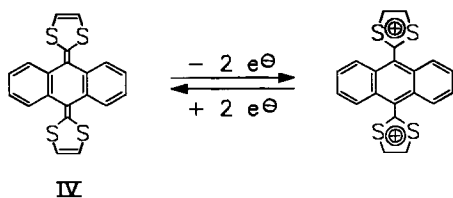
vented by the *meta*-connection of the phenylene rings. The redox properties – studied by cyclovoltammetry – are discussed. The X-ray analysis of **3** shows considerable deviations from a planar structure.

Die Entdeckung der hohen elektrischen Leitfähigkeit des organischen Charge-Transfer-Komplexes aus Tetrathiafulvalen (TTF, **I**) und Tetracyan-*para*-chinodimethan (TCNQ, **II**)¹⁾ gab den Anstoß für eine Vielzahl von Arbeiten, die sich mit der Strukturvariation dieses Donor-Acceptorsystems beschäftigten²⁾.

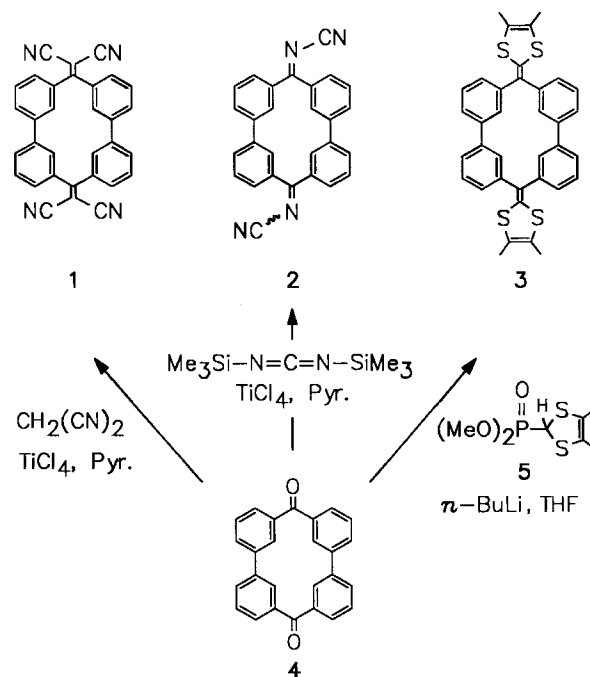
Makrocyclen **1**, **2** und **3**, die die Acceptor- bzw. Donorfunktionalitäten von TCNQ und DCNQI bzw. TTF enthalten und daher als makrocyclisch modifizierte „Analoga“ dieser Spezies aufgefaßt werden können.



Im klassischen Komplex spielen die Dikationen von TTF bzw. die Dianionen von TCNQ aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung der Ladungen nur eine untergeordnete Rolle beim Leitungsvorgang. Man verspricht sich daher von großflächigeren, konjugierten π -Systemen zwischen den Donor- bzw. Acceptorfunktionalitäten verbesserte Leiteigenschaften. Mit diesem Hintergrund wurde von Yamashita das Anthrachinon-Derivat **IV** synthetisiert, bei dem durch Elektronenabgabe neben den Heterocyclen zusätzlich das chinoid System aromatisiert³⁾. Ein neuerer Acceptor ist das von Hünig vorgestellte *N,N'*-Dicyanquinodimin (DCNQI, **III**)⁴⁾. Bei ausgedehnten chinoiden Systemen dieses Typs bleibt die Planarität des Moleküls aufgrund geringerer sterischer Wechselwirkungen im Gegensatz zu den entsprechenden TCNQ-Derivaten gewährleistet⁵⁾.



Wir beschreiben in diesem Beitrag die Synthese und Eigenschaften der elektronenarmen und elektronenreichen



Im Gegensatz zu den klassischen Vorbildern stehen in diesen Makrocyclen die Dicyanmethylen- und Cyanimin-Funktionen bzw. die 1,3-Dithiol-Heterocyclen aufgrund der *meta*-Verknüpfung der Phenyl-Ringe in keiner direkten Konjugation zueinander, so daß die Verbindungen formal aus zwei gleichen, elektronisch voneinander isolierten Untereinheiten aufgebaut sind. Den elektronenarmen Verbindungen **1** und **2** fehlt zudem die Möglichkeit, mit der Aufnahme von Elektronen ein neues aromatisches System auszubilden.

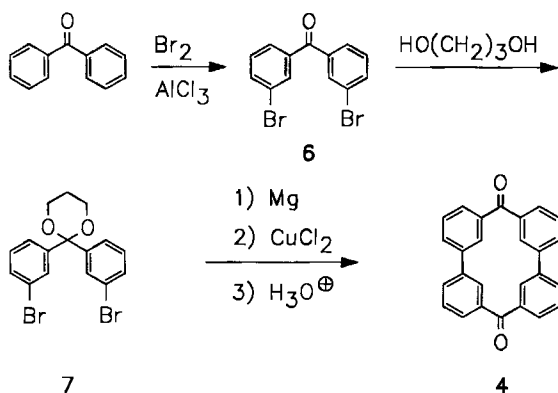
Interessant erschienen die Redox-Eigenschaften dieser neuartigen Systeme und die Frage, inwieweit eine gegenseitige Wechselwirkung der Donor- bzw. Acceptorfunktionalitäten zu beobachten ist.

Bei der von uns angestrebten Synthese leitender CT-Komplexe spielen neben den elektronischen auch strukturelle Faktoren eine wesentliche Rolle. In den leitenden CT-Komplexen liegen die idealerweise planaren Donor- und Acceptor-moleküle in getrennten Stapeln vor. CPK-Modelle der Makrocyclen 1–4 zeigen, daß aufgrund deutlicher sterischer Wechselwirkungen der intraanularen Wasserstoff-Atome keine ideal planare Konformation eingenommen werden kann. Dennoch erhofften wir uns von dem großflächigen System eine Tendenz zur Ausbildung von Stapeln infolge eines möglichen „ π -stacking“ der Aren-Einheiten.

Eine geeignete Vorstufe zur Darstellung von 1, 2 und 3 ist 1,14-Dioxo[1.1](3,3')biphenylophan (4) mit quasi cyclodimerem Benzophenon-Gerüst. Bisher scheint lediglich ein Heteroanaloges dieses rein carbocyclischen Makrocyclus in Form des 1,14-Dioxa[1.1](3,3')biphenylophans beschrieben⁶⁾.

1. Synthesen

Zur Darstellung des Schlüsselbausteins 1,14-Dioxo[1.1](3,3')biphenylophan (4) hat sich die Kharasch-Kupplung⁶⁾ als geeignete Methode erwiesen. Kupplungskomponente ist 2,2-Bis(3-bromphenyl)-1,3-dioxan (7), das über die Di-Grignard-Verbindung mit CuCl_2 cyclisiert wird. Der Schutz der Carbonyl-Gruppe verhindert die Reduktion zum Ketylradikal, die bei Cyclisierungsversuchen mit 3,3'-Dibrombenzophenon (6) zumindest als Nebenreaktion auftritt. Im Zuge der Aufarbeitung wird die Schutzgruppe wieder abgespalten und 4 mit 15% Ausbeute isoliert.



Die Synthese des makrocyclischen Tetranitrils 1 erfolgte nach der von Hünig et al. beschriebenen Methodik⁷⁾ durch Knoevenagel-Kondensation von 4 mit Malonsäuredinitril unter TiCl_4 -Aktivierung.

Durch die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)carbodiimid mit 4 erhält man wiederum unter TiCl_4 -Aktivierung⁴⁾ das schwerlösliche Bis(cyanimin) 2.

Das Bis(dithiol) 3 ist über eine Wittig-Horner-Reaktion mit 2-(Dimethoxyphosphoryl)-4,5-dimethyl-1,3-dithiol (5) zugänglich. Die Methylgruppen in 3 wurden zur Löslichkeitssteigerung eingeführt und dienten zugleich als günstige NMR-Sonden. Das Phosphonat selbst wird über eine längere Reaktionssequenz, in der zunächst der Heterocyclus

aufgebaut wird, im letzten Schritt durch eine Michaelis-Arbuzow-Reaktion aus dem aromatischen 4,5-Dimethyl-1,3-dithiolium-tetrafluoroborat mit Trimethylphosphit erhalten⁸⁾.

Bei allen Synthesen zu den Zielverbindungen 1, 2 und 3 fallen als Nebenprodukte stets diejenigen Makrocyclen an, bei denen nur eine Carbonylgruppe reagiert hat.

2. Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 3

In der Elementarzelle von 3 findet man zwei voneinander unabhängige Moleküle, die jeweils versetzt in separaten Stapeln vorliegen. Der große intermolekulare Schwefel-Schwefel-Abstand von 790–873 pm deutet darauf hin, daß die Stapelung durch Packungseffekte und nicht durch π -Stacking der Aren-Einheiten induziert wird. Die beiden konformationsisomeren Moleküle weisen eine beachtliche Krümmung der Gesamtstrukturen auf. Die meta-Phenylen-Einheiten sind innerhalb der makrocyclisch verknüpften Biphenyl-Systeme zum Teil erheblich gegeneinander verdreht. Als Maß der Gesamtmolekül-Krümmung definieren wir den Winkel, den die Geraden durch die Bindungen zwischen makrocyclischer und heterocyclischer Einheit zueinander einnehmen. Im Falle der weniger gekrümmten Konformation A (Abb. 1) beträgt er 167.7° , die (inneren) Torsionswinkel innerhalb der Biphenyleinheiten betragen 64.8° (C-3,C-4,C-5,C-6) bzw. 88.5° (C-10,C-11,C-12,C-13); der Krümmungswinkel der Konformation B (Abb. 2) beträgt 125.3° , die (inneren) Torsionswinkel 52.1° (C-39,C-40,C-41,C-42) bzw. 56.9° (C-46,C-47,C-48,C-49). Die Anordnung

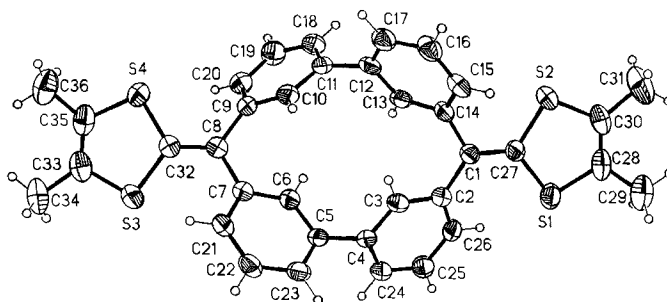


Abb. 1. Röntgen-Kristallstruktur des Makrocyclus 3 – Konformation A (mit Numerierung der C- und S-Atome)

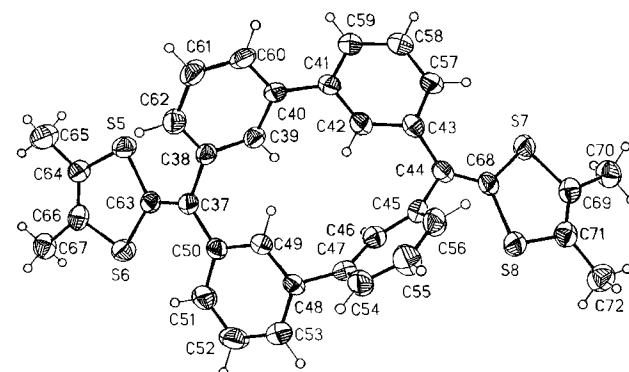


Abb. 2. Röntgen-Kristallstruktur des Makrocyclus 3 – Konformation B (mit Numerierung der C- und S-Atome)

der Arenkerne erfolgt so, daß die intraanularen Wasserstoff-Atome abwechselnd ober- und unterhalb einer gedachten mittleren Ebene durch den Makrocyclus liegen und zu dessen Mittelpunkt geneigt sind. Die Lage aller Ringsysteme zueinander gibt Tab. 1 anhand der Winkel der jeweiligen Ebenennormalen an. Aus Abb. 3 ist die Kristallpackung von **3** mit beiden Konformeren **A** und **B** zu ersehen.

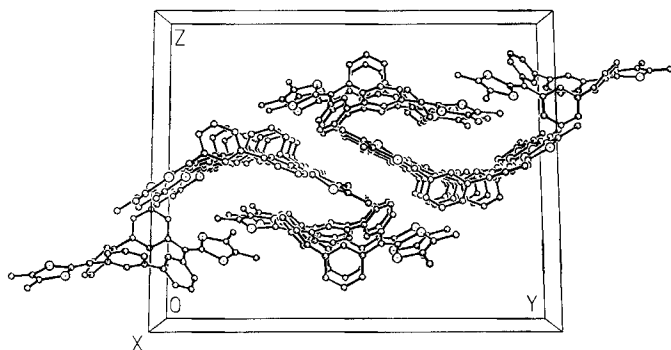


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallpackung von **3**; Blick entlang der *a*-Achse

Tab. 1. Ausgewählte L.S.-Ebenen und Winkel zwischen den Ebenennormalen [°] von **3**

Konformation A

Ar ₁	C2,C3,C4,C24,C25,C26	$\sigma = 1.5$ pm
Ar ₂	C5,C6,C7,C21,C22,C23	$\sigma = 1.0$ pm
Ar ₃	C9,C10,C11,C18,C19,C20	$\sigma = 2.1$ pm
Ar ₄	C12,C13,C14,C15,C16,C17	$\sigma = 2.3$ pm

Konformation B

Ar ₅	C38,C39,C40,C60,C61,C62	$\sigma = 2.2$ pm
Ar ₆	C41,C42,C43,C57,C58,C59	$\sigma = 1.5$ pm
Ar ₇	C45,C46,C47,C54,C55,C56	$\sigma = 2.0$ pm
Ar ₈	C48,C49,C50,C51,C52,C53	$\sigma = 1.1$ pm

	A	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
Ar ₂		66.7	×	129.4	100.8
Ar ₃		80.7	×	×	87.3
Ar ₄		52.6	×	×	×
	B	Ar ₅	Ar ₆	Ar ₇	Ar ₈
Ar ₆		53.7	×	60.3	44.5
Ar ₇		109.0	×	×	60.5
Ar ₈		55.5	×	×	×

3. Cyclovoltammogramme der Makrocyclen

Die Cyclovoltammogramme von **1** (Abb. 4) und **3** (Abb. 5) sind spiegelbildlich zueinander, stimmen aber sonst weitgehend überein. Beide Verbindungen zeigen zunächst ein reversibles Redoxsystem bei $E_{P1} = -0.72$ V vs. NHE (**1**) bzw. $E_{P1} = +0.91$ V vs. NHE (**3**), gefolgt von je einem irreversiblen Signal bei Spitzenpotentialen von $E_{P2} = -1.05$ V vs. NHE (**1**) bzw. $E_{P2} = +1.33$ V vs. NHE (**3**). Die Differenzen der beiden Spitzenpotentiale ($E_{P2} - E_{P1}$) betragen 0.33 V für **1** und 0.42 V für **3**. Kehrt man den Potentialvorsub um, bevor das zweite irreversible Signal erreicht wird, so sind anodischer und kathodischer Spitzenstrom für das reversible Redoxsystem bei einer Potential-

vorschubgeschwindigkeit von 225 mV/s identisch ($i_{PoX}:i_{Pred} = 1$). Die Signalförmigkeit entspricht der eines Ein-Elektronen-Transfers. Referenzmessungen zeigen jedoch, daß der Strom im Vergleich zu einem gleich konzentrierten Ein-Elektronen-Redoxsystem verdoppelt ist. Dies weist auf das Vorliegen von zwei strukturell identischen Redoxzentren hin, die keine Wechselwirkung aufeinander ausüben⁹⁾.

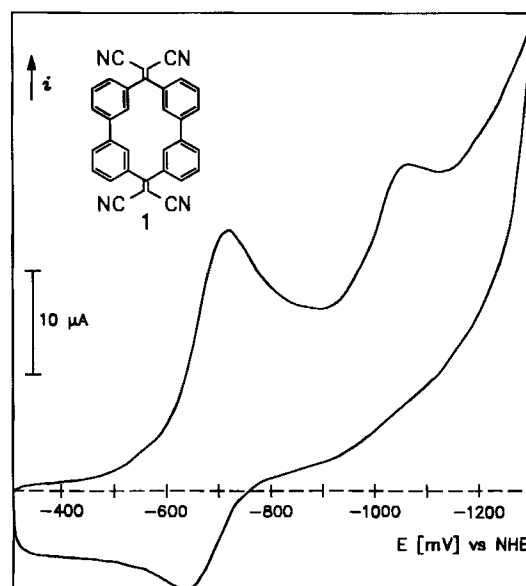


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von **1** ($c = 0.5$ mM, CH_3CN , 0.1 M LiClO_4 , glasartige Kohlenstoff-Elektrode vs. Ag/AgNO_3 , Potentialvorsubgeschwindigkeit 225 mV/s; Potentiale geeicht gegen Referenzsubstanz [Tris(4-bromphenyl)amin] und berechnet auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode)

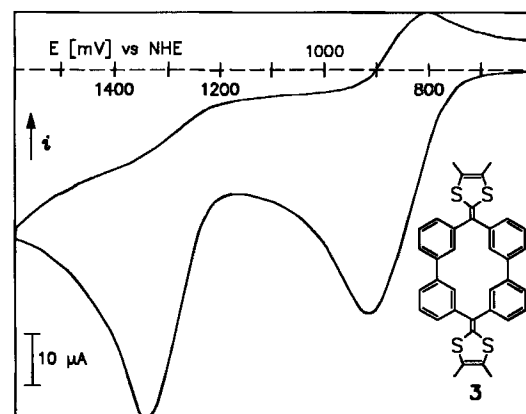


Abb. 5. Cyclovoltammogramm von **3** ($c = 1$ mM, CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NClO_4 , glasartige Kohlenstoff-Elektrode vs. Ag/AgNO_3 , Potentialvorsubgeschwindigkeit 225 mV/s; Potentiale geeicht gegen Referenzsubstanz [Tris(4-bromphenyl)amin] und berechnet auf das Potential der Normalwasserstoffelektrode)

Die Reduktion von **2** erfolgt ebenfalls in zwei Schritten ($E_{P1} = -0.95$, $E_{P2} = -1.05$ V vs. NHE); aufgrund des geringen Potentialabstandes von 0.1 V überlagern sich die Peaks, so daß die Reversibilität des ersten Redoxvorganges nur qualitativ erfaßt werden kann.

4. Weitere Eigenschaften der Makrocyclen

Die ^1H -NMR-Spektren der synthetisierten Biphenylophane zeigen nur im Falle von **1** eine Hochfeldverschiebung der Signale der intraanularen Protonen ($\delta = 6.89$). Im Vergleich zu dem Diketon **4** beträgt der Verschiebungsunterschied der entsprechenden Protonen 1.35 ppm. Die sterisch anspruchsvollen Dicyanmethylen-Einheiten müssen daher einen besonderen Einfluß auf die Konformation des Makrocyclen ausüben.

Die Herstellung kristalliner Charge-Transfer-Komplexe der elektronenarmen und elektronenreichen Makrocyclen **1**, **2** und **3** untereinander oder mit TTF bzw. TCNQ gelang nicht.

Schlußfolgerung: Die beschriebenen Makrocyclen **1**, **2** und **3** sind im Vergleich zu ihren klassischen Vorbildern als wesentlich schwächere Elektronenacceptoren bzw. -donoren einzustufen. Die Redox-Potentiale sind um mehrere hundert Millivolt zu ungünstigeren Potentialen verschoben.

Im Gegensatz zu TCNQ und TTF verläuft sowohl die Reduktion der beiden Dicyanmethylen-Einheiten in **1** zu den Radikalanionen als auch die Oxidation der beiden Acceptor-Einheiten in **3** zu den aromatisch stabilisierten 1,3-Dithiolium-Kationen unabhängig voneinander, offenbar ohne gegenseitige Wechselwirkung und daher bei identischem Potential. Der Grund hierfür liegt zum einen in der *meta*-Verknüpfung der Aren-Einheiten⁹⁾, zum anderen dürfte auch die geringe Coulomb-Abstoßung der räumlich getrennten Ladungen eine Rolle spielen.

Neben den abgeschwächten Donor- und Acceptoreigenschaften verhindert wahrscheinlich die erhebliche Abweichung von einer planaren Gesamtmolekülstruktur – die sich zumindest für **3** aus der Röntgen-Kristallstrukturanalyse ergibt – die Synthese von CT-Komplexen mit typischer Stapelanordnung.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mikroskopheiztisch (Reichert). – MS: MS 30 und MS 50 (AEI). – ^1H -NMR: WH-90 (90 MHz), WH-200 (200 MHz) (Bruker Physik). – IR: Unicam-SP-1100-IR-Spektrometer (Pye Unicam). – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn. – Cyclovoltammogramme: Wenking-Potentiostan POS 73 der Fa. Bank Elektronik, Göttingen; Funktionsgenerator Modell 8299 der Fa. Kontron Meßtechnik; XY-Schreiber Modell 7045 A der Fa. Hewlett-Packard; Elektrolysezelle EA 875-5 der Fa. Metrohm, Herisau; Arbeitselektrode glasartige Kohlenstoff-Elektrode ($D = 3$ mm); Referenzelektrode Ag/AgNO₃ (0.1 M); Gegenelektrode Pt-Draht.

3,3'-Dibrombenzophenon (6)¹⁰⁾: In einer trockenen Apparatur mit KPG-Rührer werden unter Feuchtigkeitsausschluß 146.68 g (1.1 mol) AlCl₃ auf 50°C erwärmt. Dann werden unter Rühren 91.12 g (0.50 mol) Benzophenon so rasch eingebracht, daß eine homogene Durchmischung der Komponenten stattfindet. Das Gemisch wird auf 70°C erwärmt, eintretende Verflüssigung und Farbänderung von gelb nach braun zeigen die Bildung eines AlCl₃-Benzophenon-Komplexes an. Zu dem hochviskosen Komplex werden bei 25°C innerhalb von 6 h 56.4 ml (1.1 mol) Brom getropft. Die Zutropfgeschwindigkeit wird so geregelt, daß nicht zu hohe Bromkonzentrationen in der Gasphase auftreten. Anschließend rührt man das

dunkelbraune Reaktionsgemisch noch 1 h bei 70°C, kühlt auf Raumtemp. ab und hydrolysiert den äußerst zähflüssigen Komplex durch Einbringen in 800 ml Eis. Man versetzt mit 600 ml konz. HCl, erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühlt auf Raumtemp. ab, filtriert das amorphe, hellbraune Rohprodukt ab und wäscht es mehrmals mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser. Nach Trocknen über P₄O₁₀ wird der Feststoff i. Vak. fraktioniert und das erstarrte Destillat aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält feine, farblose Kristalle. Ausb. 100.3 g (59%), Sdp. 155°C/0.15 Torr, Schmp. 143°C (Lit.⁸⁾ 30–35%, 138–140°C).

2,2-Bis(3-bromphenyl)-1,3-dioxan (7): Eine Lösung von 68.00 g (0.20 mol) **6**, 60.88 g (0.80 mol) 1,3-Propandiol und 1.0 g *p*-Toluolsulfonsäure in 700 ml Benzol werden solange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis das abgeschiedene Flüssigkeitsvolumen konstant bleibt (ca. 7 d). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung nacheinander zweimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende hochviskose Öl wird i. Vak. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert und das schwach gelb gefärbte Destillat aus Ethanol umkristallisiert. Ein Impfkristall verhindert ein erneutes Auslösen des Produktes. Ausb. 68.5 g (86%), Sdp. 196°C/0.4 Torr, Schmp. 65°C. – MS (70 eV): $m/z = 398$ [M^+] (1.4%, ber. 398, ^{79}Br , ^{81}Br). – ^1H -NMR (90 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int.}): $\delta = 1.72$ (quint, $J = 6$ Hz, 2H, CH₂), 3.95 (t, $J = 6$ Hz, 4H, OCH₂), 7.17 (ddd, $^3J = 7.4$, $^5J = 0.5$ Hz, 2H, Aryl-H), 7.23–7.50 (m, 4H, Aryl-H), 7.68 (ddd, $^4J = 1.8$, $^5J = 0.5$ Hz, 2H, Aryl-H). – ^{13}C -NMR (22.63 MHz, CDCl₃): $\delta = 25.4$ (CH₂), 61.8 (OCH₂), 99.6 (OCO), 122.9 (CBr), 125.1 (CH), 129.4 (CH), 130.3 (CH), 131.2 (CH), 144.4 (C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 670$ cm⁻¹ (m), 730 (s), 800 (s), 990 (s), 1120 (s), 1205 (s), 1580 (s), 1600 (m), 2910 (s), 3010 (s), 3110 (w).

C₁₆H₁₄Br₂O₂ (398.1) Ber. C 48.27 H 3.54 Gef. C 48.40 H 3.59

1,14-Dioxo[1.1](3,3')biphenylophan (4): In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argon 3.40 g (140 mmol) Magnesiumspäne und 1/5 der Lösung von 27.88 g (70 mmol) **7** in 250 ml absol. THF vorgelegt. Zum Anspringen und raschen Verlauf der Grignard-Reaktion werden katalytische Mengen 1,2-Dibromethan zugegeben, und die Reaktionslösung wird bei 70°C fortwährend ultrabeschallt. Die restliche Lösung von **7** wird innerhalb von 1 h zugetropft. Man erhitzt solange unter Rückfluß, bis sich die Magnesiumspäne vollständig aufgelöst haben (ca. 4 h). Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird im Argon-Gegenstrom mit 500 ml absol. THF verdünnt, und es werden 28.25 g (210 mmol) wasserfreies CuCl₂ zugesetzt, welches zuvor mehrere h bei 120°C im Feinvak. getrocknet wird. Die entstandene Suspension wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Ein intensives Farbenspiel zeigt den Fortgang der Aryl-Kupplung an. Anschließend werden 400 ml Lösungsmittel abdestilliert, dann wird mit einer Lösung von 17.0 g NH₄Cl in 150 ml Wasser und 70 ml konz. HCl hydrolysiert und nochmals 2 h unter Rückfluß erhitzt; dabei wird zugleich die Ketal-Schutzgruppe abgespalten. Zur besseren Phasentrennung werden bei Raumtemp. 200 ml Diethylether zugesetzt. Es wird 12 h bei 5°C belassen, dann das an der Phasengrenze abgeschiedene Rohprodukt abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Zur Abtrennung schwerlöslicher Nebenprodukte wird die trockene Rohsubstanz mit Toluol im Soxhlet-Extraktor extrahiert und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Ausb. 1.90 g (15%), Schmp. 361–363°C. – MS (70 eV): $m/z = 36.1148$ [M^+] (100%, ber. 360.1150). – ^1H -NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int.}): $\delta = 7.64$ (td, $^3J = 7.5$ Hz, 4H, Aryl-H), 7.84 (ddd, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.7$ Hz, 4H, Aryl-H), 8.09 (ddd, $^3J = 7.5$, $^4J = 1.7$ Hz, 4H, Aryl-H), 8.24 (td, $^4J = 1.7$ Hz, 4H, Aryl-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 690$ cm⁻¹ (w), 735 (s), 985 (m), 1230 (m), 1325 (s), 1580 (m), 1670 (s), 3110 (w).

C₂₆H₁₆O₂ (360.4) Ber. C 86.45 H 4.47 Gef. C 86.05 H 4.69

1,14-Bis(dicyanmethylen)[1.1](3,3')biphenylophan (1): In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argon 2.36 g (6.5 mmol) **4** in 200 ml trockenem CHCl_3 gelöst. Sodann werden 4.97 g (26.2 mmol) TiCl_4 bei Raumtemp. zugespritzt, worauf eine intensiv gelbe Suspension entsteht. Man erhitzt 10 min unter Rückfluß und tropft anschließend innerhalb von 30 min eine Lösung von 13.21 g (200 mmol) Malonsäuredinitril in 32 ml (400 mmol) absol. Pyridin und 100 ml trockenem CHCl_3 in der Siedehitze zu (Orangefärbung). Es wird noch 1 h unter Rückfluß erhitzt, die noch heiße Lösung von abgeschiedenem TiO_2 abfiltriert und dieses mehrmals mit heißem CHCl_3 gewaschen. Die vereinigten organischen Filtrate werden nacheinander mit 50 ml 2 N HCl, Wasser und ges. NaHCO_3 -Lösung bis zur Neutralität gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand auf Kieselgel (0.062–0.1 mm) aufgezogen und chromatographiert (SiO_2 0.063–0.1 mm, Laufmittel Chloroform/Ethanol 15:1, v/v). Ausb. 1.92 g (64%), schwerlöslich, Schmp. 374–377 °C (Zers.), R_f 0.73. – MS (70 eV): m/z = 456.1368 [M^+] (100%, ber. 456.1375). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS_{int}): δ = 6.89 (dd, 4J = 1.8 Hz, 4H, Aryl-H). 7.59 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 4H, Aryl-H), 7.67 (ddd, 3J = 7.5, 4J = 1.6 Hz, 4H, Aryl-H), 8.23 (ddd, 3J = 7.5, 4J = 1.8 Hz, 4H, Aryl-H). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 630 cm^{-1} (w), 730 (s), 800 (m), 1190 (m), 1340 (w), 1530 (s), 2240 (s), 3110 (w).

$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (456.5) Ber. 456.1375 Gef. 456.1368 (MS)

1,14-Bis(cyanimino)[1.1](3,3')biphenylophan (2): In einer ausgeheizten Apparatur werden unter Argon 900 mg (2.5 mmol) **4** in 150 ml trockenem CH_2Cl_2 vorgelegt und sodann 2.37 g (12.5 mmol) TiCl_4 zugespritzt. Die entstehende intensiv gelbe Suspension wird noch 5 min gerührt, bevor bei Raumtemp. innerhalb von 15 min 4.66 g (25 mmol) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid¹¹⁾ – verdünnt mit 20 ml trockenem CH_2Cl_2 – zugetropft werden (Braunfärbung). Nach Abkühlen auf Raumtemp. filtriert man von abgeschiedenen TiO_2 -Rückständen ab und extrahiert diese noch 1 h mit CH_2Cl_2 , da sie noch Anteile des schwerlöslichen Produktes enthalten. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der gelblich gefärbte Rückstand mit HPLC aufgearbeitet (Retentionszeit 11.2 min, LiChrosorb SiO_2 60-5 semipräparativ, Säulendimension 120 × 12 mm, Eluent CH_2Cl_2 , Durchflußrate 9 ml/min, Druck 800 psi, UV-Detektion bei 320 nm). Ausb. 490 mg (48%), schwerlöslich, Schmp. 355 °C (CH_2Cl_2). – MS (70 eV): m/z = 408.1372 [M^+] (100%, ber. 408.1375). – $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_2Cl_2 , TMS_{int}): δ = 7.52–7.98 (m, breit, 12H, Aryl-H), 8.20–8.42 (m, breit, 4H). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 630 cm^{-1} (w), 710 (m), 720 (s), 730 (s), 820 (m), 1010 (w), 1230 (m), 1340 (s), 1555 (s), 2195 (s), 3120 (w).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_4$ (408.5) Ber. 408.1375 Gef. 408.1372 (MS)

Ber. C 82.34 H 3.95 N 13.72

Gef. C 80.74 H 3.95 N 13.62

1,14-Bis(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-yliden)[1.1](3,3')biphenylophan (3): In einer ausgeheizten Apparatur wird unter Argon eine Lösung von 1.05 g (4.4 mmol) 2-(Dimethoxyphosphoryl)-4,5-dimethyl-1,3-dithiol (**5**) in 100 ml absol. THF auf –78 °C abgekühlt. Dann spritzt man 3.75 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan zu und läßt noch 15 min rühren, bevor bei –78 °C 720 mg (2.0 mmol) **4** zugesetzt werden. Man läßt noch 30 min bei –78 °C rühren, auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, zweimal mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der gelbe Feststoff auf Kieselgel (0.063–0.100 mm) aufgezogen und chromatographiert (SiO_2 ,

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **3**; äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
S(1)	3317(1)	1574(1)	1978(1)	51(1)
S(2)	1832(1)	972(1)	2707(1)	52(1)
S(3)	9868(1)	-2065(1)	1681(1)	62(1)
S(4)	7595(1)	-2615(1)	1930(1)	79(1)
C(1)	4048(4)	612(1)	2330(2)	35(1)
C(2)	5181(4)	609(1)	1990(2)	34(1)
C(3)	6205(4)	265(1)	2156(2)	35(1)
C(4)	7229(4)	199(1)	1821(2)	35(1)
C(5)	8137(4)	-226(1)	1985(2)	33(1)
C(6)	7604(4)	-694(1)	1883(2)	37(1)
C(7)	8326(4)	-1122(1)	2067(2)	36(1)
C(8)	7652(4)	-1608(1)	2003(2)	42(2)
C(9)	6198(4)	-1610(1)	2027(2)	38(2)
C(10)	5705(4)	-1294(1)	2436(2)	41(2)
C(11)	4360(4)	-1190(1)	2376(2)	38(2)
C(12)	3982(4)	-747(2)	2710(2)	37(2)
C(13)	3903(4)	-305(1)	2389(2)	36(1)
C(14)	3856(4)	152(1)	2677(2)	35(1)
C(15)	3759(4)	145(2)	3313(2)	42(2)
C(16)	3737(4)	-290(2)	3629(2)	50(2)
C(17)	3891(4)	-739(2)	3343(2)	49(2)
C(18)	3458(4)	-1441(2)	1926(2)	50(2)
C(19)	3922(4)	-1780(2)	1548(2)	54(2)
C(20)	5265(4)	-1856(2)	1583(2)	46(2)
C(21)	9662(4)	-1058(2)	2347(2)	39(2)
C(22)	10223(4)	-600(2)	2429(2)	43(2)
C(23)	9472(4)	-180(2)	2254(2)	41(2)
C(24)	7281(4)	511(2)	1326(2)	49(2)
C(25)	6319(4)	865(2)	1160(2)	52(2)
C(26)	5258(4)	905(1)	1473(2)	42(2)
C(27)	3218(4)	999(1)	2338(2)	36(1)
C(28)	1952(5)	1848(2)	2213(2)	54(2)
C(29)	1734(5)	2381(2)	2027(2)	75(2)
C(30)	1269(4)	1571(2)	2547(2)	54(2)
C(31)	107(5)	1720(2)	2831(3)	95(3)
C(32)	8283(4)	-2030(2)	1889(2)	49(2)
C(33)	9882(5)	-2701(2)	1561(2)	53(2)
C(34)	11079(5)	-2904(2)	1350(2)	66(2)
C(35)	8837(5)	-2953(2)	1675(2)	58(2)
C(36)	8617(5)	-3497(2)	1631(3)	78(2)
S(5)	-2141(1)	977(1)	9787(1)	45(1)
S(6)	66(1)	531(1)	9332(1)	47(1)
S(7)	1866(1)	4689(1)	9400(1)	47(1)
S(8)	4421(1)	4189(1)	9696(1)	48(1)
C(37)	313(4)	1396(1)	10044(2)	35(1)
C(38)	-399(4)	1768(1)	10377(2)	34(1)
C(39)	-511(4)	2253(1)	10179(2)	36(1)
C(40)	-1059(4)	2621(1)	10499(2)	37(1)
C(41)	-853(4)	3139(1)	10326(2)	38(2)
C(42)	457(4)	3276(1)	10325(2)	38(2)
C(43)	839(4)	3734(1)	10119(2)	36(1)
C(44)	2251(4)	3815(1)	10089(2)	35(1)
C(45)	3235(4)	3437(1)	10388(2)	36(1)
C(46)	3204(4)	2959(1)	10148(2)	40(2)
C(47)	3975(4)	2580(1)	10456(2)	38(2)
C(48)	3617(4)	2070(1)	10250(2)	35(1)
C(49)	2319(4)	1927(1)	10272(2)	38(2)
C(50)	1737(4)	1491(1)	10033(2)	35(1)
C(51)	2580(4)	1170(2)	9788(2)	52(2)
C(52)	3886(4)	1296(2)	9785(2)	61(2)
C(53)	4414(4)	1743(2)	10007(2)	49(2)
C(54)	4899(4)	2694(2)	10992(2)	49(2)
C(55)	5005(4)	3167(2)	11218(2)	55(2)
C(56)	4160(4)	3535(2)	10932(2)	47(2)
C(57)	-198(4)	4071(1)	9947(2)	43(2)
C(58)	-1498(4)	3950(2)	9976(2)	53(2)
C(59)	-1844(4)	3488(2)	10155(2)	49(2)
C(60)	-1641(4)	2480(2)	11002(2)	49(2)
C(61)	-1594(4)	2000(2)	11193(2)	52(2)
C(62)	-937(4)	1644(2)	10902(2)	43(2)
C(63)	-433(4)	1017(1)	9767(2)	35(1)
C(64)	-2428(4)	399(1)	9435(2)	40(2)
C(65)	-3769(4)	184(2)	9432(2)	62(2)
C(66)	-1421(4)	193(2)	9226(2)	42(2)
C(67)	-1378(4)	-298(2)	8918(2)	49(2)
C(68)	2743(4)	4188(1)	9782(2)	36(1)
C(69)	3185(4)	4951(2)	9099(2)	43(2)
C(70)	2863(4)	5414(2)	8731(2)	54(2)
C(71)	4341(4)	4716(2)	9231(2)	44(2)
C(72)	5612(4)	4861(2)	9032(2)	59(2)

0.063–0.100 mm, Laufmittel CH₂Cl₂/Cyclohexan 4:1, v/v). Ausb. 720 mg (61%), Schmp. 271 °C, *R_f* 0.80. — MS (70 eV): 588.1095 [M⁺] (100%, ber. 588.1074). — ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, TMS_{int}): δ = 1.96 (s, 12H, CH₃), 7.39–7.47 (m, 12H, Aryl-H), 7.64 (m, 4H, Aryl-H). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 660 cm⁻¹ (m), 710 (vs), 725 (vs), 800 (vs), 1110 (m), 1605 (s), 2960 (m), 3100 (w).

C₃₆H₂₈S₄ (588.9) Ber. 588.1074 Gef. 588.1095(MS)

Ber. C 73.43 H 4.79 Gef. C 72.86 H 4.85

Röntgen-Kristallstrukturanalyse von 3¹²: Kristalldimensionen 0.4 × 0.5 × 0.6 mm; gelbe Kristalle. Kristalldaten: C₃₆H₂₈S₄, *M_r* = 588.86; monoklin, Raumgruppe *P*_{2₁}/*n* (Nr. 14), *a* = 1025.6(7), *b* = 2724.0(12), *c* = 2176.3(12) pm, β = 100.83(5)°, *V* = 5.971 nm³, *Z* = 8, *d*_{ber.} = 1.31 g/cm³, μ(Mo-*K*_α) = 0.33 mm⁻¹. Mit einem Nicolet-R3m-Vierkreisdiffraktometer (Graphitmonochromator, Mo-*K*_α-Strahlung, λ = 71.069 pm) wurden 7793 unabhängige Reflexe (2Θ_{max} = 45°; ω-Scans) bei Raumtemperatur gemessen. 5302 Reflexe mit |*F*| > 4σ(*F*) wurden zur Strukturlösung (Direkte Methode) und -verfeinerung (721 Parameter) verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome, durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert, wurden mit einem Reiter-Modell verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte auf einen *R*-Wert von 0.044 (*R_w* = 0.042, w⁻¹ = σ²(*F*) + 0.0005 *F*²). Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit den Programmen SHELXS-90¹³) und SHELX-76¹⁴) durchgeführt. Atomkoordinaten und *U*(eq)-Werte finden sich in Tab. 2.

CAS-Registry-Nummern

1: 130201-33-1 / 2: 130201-34-2 / 3: 130201-35-3 / 4: 130201-36-4 / 5: 69212-98-2 / 6: 25032-74-0 / 7: 130201-37-5 / CuCl₂: 7447-39-4 / Benzophenon: 119-61-9 / 1,3-Propandiol: 504-63-2 / Malonsäure-

dinitril: 109-77-3 / Bis(trimethylsilyl)carbodiimid: 1000-70-0 / 1,2-Dibromethan: 106-93-4

- ^{1) 1a)} J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr., J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 948. — ^{1b)} L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, A. J. Heeger, *J. Solid State Commun.* **12** (1973) 1125.
- ²⁾ Übersichten: ^{2a)} F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart 1989. — ^{2b)} F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 227.
- ³⁾ Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1052.
- ⁴⁾ A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **96** (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 447.
- ⁵⁾ A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J. U. von Schütz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 449.
- ⁶⁾ N. Sommer, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 2837.
- ⁷⁾ A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 618.
- ⁸⁾ K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2674.
- ⁹⁾ J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 831.
- ¹⁰⁾ D. E. Pearson, H. W. Pope, W. W. Hargrove, W. E. Stamper, *J. Org. Chem.* **23** (1958) 1412.
- ¹¹⁾ L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 195.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zu der Röntgen-Kristallstrukturanalyse können im Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54889, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹³⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-90, *A Programm for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **46** (1990) 467.
- ¹⁴⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *A Programm for Crystal Structure Determination*, Universität Cambridge, 1976.

[298/90]