

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

RADIKALIONEN 80^{1,2} MEHRFACH THIADIAZOL-ÜBERBRÜCKTE BENZOL- UND P-BENZOCHINON-RADIKAL- ANIONEN UND IHRE Cr-, Mo- UND W-PENTACARBONYL-KOMPLEXE

Hans Bock^a, Peter Hänel^a, Richard Neidlein^b

^a Chemische Institute der Universitäten Frankfurt, Niederurseler Hang ^b Frankfurt (M) 50 und Heidelberg, Heidelberg, FRG

To cite this Article Bock, Hans , Hänel, Peter and Neidlein, Richard(1988) 'RADIKALIONEN 80^{1,2} MEHRFACH THIADIAZOL-ÜBERBRÜCKTE BENZOL- UND P-BENZOCHINON-RADIKAL- ANIONEN UND IHRE Cr-, Mo- UND W-PENTACARBONYL-KOMPLEXE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 39: 3, 235 — 252

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808072880

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808072880>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

RADIKALIONEN 80^{1,2}

MEHRFACH THIADIAZOL-ÜBERBRÜCKTE BENZOL- UND *P*-BENZOCHINON-RADIKAL- ANIONEN UND IHRE Cr-, Mo- UND W- PENTACARBONYL-KOMPLEXE

HANS BOCK,^a PETER HÄNEL^a und RICHARD NEIDLEIN^b

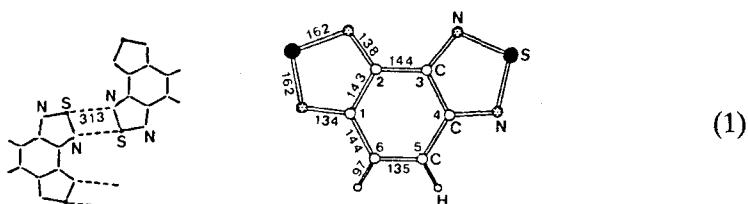
Chemische Institute der Universitäten Frankfurt,^a Niederurseler Hang, D-6000
Frankfurt (M) 50 und Heidelberg,^b Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg,
FRG

(Received March 8, 1988)

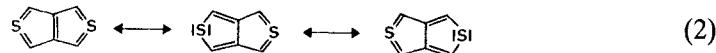
Stable radical anions of bis(thiadiazolo)-*p*-benzoquinone as well as of bis- and tris(thiadiazol)benzene derivatives form on one-electron reduction using potassium/[2.2.2.] cryptand in THF solution. According to the assigned ESR spectra, their electron-rich sulfur centers exhibit especially large spin populations. On addition of THF soluble alkalinmetal salts, the ESR signals vanish, whereas with metal hexacarbonyls $\text{Me}(\text{CO})_6$ paramagnetic mono- ($\text{Me} = \text{W}$) and di(metallpentacarbonyl) ($\text{Me} = \text{Cr, Mo, W}$) complexes result, for which HMO-McLachlan calculations suggest preferred coordination at the N centers of the same thiadiazol bridge.

Stabile Radikalionen von Bis(thiadiazol)-*p*-benzoquinon sowie von Bis- und Tris(thiadiazol)-benzol-Derivaten entstehen bei Einelektronen-Reduktion mit Kalium/[2.2.2.]-Kryptand in THF-Lösung. Nach den zugeordneten ESR-Spektren weisen ihre elektronenreichen Schwefel-Zentren besonders große Spinpopulationn auf. Bei Zugabe THF-löslicher Alkalimetall-Salze verschwinden die ESR-Signale, während sich mit Hexacarbonylen $\text{Me}(\text{CO})_6$ paramagnetische mono- ($\text{Me} = \text{W}$) und di(Metallpentacarbonyl)-Komplexe ($\text{Me} = \text{Cr, Mo, W}$) bilden, für welche HMO-McLachlan-Berechnungen bevorzugte Koordination an den N-Zentren der gleichen Thiadiazol-Brücke nahelegen.

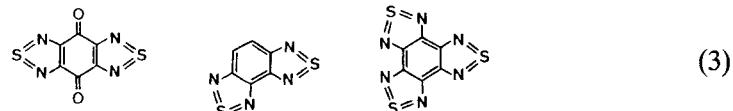
Chalcogendiimid-substituierte Benzol-Derivate³ kristallisieren unter Ausbildung von Bandstrukturen, z.B. Benzo[1,2-c:3,4-c']bis-[1,2,5]-thiadiazol:³



Donator/Akzeptor-Komplexe z.B. mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon zeigen elektrische Leitfähigkeit.³ Struktur (1) ist zu entnehmen, daß Thiadiazol-Brückensubstituenten den Kohlenstoff-Sechsring stark stören, so sinkt die Bindungslänge $d(\text{C}_5\text{C}_6)$ auf den Wert für eine C=C-Doppelbindung.³ Die Schwefeldiimid-Brücken mit einem S-Zentrum der formalen Oxidationsstufe +4 sind durch kurze $\text{—N}=\text{C}$ -Mehrfach-bindungen mit dem C₆-Kern verknüpft, der



hierdurch Hexaradialen-Anteile erhält. Das chamäleon-artige Bindungssystem, das sich im Prototyp Thieno-[3,4-c] thiophen ausgeprägt vorfindet,⁴ ist vielfach untersucht worden.⁵ Im Hinblick auf die hier beschriebenen Einelektronen-Reduktionen von Bis[1.2.5.]thiadiazolo[2.3-c:5,6-c']-1,4-*p*-benzochinon,⁶ von Benzo-[1.2-c:3,4-c']bis-[1.2.5]thiadiazol⁷ sowie von Benzo-[1.2-c:3.4c':5.6-c"]tris[1.2.5]thiadiazol^{7,8}

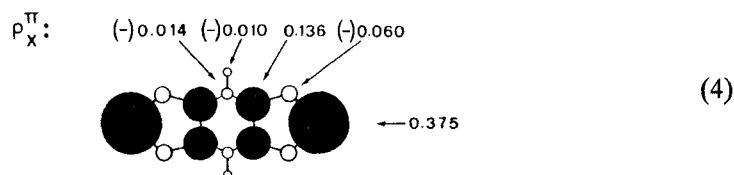


ist zu erwähnen, daß das Radikal anion des einfach NSN-überbrückten 2,1,3-Benzothiadiazols⁹ wie seine paramagnetischen mono- und binuklearen Cr-, Mo- und W-pentacarbonyl-Komplexe⁹ bereits ESR-spektroskopisch charakterisiert worden sind. Die weiterführende Untersuchung der Radikal anionen (3) ist vor allem deshalb von Interesse, weil sie Chelat-Zangen O=C—C=N= oder =N—C=C—N= aufweisen und daher auch Kontakt-Ionenpaare [M^{·-} Me[⊕]]^{·-} (n-1)[⊕] oder ringüberbrückende Metalltetracarbonyl-Komplexe bilden können.

BIS(THIADIAZOLO)-*P*-BENZOSEMICHINON-RADIKALANION

Bei der Reduktion von Bis ([1.2.5]thiadiazolo[2.3-c:5.6-c'])-1,4-benzochinon in THF mit [2.2.2]-Kryptand-Zusatz an einem Kalium-Metallspiegel (vgl. Exp. Teil) wird folgende Temperaturabhängigkeit beobachtet: Die schwach gelbe, etwa 10⁻³ molare Lösung ändert ihre Farbe in ein helles Grün, sobald sie bei 295 K mit dem Kaliumspiegel in Berührung kommt; zugleich wird ein starkes, jedoch unaufgelöstes ESR-Signal bei *g* = 2.0051 registriert (Abbildung 1A). Abkühlen der Probe auf 200 K ändert die Farbe nach Blau, erniedrigt den *g*-Faktor geringfügig auf 2.0048 und es wird das für 4 äquivalente Stickstoffe (I(N) = 1) erwartete Nonett mit einer Kopplungskonstante *a*_N = 0.056 mT aufgelöst (Abbildung 1B).

Die relativ kleine Kopplung *a*_N = 0.056 mT belegt eine nur geringe Spinpopulation an den Stickstoffatomen: die *s*-Spindichte beträgt bei Annahme einer isotropen ¹⁴N-Kopplung von 55.7 mT jeweils nur 0.1%. Dieser experimentelle Befund wird von einer HMO/McLachlan-Rechnung mit den Parametern (*k*_{CC} = *k*_{CN} = 1; *h*_N = 1.0; *h*_S = 1.1; *k*_{NS} = 0.7; *h*₀ = 1.6; *k*_{CO} = 1.3 und *λ* = 1.2) reproduziert, welche die geringen π -Spinpopulationen an den Stickstoffzentren sowie an den Carbonylgruppen deutlich widerspiegeln:



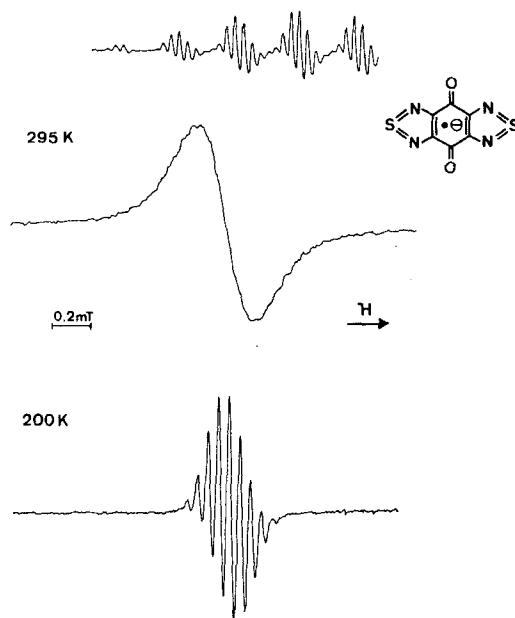
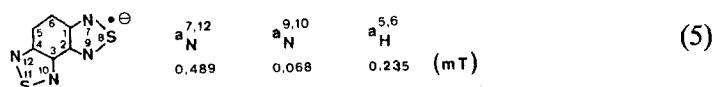


ABBILDUNG 1. ESR-Spektren des aus Bis(thiadiazolo)-p-benzochinon bei Reduktion mit K/[2.2.2.-]Kryptand in THF entstehenden Radikal anions bei 295 K und bei 200 K. (Eichung: Perylen-Radikal anion).

Wie ersichtlich befinden sich ungefähr 75% der Gesamtspindichte an den beiden Schwefelzentren, deren Kopplung aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit von nur 0.76% des Isotops ^{33}S ($I = 3/2$) im ESR-Spektrum nicht sichtbar wird, da die relative Intensität jeder der 4 zu einer Hauptlinie gehörenden ^{33}S -Satellitenkopplungen nur etwa 0.35% betragen sollte.

BIS- UND TRIS(THIADIAZOLO)BENZOL-RADIKALANIONEN

Die Einelektronen-Reduktion des nach⁷ dargestellten Benzo[1.2-c:3.4-c']-bis[1.2.5]thiadiazols (3) in THF-Lösung mit einem Zusatz von [2.2.2.-]Kryptand am Kalium-Metallspiegel bei 295 K führt zu einem intensiven, rund 2 mT breiten ESR-Signal vom Typ des in Abbildung 1 (295 K) vorgestellten, das auch bei Temperaturerniedrigung keinerlei Aufspaltung durch Hyperfeinwechselwirkungen erkennen lässt. Da die Spinverteilung im Bis(thiadiazolo)benzol-Radikal anion experimentell nicht zu ermitteln ist, werden folgende Erwartungswerte der Kopplungskonstanten nach dem HMO-McLachlan-Verfahren mit den bewährten Literatur-Parametern¹⁰ ($k_{\text{CC}} = k_{\text{CN}} = 1$; $h_{\text{N}} = 1.0$; $h_{\text{S}} = 1.1$; $k_{\text{NS}} = 0.7$; $\lambda = 1.2$ und $Q = 2.3$ mT) abgeschätzt:



Trotz der wesentlich erhöhten Beträge der Stickstoff-Kopplungen a_N ^{7,12} werden die relativ zum Bis(thiadiazol)-*p*-benzosemichinon-Radikalanion (4) zwar geringeren, jedoch immer noch beträchtlichen π -Spinpopulationen $\rho_S^\pi = 0.139$ sowie Ladungsdichten $q_S^\pi = 1.6$ berechnet.

Zufriedenstellendere ESR-Daten liefert das Tris(thiadiazol)benzol-Radikalanion. Die Ausgangsverbindung, Benzol[1.2-c:3.4-c':5.6-c'']tris[1.2.5]thiadiazol,^{7,8} wird in 4 Syntheseschritten nach,⁷ jedoch mit veränderter Nitrierungsstufe (vgl. Exp. Teil) in gelblichen Kristallen gewonnen. Cyclische Voltammetrie unter aprotischen Bedingungen (DMF, 0.1 m TBAP, Glaskohlenstoffelektrode gegen SCE mit $v = 100$ mV/s) liefert 2 Reduktionspotentiale: ein erstes, reversibles ($\Delta E = 69$ mV) bei -1.09 V sowie ein zweites, quasi-reversibles ($\Delta E = 90$ mV) bei -1.58 V. Wie nach diesen CV-Daten zu erwarten, entsteht bei der Einelektronen-Reduktion in THF unter Zusatz von [2.2.2.-]Kryptand am Kalium-Metallspiegel ein persistentes¹¹ Radikalanion: Nach sofortiger Grünfärbung der Lösung wird bei 295 K ein intensives ESR-Signal mit ausgeprägter Hyperfeinaufspaltung registriert (Abbildung 2).

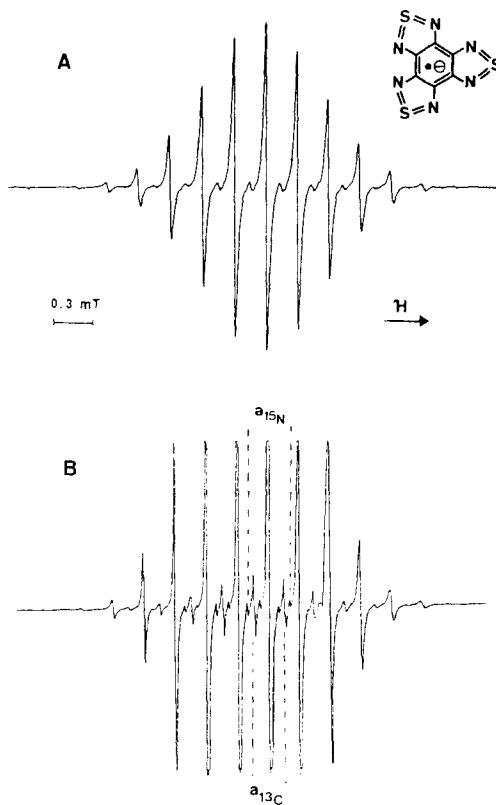
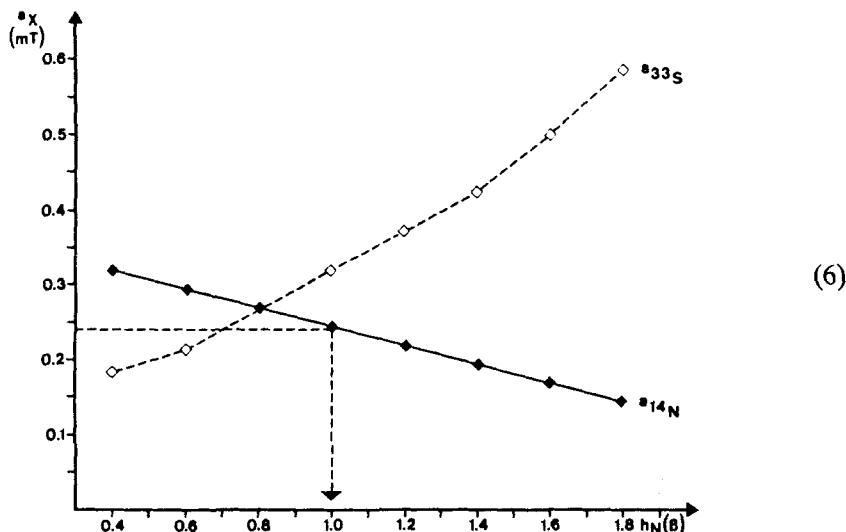


ABBILDUNG 2. ESR-Spektrum des Tris(thiadiazol)benzol-Radikalanions bei 295 K in THF, erzeugt durch Reduktion mit Kalium unter Zusatz von [2.2.2.-]Kryptand (A), sowie die mit hoher Verstärkung aufgenommenen ¹³C und ¹⁵N-Satellitenkopplungen (B).

Das ESR-Spektrum des Tris(thiadiazol)benzol-Radikal anions (Abbildung 2A) wird vom Tridezett der 6 äquivalenten Stickstoffe mit der Kopplungskonstanten $a_N = 0.23$ mT dominiert. Verstärkung (Abbildung 2B) erlaubt, zusätzlich die ^{13}C - (rel. Intensität jeder Linie etwa 3.5%) und ^{15}N -Satellitenkopplungen (rel. Intensität jeder Linie etwa 1.2%) von $a_{^{13}\text{C}} = 0.22$ mT und $a_{^{15}\text{N}} = 0.31$ mT zu ermitteln. Selbst unter diesen optimalen Meßbedingungen gelingt es nicht, die ^{33}S -Satellitenkopplung in natürlicher Häufigkeit von nur 0.76% zu beobachten (relative Intensität jeder Linie nur etwa 0.5%). Zur Abschätzung der ^{33}S -Kopplungskonstanten wird daher die Abhängigkeit von $a_{^{14}\text{N}}$ und $a_{^{33}\text{S}}$ vom Störparameter h_N nach HMO/McLachan berechnet (Parameter-Satz vgl. (4) und (5): $k_{\text{CC}} = k_{\text{CN}} = 1.0$, $k_S = 1.1$, $k_{\text{NS}} = 0.7$, $\lambda = 1.2$ und $Q = 2.3$ mT):

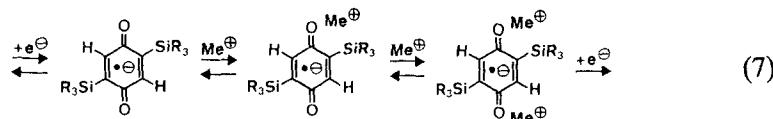


Wie ersichtlich steigt die ^{33}S -Kopplungskonstante mit steigender Akzeptor-Störung h_N steil an. Mit dem üblichen Betrag^{12,13} des Parameters $h_N = 1$ resultiert eine Stickstoffkopplung $a_N^{\text{ber.}} = 0.24$ mT nahe des experimentellen Wertes (Abbildung 2A) von 0.23 mT. Die berechnete ^{33}S -Kopplung von 0.3 mT suggeriert, daß auch im Tris(thiadiazol)-benzol-Radikal anion die Schwefel-Zentren eine hohe π -Spin-population ($\rho_S^\pi = 0.135$) und Ladungsdichte ($q_S^{\text{HMO}} = 1.6$) aufweisen.

EINELEKTRONEN-REDUKTIONEN UNTER ZUSATZ THF-LÖSLICHER ALKALIMETALLSALZE

Zusatz THF-löslicher Alkalimetall-Salze wie $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ bei der $\text{K}/[2.2.2.]$ -Kryptand-Reduktion von Bis(thiadiazolo)-*p*-benzochinon bewirkt sofortiges Verschwinden des ESR-Signalmusters und Abscheiden eines gelblichen Niederschlages aus vermutlich Metallpolysulfid und Schwefel. Die für Semichinon-Radikal anionen typische Bildung von Ionenpaar-Radikalen oder Tripelionen-Radikalkationen,¹⁴⁻¹⁶ besonders deutlich ESR-spektroskopisch sichtbar beim 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzosemichinon-Radikal anion mit nur 2 äquivalenten

Sechsring-Wasserstoffen:^{14,17}

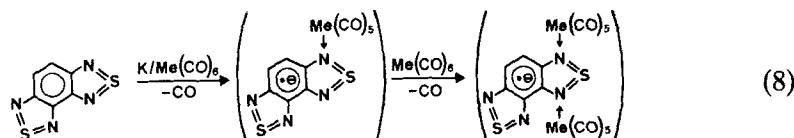


wird trotz der 4-fachen ($O=C-C-N=$) Chelatzangen des Bis(thiadiazol)-*p*-benzosemichinon-Radikal anions (Abbildung 1) nicht beobachtet. Bekannt ist, daß selbst tertiäre Phosphansulfide R_3PS reduktiv leicht entschwefelt werden,¹⁸ und insbesondere, daß sich Thiadiazol-Derivate bei Reduktion in protischer Lösung unter Bildung von H_2S sowie des betreffenden Diamines zersetzen.¹⁹ Möglicherweise begünstigt eine Koordination des Li^{+} -Kations mit hoher effektiver Ionenladung n^{+}/r_L^{+} ¹⁶ an die im Bis(thiadiazol)-*p*-benzosemichinon-Radikal anion (4) besonders elektronenreichen Schwefelzentren die Zersetzung unter Abspaltung von $(Li^{+}S^{2-})^{+}$.

Auch bei den Bis- und Tris(thiadiazol)benzol-Radikal anionen führen Komple xierungsversuche (7) durch Zufügen THF-löslicher Alkalimetall-salze wie der Tetraphenylborate selbst bei tiefer Temperatur von nur 200 K zu sofortiger Lösung des ESR-Signals und zur Ausscheidung eines vermutlich aus Alkalimetall-sulfiden oder -polysulfiden bestehenden Niederschlages, wie er auch bei der Reduktion von Phosphansulfiden mit Alkalimetallen beobachtet wird.¹⁸ Für eine Bildung o-Semichinon-analoger und durch Chelat-Koordination begünstigter Ionenpaar-Radikale (7) ergeben sich keinerlei ESR-Hinweise.

METALLPENTACARBONYL-KOMPLEXE VON BIS(THIADIAZOL)BENZOL-RADIKALANION

Erfolgt die K/[2.2.2.]-Kryptand-Reduktion des Bis(thiadiazol)benzols in Gegenwart jeweils eines Überschusses von Chrom-, Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl,¹⁰ so werden bei Raumtemperatur ESR-Spektren mit aufgelöster Hyperfeinstruktur registriert (Abbildung 3 und 4), deren Signalmuster auf eine Bildung unsymmetrischer Metallcarbonyl-Komplexe der erzeugten Radikal anionen schließen lassen:



Die Komplexierung verläuft unterschiedlich rasch: Während mit Chrom- und Molybdänhexacarbonyl sofort die Bis(metallpentacarbonyl)-Komplexe entstehen (Abbildung 3), läßt sich bei Umsetzung mit $W(CO)_6$ zunächst ein einkerniger Wolframpentacarbonyl-Komplex ESR-spektroskopisch nachweisen (Abbildung 4); das zweifach Wolframpentacarbonyl-substituierte Bis(thiadiazol)benzol-Radikal anion entsteht erst nach mehrstündigem Stehen der THF-Lösung bei Raumtemperatur.

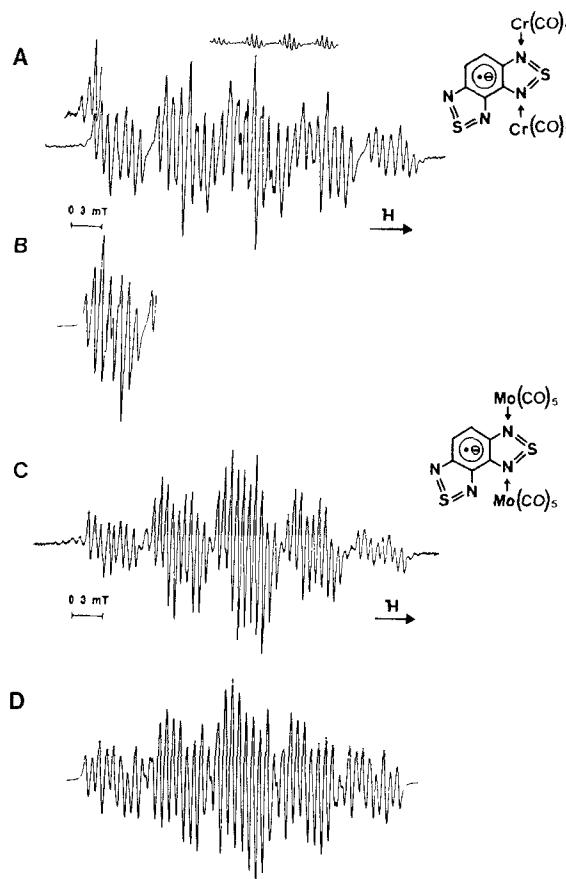


ABBILDUNG 3. ESR-Spektrum der Radikal anion-Komplexe Bis(thiadiazol)benzol-7,9-bis(chrompentacarbonyl) (A) und Bis(thiadiazol)benzol-7,9-bis(molybdänpentacarbonyl) (C) bei 295 K in THF sowie Computersimulationen des Tieffeldrand-Signals (B) und des Gesamtspektrums (D) mit den ESR-Daten (Tabelle I) und Linienbreiten von 0.025 mT (B) oder 0.03 mT (D).

Den ESR-Spektren der Metallpentacarbonyl-Komplexe des Bis(thiadiazol)-benzol-Radikal anions (Abbildung 3 und 4) ist zu entnehmen:

Bis(chrompentacarbonyl)-Komplex: Das ESR-Signalmuster (Abbildung 3A) wird durch ein Stickstoff-Quintett dominiert, das aus den vergleichbar großen Kopplungen an den beiden $(OC)_5Me \rightarrow N$ -Koordinationszentren resultiert (Tabelle I). Durch Simulation des ESR-Tieffeld-Randbereiches (Abbildung 3B) lassen sich die beiden kleineren Stickstoffkopplungen von 0.07 mT sowie eine Protonenkopplung von 0.17 mT sichern (Tabelle I). Auch die Gesamtbreite des ESR-Spektrums von 2.9 mT wird durch Simulation ausgehend von den tabellierten Daten mit 2.93 mT zufriedenstellend wiedergegeben.

Bis(molybdänpentacarbonyl)-Komplex: Die Ähnlichkeit des ESR-Spektrums (Abbildung 3C) mit dem des Chrom-Komplexes (Abbildung 3A) ist offensichtlich und belegt gleichartige Koordination. Analyse der stärker aufgespaltenen Randbereiche liefert 2 Stickstoffkopplungen von 0.07 mT und 0.13 mT sowie eine Protonenkopplung von 0.22 mT. Die Beträge der beiden größeren Stickstoff-

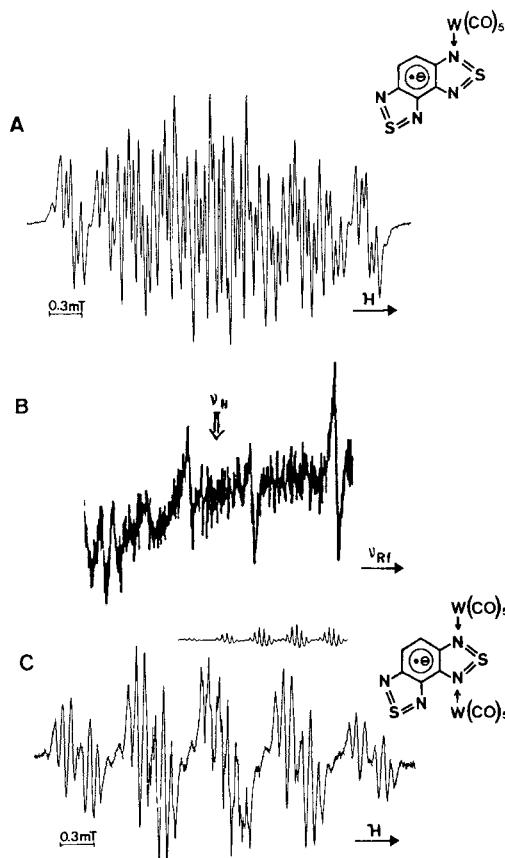


ABBILDUNG 4. ESR-Spektrum des einkernigen Radikal anion-Komplexes Bis(thiadiazol)benzol-7-mono(wolframpentacarbonyl) bei 295 K in THF (A) sowie sein ENDOR-Spektrum im Bereich von 3 bis 20 MHz bei 210 K (B) und ESR-Spektrum des zweikernigen Bis(thiadiazol)benzol-7,9-bis(wolframpentacarbonyl)-Radikal anions bei 295 K in THF (C).

kopplungen werden durch Simulationsoptimierung zu 0.58 mT und 0.65 mT ermittelt (Tabelle I).

Mono(wolframpentacarbonyl)-Komplex: Das ESR-Signalmuster (Abbildung 4A) lässt ein Dublett eines der nichtäquivalenten Wasserstoffe erkennen; die Beträge der beiden ^1H -Kopplungen von 0.32 mT und 0.08 mT können aus dem bei 210 K aufgenommenen ENDOR-Spektrum (Abbildung 4B) abgelesen werden. Die beiden größeren Stickstoffkopplungen lassen sich anhand intensitätsstarker Linien abschätzen; die beiden kleineren durch Analyse der Randbereiche (Tabelle I).

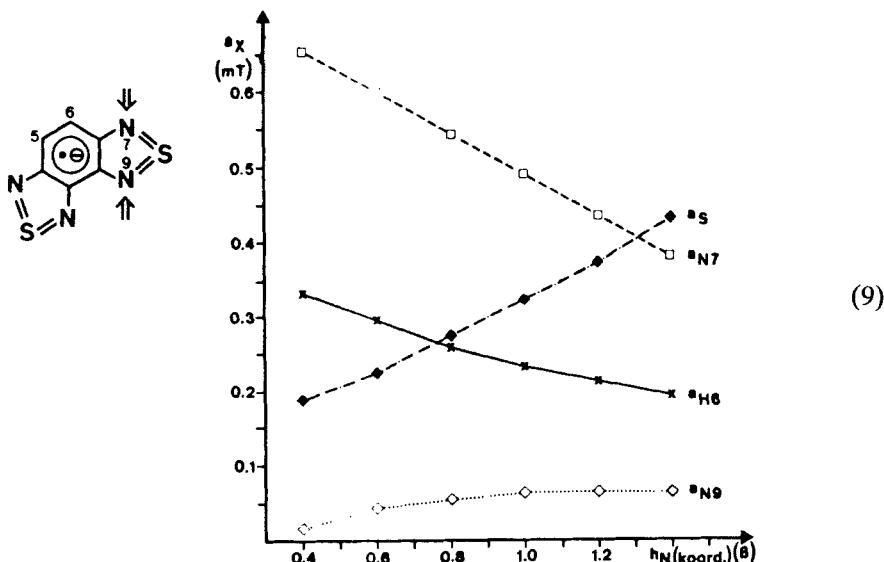
Bis(wolframpentacarbonyl)-Komplex: Nach mehrstündigem Stehenlassen der Reduktionslösung wird ein ESR-Spektrum (Abbildung 4C) registriert, welches die durch ein ^1H -Dublett bedingte Aufspaltung der einzelnen Signalgruppen ausgeprägter zeigt. Das dominierende Quintett, hervorgerufen durch die beiden vergleichbar großen Stickstoffkopplungen von 0.55 mT und 0.66 mT kann durch Übermodulation weiter verdeutlicht werden, desgleichen die beiden zufällig entarteten kleineren Stickstoffkopplungen von 0.063 mT (Tabelle I).

TABELLE I

g-Faktoren und Kopplungskonstanten a_X (mT) der untersuchten Metallpentacarbonyl-Komplexe des Bis(thiadiazol)benzol-Radikalions. Zur Zuordnung der ESR-Signalmuster (Abbildung 3 und 4) sind die nach dem HMO/McLachlan-Verfahren abgeschätzten Kopplungskonstanten a_X (mT) für $(OC)_5Me$ -Koordination an die jeweils spezifizierten N-Zentren angegeben (vgl. Text)

$M^{+}[Me(CO)_5]_n$	Me	<i>g</i>	a_N^7	a_N^9	a_N^{10}	a_N^{12}	a_H^5	a_H^6
$n = 1$	W	2.0051	0.55	0.66	0.04	0.08	0.32	0.08
$n = 2$	Cr	2.0044	0.58	0.66	0.07	0.07	0.17	—
	Mo	2.0051	0.58	0.65	0.07	0.13	0.22	—
	W	2.0066	0.55	0.66	0.063	0.063	0.22	—
$(c_{8,\mu}^{HMO})^2 Q $	$N \leftarrow Me$							
	—	0.489	0.068	0.068	0.489	0.235	0.235	
	N7	0.426	0.441	-0.070	0.246	0.292	0.087	
	N9	0.710	0.428	0.074	-0.029	0.066	0.070	
	N7/N9	0.510	0.473	-0.010	0.040	0.158	0.034	
	N7/N10	0.339	0.153	0.013	0.528	0.315	0.116	
	N7/N12	0.336	0.129	0.129	0.336	0.213	0.213	
	N9/N10	0.178	0.402	0.402	0.178	-0.037	-0.037	

Wie ersichtlich wird die Zuordnung der ESR-Spektren (Abbildung 3 und 4) durch die unsymmetrischen Substitutionsmuster der Metallpentacarbonyl-Komplexe des Bis(thiadiazol)benzol-Radikalions erschwert, welche bis zu 6 unterschiedliche Kopplungen sowie zahlreiche Signale vergleichbarer Intensität bedingen. Auch die anisotropen Linienverbreiterungen tragen dazu bei, daß perfekte Computersimulationen bestenfalls zufällig gelingen (Abbildung 3D). Zur ESR-Interpretation bieten sich daher zusätzliche HMO-McLachlan-Rechnungen mit dem bewährten (vgl. (5) und (6)) Parametersatz¹⁰ ($k_{CC} = k_{CN} = 1$; $h_N = 1$; $h_S = 1.1$, $k_{NS} = 0.7$; $\lambda = 1.2$ und $Q = 2.3$ mT) in Abhängigkeit vom N-Störparameter $h_{N(\text{koord.})}(\beta)$ an, welcher zwischen 0.4 und 1.4 in Schritten von 0.2 β -Einheiten variiert wird. Für N7/N9-Koordination resultiert:



Die Störung 1. Ordnung verändert den Typ des hier betrachteten untersten unbesetzten Molekülorbitals im gewählten h_N -Bereich nicht. Steigender Betrag des Coulombintegrals h_N führt zu charakteristischen Änderungen der Radikal anion-Kopplungskonstanten a_x . Bestmögliche Übereinstimmung experimenteller und berechneter Werte wird mit einem Störparameter $h_{N(\text{koord.})} = 1.4$ und unter den Annahmen erreicht, daß Kombination in den Mono-Komplexen an N7 und in den Bis-Addukten an N7 und N9 erfolgt.

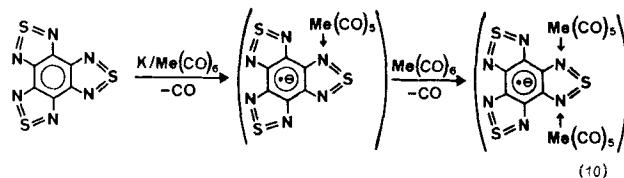
Ein Vergleich experimenteller und berechneter Kopplungskonstanten ergibt: Für den Mono(wolframpentacarbonyl)-Komplex wird bestmögliche Übereinstimmung bei Annahme von N7 als sterisch weniger behindertem Koordinationszentrum erzielt; lediglich die zu groß vorausgesagte Kopplung a_{N12} weicht ab. Demgegenüber müßte das bei einer Chelatisierung zwischen den Zentren N7 und N12 zu erwartende ESR-Spektrum aus Quintetts jeweils äquivalenter Stickstoffe der relativen Intensitäten 1:2:3:2:1 sowie aus einem 1:2:1-Triplett der äquivalenten Ringwasserstoffe bestehen. Für die zweifachen $(\text{OC})_5\text{Me}$ -Addukte an das Bis(thiadiazol)benzol-Radikal anion korrelieren die Werte für N7/N9-Störung zufriedenstellend, die jeweils 2 große und 2 kleine N-Kopplungen sowie zwei unterschiedliche H-Kopplungen widerspiegeln. Ausschließen lassen sich insbesondere die symmetrischen Substitutionsmuster N7/N12 und—sterisch ohnedies unwahrscheinlich—N9/N10. Für die weitere Möglichkeit N7/N10 divergieren die vorausgesagten N- und H-Kopplungen sowohl bezüglich der experimentell für alle 3 Komplexe gesicherten jeweils 2 größeren und 2 kleineren Kopplungskonstanten a_{N7}/a_{N9} und a_{N10}/a_{N12} als auch nur eines erkennbaren Protonen-Dubletts. Zusammenfassend werden daher die ESR-Signalmuster, welche die Nichtäquivalenz der 4 N-Zentren und der beiden Ringwasserstoffe zweifelsfrei belegen, unter den Annahmen zugeordnet, daß Metallpentacarbonyl-Einheiten in den Mono-Komplexen an das Zentrum N7 und bei zweifacher Addition an die Zentren N7 und N9 koordinieren.

Die getroffene ESR-Zuordnung entspricht der Erwartung für die bei Umsetzung mit $\text{W}(\text{CO})_6$ nachgewiesene aufeinanderfolgende Mono- und Disubstitution (8): Nach Erstaddition an den durch Reduktion zum Radikal anion in seiner Basizität erhöhten Thiadiazol-Stickstoff, wird der gleiche und nun den größeren Anteil der negativen Überschuladung enthaltende Ring erneut substituiert. Eine der Komplexbildung möglicherweise vorgelagerte π -Koordination wird ESR-spektroskopisch ebenso wenig beobachtet wie die für neutrale Metallcarbonyl-Komplexe mit $\text{N}=\text{S}=\text{N}$ -Liganden NMR-spektroskopisch nachgewiesene Fluktuation zwischen den beiden N-Koordinationszentren.²⁰ Eine S-Koordination¹⁰ kann für die zweifachen Komplexe des Bis(thiadiazol)benzol-Radikal anions anhand der ESR-Daten (Tabelle I) ausgeschlossen werden; desgleichen die bevorzugte Bildung eines Metalltetracarbonyl-Komplexes an den räumlich benachbarten Koordinationszentren N9 und N10.

METALLPENTACARBONYL-KOMPLEXE VON TRIS(THIADIAZOL)BENZOL-RADIKALANIONEN

Wird Tris(thiadiazol)benzol in THF-Lösung, welche zusätzlich [2.2.2.]Krypand sowie einen Überschuß von Chrom-, Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl

enthält, bei 295 K an einem Kaliummetall-Spiegel reduziert, so entstehen wie beim Bis(thiadiazol)benzol (8) sofort farbige Radikalanionen-Komplexe:



Ihre ESR-Spektren (Abbildungen 5 bis 7) zeigen ebenfalls aufgelöste Hyperfeinstrukturen und erneut ermöglicht die langsamer verlaufende Zweitsubstitution mit $W(CO)_6$ den Nachweis eines einkernigen Radikalanion-Zwischenkomplexes (Abbildung 5).

In enger Anlehnung an die ESR-Zuordnung der Metallpentacarbonyl-Komplexe des Bis(thiadiazol)benzol-Radikalanions (vgl. vorangehendes Kapitel) seien die ESR-Spektren (Abbildung 5 bis 7) wie folgt diskutiert: Mono(wolfram-pentacarbonyl)-Komplex: Das ESR-Signalmuster um $g = 2.0051$ (Abbildung 5A) lässt unterschiedliche Stickstoff-Kopplungen erkennen, deren Beträge ausgehend von einer Abschätzung anhand der intensivsten Linien durch anschließende Optimierung der Computersimulation (Abbildung 5B) zu 0.054 mT, 0.230 mT, 0.465 mT und 0.64 mT ermittelt werden (Tabelle II). Das ESR-Spektrum beginnt

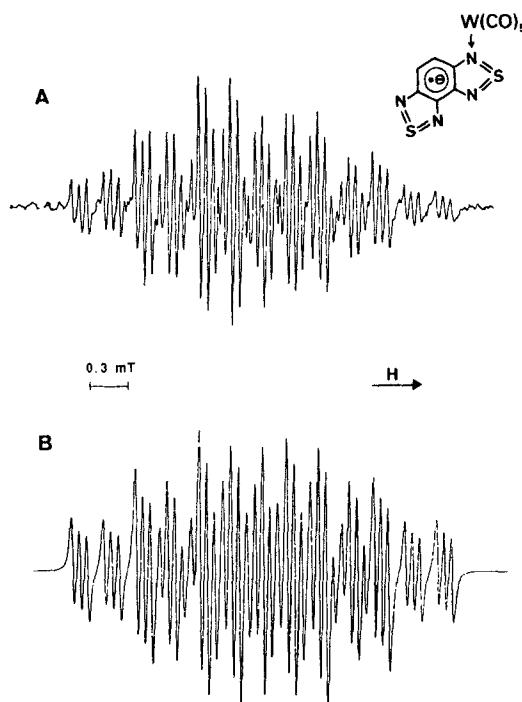


ABBILDUNG 5. ESR-Spektrum des Wolfram-pentacarbonyl-Komplexes von Tris(thiadiazol)benzol-Radikalanion bei 295 K in THF (A) und seine Computersimulation mit den ESR-Daten (Tabelle II) und einer Linenbreite von 0.025 mT (B).

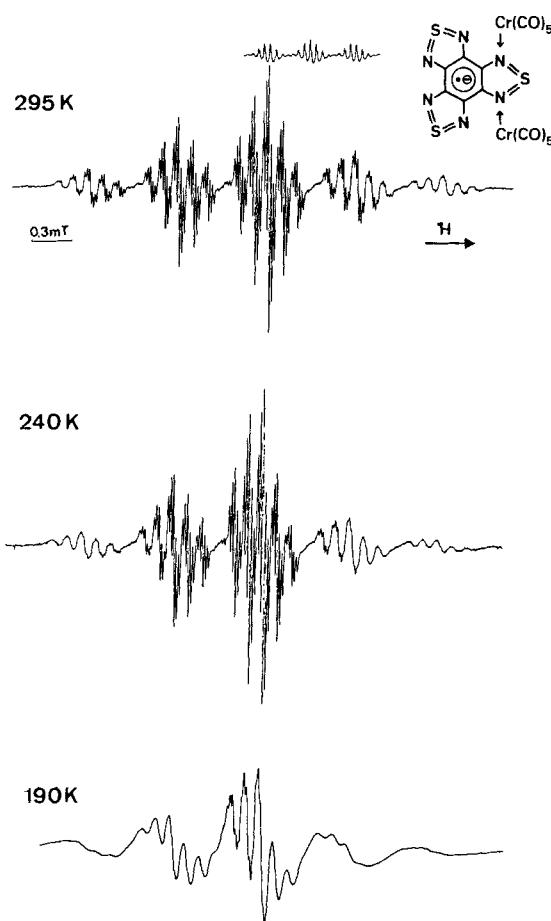


ABBILDUNG 6. ESR-Spektrum des Bis(chrompentacarbonyl)tris(thiadiazol)benzol-Radikal anions in THF bei 295 K, bei 240 K sowie 190 K.

sich bei 295 K nach 10 Minuten zu verändern, und nach etwa einer Stunde wird das des zweifach substituierten Komplexes (Abbildung 7) registriert.

Bis(chrompentacarbonyl)-Komplex: Sein ESR-Spektrum (Abbildung 6: 295 K) ist unmittelbar nach der Reduktion von Tris(thiadiazol)benzol in THF-Lösung mit Zusätzen von [2.2.2.-]Kryptand sowie überschüssigem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ am Kaliummetall-Spiegel bei 295 K aufgenommen worden. Das um $g = 2.0045$ zentrierte Signalmuster besteht aus 3 Stickstoff-Quintetts mit den Kopplungskonstanten $a_N = 0.018 \text{ mT}$, 0.109 mT und 0.680 mT (Tabelle II). Mit abnehmender Meßtemperatur verbreitern sich die Linien und bei 190 K ist die kleinste Stickstoffkopplung nur noch an einigen Signalen der mittleren Gruppe zu erkennen (Abbildung 6: 190 K). Dieser Effekt wird vermutlich durch die Viskositätsverhöhung der Lösung bei niedriger Temperatur verursacht,²¹ welche den Ausgleich anisotroper Beiträge von a_x und/oder g der scheibenförmigen Radikal anion-Komplexe durch Molekularbewegung einschränkt.

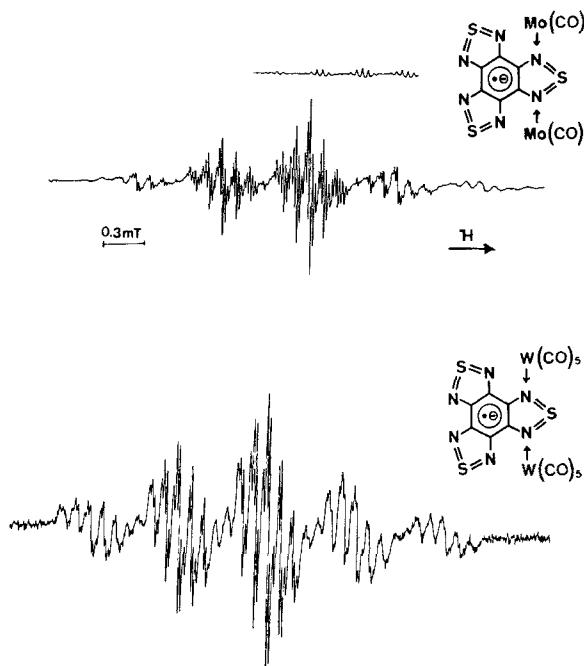


ABBILDUNG 7. ESR-Spektrum der Bis(molybdän- und wolframpentacarbonyl)-Komplexe des Tris(thiadiazol)benzol-Radikal anions bei 295 K in THF.

Bis(molybdänpentacarbonyl)- und -(wolframpentacarbonyl)-Komplexe: Ihre ESR-Spektren (Abbildung 7) zeigen ein dem Chrom-Komplex (Abbildung 6: 295 K) gleichendes Signalmuster; auf der Hochfeld-Seite sind wiederum anisotrope Linienverbreiterungen zu erkennen. Während sich die aus den Spektren ablesbaren N-Kopplungen nur wenig unterscheiden (Tabelle II), steigt der g -Faktor von 2.0050 (Mo) signifikant auf 2.0069 (W) an.

TABELLE II

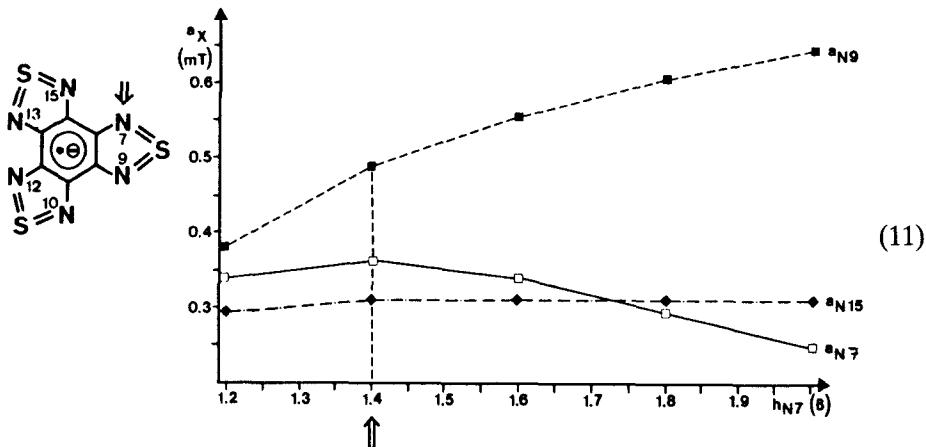
g -Faktoren und Kopplungskonstanten a_N (mT) der untersuchten Metallpentacarbonyl-Komplexe des Tris(thiadiazol)benzol-Radikal anions. Zur Zuordnung der ESR-Signalmuster (Abbildung 5 bis 7) sind die nach dem HMO/McLachlan-Verfahren abgeschätzten Kopplungskonstanten a_N (mT) für $(OC)_5Me$ -Koordination an die jeweils spezifizierten N-Zentren angegeben (vgl. Text)

$M^{+}\left[Me(CO)_5\right]_n$	Me	g	a_N^7	a_N^9	a_N^{10}	a_N^{12}	a_N^{13}	a_N^{15}
$n = 0$	— ^a	2.0048	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230	0.230
$n = 1$	W	2.0051	0.465	0.640	—	0.054 ^b	—	0.230
$n = 2$	Cr	2.0045	0.680	0.680	0.109	0.018	0.018	0.109
	Mo	2.0050	0.680	0.680	0.120	0.020	0.020	0.120
	W	2.0069	0.675	0.675	0.096	0.021	0.021	0.096
<hr/>								
$(c_{10,\mu}^{HMO})^2 Q $		$N \leftarrow Me$						
		—	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243	0.243
		N7	0.362	0.485	0.083	0.020	0.072	0.312
		N7/N9	0.469	0.469	0.135	-0.016	-0.016	0.135
		N7/N15	0.354	0.255	-0.002	-0.002	0.255	0.354

^a $a_{13}^{13}C = 0.22$ mT; $a_{13}^{13}N = 0.31$ mT.

^b Zuordnung zu einer der 3 Positionen unsicher.

Zur Zuordnung der ESR-Daten (Tabelle II) werden wie für das Bis(thiadiazol)benzol-Radikalanion (vgl. (9) sowie Tabelle I) nach dem HMO/McLachlan-Verfahren, mit den bewährten Parametern ($k_{CC} = k_{CN} = 1.0$, $h_N = 1.0$, $h_S = 1.1$, $k_{NS} = 0.7$, $\lambda = 1.2$ und $Q = 2.3$ mT) in Abhängigkeit vom variierten Störterm $h_{N(\text{koord.})}(\beta)$ Kopplungskonstanten a_x berechnet. Als Beispiel sei das Korrelationsdiagramm für die 3 größten Stickstoff-Kopplungskonstanten a_N bei $(\text{OC})_5\text{Me}$ -Koordination an das Stickstoff-Zentrum N7 wiedergegeben.



Erneut (vgl. (9)) resultiert mit $h_{N7} = 1.4$ die beste Übereinstimmung mit den ESR-Daten (Tabelle II) des Mono(wolframpentacarbonyl)-Komplexes. Für das freie Tris(thiadiazol)benzol-Radikalanion (Abbildung 2) liefert der übliche¹² Störparameter $h_N = 1.0$ eine zufriedenstellende Wiedergabe der gemessenen N-Kopplungskonstanten $a_N = 0.230$ mT (Tabelle II). Für die zweifachen $(\text{OC})_5\text{Me}$ -Komplexe wird bei Annahme von N7/N9-Koordination weitgehende Annäherung an die ESR-Daten erreicht, während für N7/N15-Koordination nur zwei meßbare N-Kopplungen vorausgesagt werden. Auch eine N7/N12-Koordination kann ausgeschieden werden, da das N12-Zentrum nach Monosubstitution die geringste Ladungsdichte (Tabelle II) und daher entsprechend auch die geringste Basizität für eine Zweitsubstitution aufweist. Die Voraussetzung für eine Anwendbarkeit des Störungsmodells 1. Ordnung—unveränderte Orbitalsequenz im Bereich des variierten Parameters $h_{N(\text{koord.})}$ —wird von den HMO/McLachlan-Berechnungen bestätigt.

Bei einem Vergleich der ESR-Daten des Tris(thiadiazol)-Radikalanions (Tabelle II: $n = 0$) mit seinen $(\text{OC})_5\text{Me}$ -Komplexen wird deutlich, wie stark die N-Kopplungskonstanten der Koordinationszentren ansteigen. Dieser mit zahlreichen ESR-Untersuchungen an π -Radikalanionen von N-Heterozyklen übereinstimmende Befund,²² bestätigt nicht nur die vorgeschlagenen Komplexstrukturen, sondern zeigt darüber hinaus, wie drastisch die erhöhte effektive Kernladung der N-Koordinationszentren die Spinpopulation zu verzerren vermag (Tabellen I und II). Auch die g -Faktoren durchlaufen signifikante Änderungen: gegenüber $g = 2.0048$ für das freie Tris(thiadiazol)benzol-Radikalanion ist $g = 2.0045$ für den Bis(chrompentacarbonyl)-Komplex erniedrigt, während die Beiträge für die analogen Molybdän- und Wolfram-Addukte

mit $g = 2.0050$ geringfügig und mit $g = 2.0069$ beträchtlich anwachsen. Danach werden hier in einer isostrukturellen Verbindungsreihe beide möglichen Fälle²² $g_{\text{Komplex}} < g_{\text{Radikal anion}}$ und $g_{\text{Komplex}} > g_{\text{Radikal anion}}$ beobachtet. Nach literaturüblicher Interpretation²² sollen daher die Energien der angeregten Zustände mit einem durch die Spin/Bahn-Kopplung des Metalls bedingten endlichen Moment, welche dem Dublett-Zustand des Radikal anion-Grundzustandes zugemischt werden, einen diskontinuierlichen Sprung aufweisen. Den Einfluß des Metalls mit der höchsten Spin/Bahn-Kopplung unter den untersuchten Radikal anion-Komplexen illustrieren die Wolframpentacarbonyl-Addukte, deren g -Faktoren bei Zweitsubstitution von $g = 2.0051$ auf 2.0069 zunehmen (Tabelle II).

Wie bei den Bis(thiadiazol)benzol-Radikal anion-Komplexen schließen die ESR-Daten (Tabelles I und II) eine S-Koordination oder die Bildung von Metalltetracarbonyl-chelaten an räumlich benachbarten N-Zentren aus. Über die primäre Bildung eines π -Komplexes der elektrophilen $(\text{OC})_5\text{Me}$ -Fragmente oder ihre Fluktuation zwischen verschiedenen N-Zentren²⁰ außerhalb der ESR-Zeitskala von $\sim 10^{-7}$ sec ermöglichen die durchgeführten Messungen keine Aussagen.

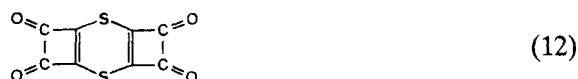
SCHLUSSBETRACHTUNG

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Frage, ob thiadiazolüberbrückte Benzol- und *p*-Benzochinon-Derivate, welche in Schichten kristallisieren (1) und mit geeigneten Akzeptor-Molekülen elektrische Leitfähigkeit aufweisen, nach Reduktion zu ihren Radikal anionen Ionenpaare oder Chelat-Komplexe ausbilden können. Ergebnisse der durchgeführten ESR-Messungen sind:

Bei Zusatz von Alkali- und Erdalkalimetall-Salzen zu den Radikal anion-Lösungen in THF verschwinden die ESR-Signale aufgrund von Folgereaktionen.

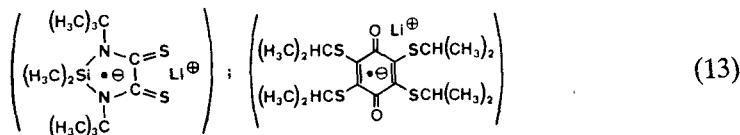
Mit Cr-, Mo- und W-Hexacarbonylen bilden sich über die für Wolfram nachweisbaren Mono-Addukte die Bis(metallpentacarbonyl)-Komplexe der Bis- und Tris(thiadiazol)benzol-Radikal anionen, deren Struktur durch Kombination von Analyse und Simulation der ESR-Spektren sowie unterstützt durch HMO/McLachan-Berechnungen ermittelt werden konnte: Substituiert wird stets der gleiche Thiadiazol-Ring; eine Bildung von Metalltetracarbonyl-Chelaten an räumlich benachbarten N-Koordinationszentren verschiedener Ringe ist unter den Meßbedingungen nicht nachzuweisen. In den entstehenden Komplexen wird die Spinverteilung der freien Radikal anionen drastisch verändert.

Die Suche nach anderen chelat-fähigen Thio-Verbindungen, welche in aprotischen Lösungen Radikal-Ionenpaare $[\text{M}^{\cdot\ominus}\text{M}_m^{\oplus n}]^{(n+m-1)\oplus}$ bilden, ist von wechselndem Erfolg begleitet: So weist z.B. 4.5.9.10-Tetraoxo-2,7-dithia-[6.2.0.0.^{3,6}]deca-1(8),3,6-dien



ein irreversibles erstes Halbstufen-Reduktionspotential auf.²⁷ Im Gegensatz zu bekannten Alkalikation-Ionenpaaren neutraler Thioacetamide²⁴ konnten bei

Literatursuche keine Hinweise auf entsprechende von Mono- und Dithiosemidion-Radikal anionen aufgefunden werden.^{22,25} Demgegenüber gelingt es, Li⁺-Radikal anionenpaare der Radikal anionen cyclischer Dithio-oxamid-Derivate sowie von Tetrakis(isopropylthio)-*p*-benzosemichinon



zu erzeugen und ESR/ENDOR-spektroskopisch zu charakterisieren.²⁶ Somit muß die Reduktion schwefelhaltiger Verbindungen mit Alkalimetallen oder die Folgereaktion der entstehenden Radikal anionen mit Alkalikationen—wie bei den thiadiazol-überbrückten Derivaten beobachtet—nicht zwangsläufig mit der thermodynamisch günstigen Bildung von Alkalimetallsulfiden enden.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Adolf-Messer-Stiftung gefördert. Bei der Darstellung der Verbindungen half cand.-chem. M. Kottenhahn; die Cyclovoltammogramme wurden von Dipl.-Chem. S. Ernst und die ENDOR-Spektren gemeinsam mit Dipl.-Chem. H. Herrmann aufgenommen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Bis([1.2.5]thiadiazolo[2.3-c:5.6c']-p-benzochinon)⁶ stand zur Verfügung.

Benzo[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]thiadiazol).⁷ Zu einer Lösung von 27 g (0.17 Mol) 1-Nitro-3,4-diaminobenzol in getrocknetem Toluol (CaCl₂) werden unter ständigem Rühren 40 ml frisch destilliertes Thionylchlorid langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch läßt man nach beendeter Zugabe noch 1 Stunde Rückflußkochen und nach dem Abkühlen 2 Tage stehen. Danach wird zunächst unter Normaldruck und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Den hinterbleibenden braunen Feststoff versetzt man mit 300 ml Eiswasser und röhrt 1 Stunde. Nach Absaugen, Waschen mit 100 ml Wasser und Trocknen wird aus Ethanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 68% 5-Nitro-[2.1.3]benzothiadiazol mit Schmp. 128°C.

Zu einer Lösung von 20 g (0.11 mol) 5-Nitro-[2.1.3]benzothiadiazol in heißem Ethanol werden 45 g (0.65 Mol) Hydroxylaminhydrochlorid zugegeben. Das Gemisch wird, um eine feine Suspension zu erhalten, rasch auf -15°C abgekühlt und unter starkem Rühren innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 90 g (1.6 Mol) KOH in 500 ml Ethanol zugetropft; die Temperatur ist dabei zwischen 0 und -10°C zu halten. Das dunkle Gemisch wird nach Aufwärmen auf Raumtemperatur in 61 Wasser gerührt und nach Absaugen des Produktes über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute 84.5% 4-Amino-5-nitrobenzo[1.2.5]thiadiazol.

15.5 g (79 mMol) 4-Amino-5-nitrobenzo[1.2.5]thiadiazol werden in einem Becherglas in 1.51 Wasser unter Rühren und Erhitzen gelöst und in kleinen Portionen innerhalb von 10 Minuten 90 g (0.52 Mol) Natriumdithionit zugegeben. Nach fünfminütigem Stehenlassen wird die Lösung heiß filtriert. Aus der dunkelroten Lösung kristallisieren feine Nadeln von 4,5-Diamino[1.2.5]benzothiadiazol; Ausbeute 36%, Schmp. 165-166°C.

Zu einer Suspension von 2.6 g (15.6 mMol) 4,5-Diamino[1.2.5]benzothiadiazol in einem Gemisch aus 50 ml Chloroform und 13.5 ml Pyridin wird innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 13.5 ml Thionylchlorid in 10 ml Chloroform zugetropft und das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel sowie unumgesetztes Thionylchlorid werden anschließend zunächst bei Atmosphärendruck und dann im Wasserstahlvakuum abdestilliert, der grau-braune Rückstand 1 Stunde mit 80 ml Eiswasser gerührt, abgesaugt und mit 30 ml Eiswasser nachgewaschen.

Nach dem Trocknen und Sublimation bei 100–130°C unter 1 Pa Druck erhält man in 80%iger Ausbeute einen weißen Feststoff vom Schmp. 172–176°C (Lit.⁷ 179.5–180.5°C). Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 6.63, 7.17, 7.37, 8.98, 9.49, 11.4, 12.0, 12.61, 13.9 und 14.78 μ , die mit den Literaturangaben⁷ übereinstimmen.

Benzo[1.2-c:3,4-c':5.5-c"]tris([1.2.5]thiadiazol). 4 g (0.02 Mol) Benzo[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]thiadiazol) werden unter Röhren und Erhitzen auf 120°C in 15 ml 96%iger Schwefelsäure gelöst und 2–3 ml rauchende Salpetersäure rasch zugetropft; weitere 6–7 ml fügt man bei einer Badtemperatur von 125–140°C innerhalb einer halben Stunde zu. Nach weiteren 3 Stunden Erhitzen und Abkühlen auf Raumtemperatur wird die klare, hellbraune Reaktionslösung auf 100 g Eis gegossen und bis zum Schmelzen des Eises gerührt. Das abgenutzte Produkt, 4-Nitrobenzo[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]thiadiazol), wäscht man mit 500 ml Eiswasser nach und trocknet im Exsikkator über Phosphorpentoxid. Ausbeute 52%. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 6.26, 6.52, 6.7, 7.15, 7.41, 7.51, 9.2, 10.36, 10.81, 11.43, 11.89, 12.17, 12.42, 13.44 und 13.79 μ , die mit Literaturangaben⁷ übereinstimmen.

2.4 g (10 mMol) fein gepulvertes 4-Nitrobenzo[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]-thiadiazol) werden in 90 ml Methanol eingerührt und nach Zugabe von 4.8 g (69 mMol) Hydroxylaminhydrochlorid und Abkühlen auf –20°C durch einen ebenfalls auf –20°C gekühlten Tropftrichter eine Lösung von 9.5 g (169 mMol) KOH in 60 ml Methanol innerhalb von 15 Minuten zugetropft. Nach 1 Stunde Röhren lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, saugt den Niederschlag ab und wäscht mehrmals mit wenig kaltem Methanol nach. Das erhaltene 4-Amino-5-nitrobenzo-bis(thiadiazol)-Derivat wird noch in feuchtem Zustand weiter umgesetzt:

Das isolierte 4-Amino-5-nitro[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]thiadiazol) wird in einem 600 ml Becherglas mit 200 ml Wasser versetzt und unter Röhren auf 85°C erhitzt. Man fügt 12.5 g (71.6 mMol) Natrium-dithionit in einer Portion zu und lässt nach weiteren 2 Minuten bei 85°C auf Raumtemperatur abkühlen. Der rotbraune Niederschlag wird abgesaugt, mit 150 ml Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Ausbeute 64% 4,5-Diaminobenzo[1.2-c:3.4-c']bis([1.2.5]thiadiazol) (bezogen auf 4-Nitro[1.2-c:3.4-c']bis[1.2.5]thiadiazol).

In 10 ml frisch destilliertes Thionylchlorid werden 1.25 g (5.6 mMol) 4,5-Diamino[1.2-c: 3.4-c']bis[1.2.5]thiadiazol heftig eingerührt, unter starkem Aufschäumen 0.22 ml Pyridin zugegeben und 1.5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Thionylchlorid wird anschließend im Wasserstrahlvakuum abgezogen, der orangefarbene Rückstand 1 Stunde in Eiswasser gerührt, abfiltriert, an der Ölspalte getrocknet und aus DMF unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Ausbeute 1.0 g (71%) mit Schmp. 300°C. Das IR-Spektrum zeigt charakteristische Banden bei 6.05, 6.48, 7.12, 7.49, 7.68, 9.0, 11.94 und 14.05 μ , die mit Literaturangaben⁷ übereinstimmen.

IR-Spektren registrierte ein Perkin–Elmer Gitter Spektrometer 1310.

Cyclische Voltammogramme sind mit dem Meßgerät EG & G (Princeton Applied Research) aufgenommen worden; als Referenzelektrode dient eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) und als Arbeitselektrode eine polierte Glaskohlenstoff-Elektrode (GCE). Die Lösungsmittel werden nach Literaturvorschriften gereinigt; desgleichen die als Leitsalze verwendeten Tetrabutylammonium-perchlorate (TBAP).

Erzeugung der Radikal anionen

Die Reduktion der Substrate mit Kalium/[2.2.2.-]Kryptand erfolgt in einer mehrarmigen Kuvette, die an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen ist. Nach Einbringen von etwa 2 bis 5 mg Substanz, etwa 10 mg Kalium und etwa 50 mg Chrom-, Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl wird der jeweilige Stutzen evakuiert und abgeschmolzen. Der Kaliummetall-Spiegel wird durch mehrfache Destillation erzeugt. Nach Abkühlen der Kuvette werden etwa 0.5 bis 1 ml Lösungsmittel einkondensiert und vom Vakuumanschluß abgeschmolzen. Bei Kontakt der Probelösung mit dem Kaliumspiegel entstehen die Radikal anionen, aus denen sich nach Vereinigen mit den entsprechenden Hexacarbonylen die entsprechenden ein- und zweikernigen Radikalkomplexe bilden.

ESR-Spektren werden mit einem Spektrometer Varian E-9 aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei etwa 9.1 GHz und einer Feldstärke von etwa 334 mT bei 100 kHz Feldmodulation. Die Meßtemperatur wird durch eine Temperiereinheit BRUKER ER 4111 VT gewährleistet. Zur Eichung der Spektren dient eine Doppelcavity mit dem Perylen-Radikal anion (g = 2.002656) als Referenz.

ENDOR-Spektren sind mit einem Spektrometer BRUKER ER 220 D registriert worden. Die für die NMR-Übergänge benötigten Radiofrequenzen von 0.01–30 MHz erzeugt ein RF-Signalgenerator. Ein Field/Frequency-Lock sorgt mit Hilfe einer Standardprobe von Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal dafür, daß Frequenz- und Feldschwankungen relativ zum g-Faktor der Probe durch Feldkorrektur konstant

gehalten werden. Der angeschlossene Rechner ASPECT 3000 ermöglicht die digitale Akkumulierung von Spektren.

ESR-Spektrensimulationen erfolgen mit dem Programm ES PLOT, einer für große Kernzahlen erweiterten Version des Programms ESIM.

HMO-McLachlan-Rechnungen werden auf der VAX 11/750 des Arbeitskreises ausgeführt.

LITERATUR

1. 79. Mitt.: H. Bock und P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch.* **43b**, 419 (1988).
2. Teil der Dissertation P. Hänel, Universität Frankfurt 1987.
3. (a) R. Neidlein, D. Droste-Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H. P. Geserich und W. Ruppel, *Helv. Chim. Acta* **67**, 574 (1984) und Lit.zit.; (b) A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, R. Neidlein und D. Droste, *Z. Naturforsch.* **39b**, 485 (1984) und Lit.zit.
4. Vgl. z.B. R. Gleiter, G. Brähler und H. Bock, *J. Org. Chem.* **43**, 3893 (1978).
5. Vgl. z.B. (a) PE-Spektren: P. A. Clark, R. Gleiter und E. Heilbronner, *Tetrah.* **29**, 3085 (1973); (b) ESR: C. L. Kwan, M. Carmack und J. Kochi, *J. Phys. Chem.* **80**, 1786 (1976) oder R. C. Haddon, M. L. Kaplan und J. H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1235 (1978) (c) Modell-Rechnungen: R. Gleiter, *Angew. Chem.* **93**, 442 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20**, 444 (1981) und jeweils Lit.zit.
6. R. Neidlein, D. Droste-Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H. P. Geserich und W. Ruppel, *Chem. Ber.* **115**, 2893 (1982). Vgl. auch A. Gieren, V. Lamm, T. Hübner, M. Rabben, R. Neidlein und D. Droste, *ebenda* **117**, 1940 (1984).
7. A. P. Komin und M. Carmack, *J. Heterocycl. Chem.* **112**, 829 (1975).
8. S. Mataka, K. Takahashi und M. Tapiro, *J. Heterocycl. Chem.* **14**, 963 (1977).
9. N. H. Atherton, J. N. Ockwell und R. Dietz, *J. Chem. Soc. A* 1967, 771. Vgl. auch P. Hanson, *Adv. Heterocycl. Chem.* **27**, 31 (1980) und Lit.zit.
10. W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **264**, 317 (1984). Bgl. auch W. Kaim und V. Kasack, *Angew. Chem.* **94**, 712 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 700 (1982).
11. Vgl. D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976) oder H. Bock und W. Kaim, *ebenda* **15**, 9 (1982).
12. E. Heilbronner und H. Bock "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Bd. I, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 155 oder "The HMO Model and its Application", vol. 1, Wiley Interscience, London 1976, p. 181.
13. W. Kaim, *Inorg. Chem.* **23**, 3365 (1984).
14. P. Hänel, Diss. Univ. Frankfurt 1987, gibt einen Überblick mit mehr als 100 Lit.zit.
15. J. A. Pedersen "Handbook of EPR Spectra from Quinols". CRC Press, Boca Raton, Florida 1985.
16. Vgl. auch H. Bock, B. Hierholzer, F. Vögtle und G. Hollmann, *Angew. Chem.* **96**, 74 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 57 (1984); H. Bock und D. Jaculi, *Angew. Chem.* **96**, 298 (1984); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23**, 305 (1984) oder H. Bock, B. Hierholzer und P. Schmalz, *Angew. Chem.* **99**, 811 (1987); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26**, 791 (1987).
17. (a) H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Dammel, P. Hänel, B. Hierholzer, U. Lechner-Knoblauch und H. P. Wolf, "Organosilicon and Bioorganosilicon Chemistry" (Ed. H. Sakurai), E. Horwood Ltd., Chichester 1985, S. 45–73. (b) H. Bock, Abh. Math.-Naturw. Kl. Akad. Wiss. Lit. Mainz 1986, Nr. 2, S. 1–35, (c) H. Bock, L'actualité chimique 1986/3, 38. (d) H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, G. Brähler, R. Dammel, J. Giordan, P. Hänel, H. Herrmann, B. Hierholzer, T. Hirabayashi, D. Jaculi, W. Kaim, U. Lechner-Knoblauch, S. Mohmand, H. Müller, P. Rittmeyer, B. Roth und U. Stein, Nova Acta Leopoldina, Neue Folge Bd. 59, Nr. 264, Wissenschaftliche Verlagsanstalt GmbH, Stuttgart, 1986.
18. W. Kaim, P. Hänel, U. Lechner-Knoblauch und H. Bock, *Chem. Ber.* **115**, 1265 (1982).
19. V. Sh. Tseveniashvili, Z. V. Todres und S. K. Zhdanov, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 1984 (168).
20. R. Meij, T. A. M. Kaadorp, D. J. Stukens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.* **128**, 203 (1977).
21. Vgl. z.B. W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **262**, 171 (1978).
22. Vgl. die Zusammenfassung W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 187 (1987) und Lit.zit.
23. H. Bock, R. Dammel und D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844 (1986).
24. M. Raban und C. Shmyr, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2112 (1986).
25. G. A. Russell, W. C. Law und M. Zaleta, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4175 (1985) und Lit.zit.
26. H. Bock, P. Hänel, H.-F. Herrmann und H. tom Dieck, nachfolgende Mitteilung.
27. H. Bock, R. Dammel und D. Jaculi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844 (1986).