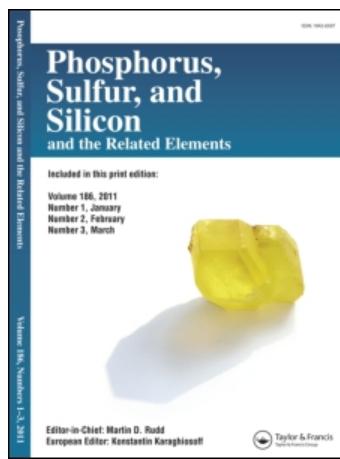


This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 107^{1,2}: STRUKTURÄNDERUNGEN VON THIANTHREN, 2,3,6,7- TETRAMETHOXYTHIANTHREN UND 2,3,6,7- TETRAMETHOXYSELENANTHREN BEI KOMPLEXBILDUNG MIT ELEKTRONENAKZEPTOREN SOWIE BEI EINELEKTRONENOXIDATION ZU DEN RADIKALKATIONEN

Hans Bock^a; Andreas Rauschenbach^a; Christian Nather^a; Markus Kleine^a; Jan W. Bats^a

^a Chemische Institute der Universitat, Frankfurt/Main, Germany

To cite this Article Bock, Hans , Rauschenbach, Andreas , Nather, Christian , Kleine, Markus and Bats, Jan W.(1996) 'EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 107^{1,2}: STRUKTURÄNDERUNGEN VON THIANTHREN, 2,3,6,7-TETRAMETHOXYTHIANTHREN UND 2,3,6,7-TETRAMETHOXYSELENANTHREN BEI KOMPLEXBILDUNG MIT ELEKTRONENAKZEPTOREN SOWIE BEI EINELEKTRONENOXIDATION ZU DEN RADIKALKATIONEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 115: 1, 51 — 83

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608037954

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608037954>

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.

EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN 107^{1,2}: STRUKTURÄNDERUNGEN VON THIANTHREN, 2,3,6,7-TETRAMETHOXYTHIANTHREN UND 2,3,6,7-TETRAMETHOXYSELENANTHREN BEI KOMPLEXBILDUNG MIT ELEKTRONENAKZEPTOREN SOWIE BEI EINELEKTRONENOXIDATION ZU DEN RADIKALKATIONEN

HANS BOCK, ANDREAS RAUSCHENBACH, CHRISTIAN NÄTHER,
MARKUS KLEINE und JAN W. BATS

*Chemische Institute der Universität,
Marie-Curie-Str. 11, D-60439 Frankfurt/Main, Germany*

Dedicated to John Verkade on occasion of his 60th birthday

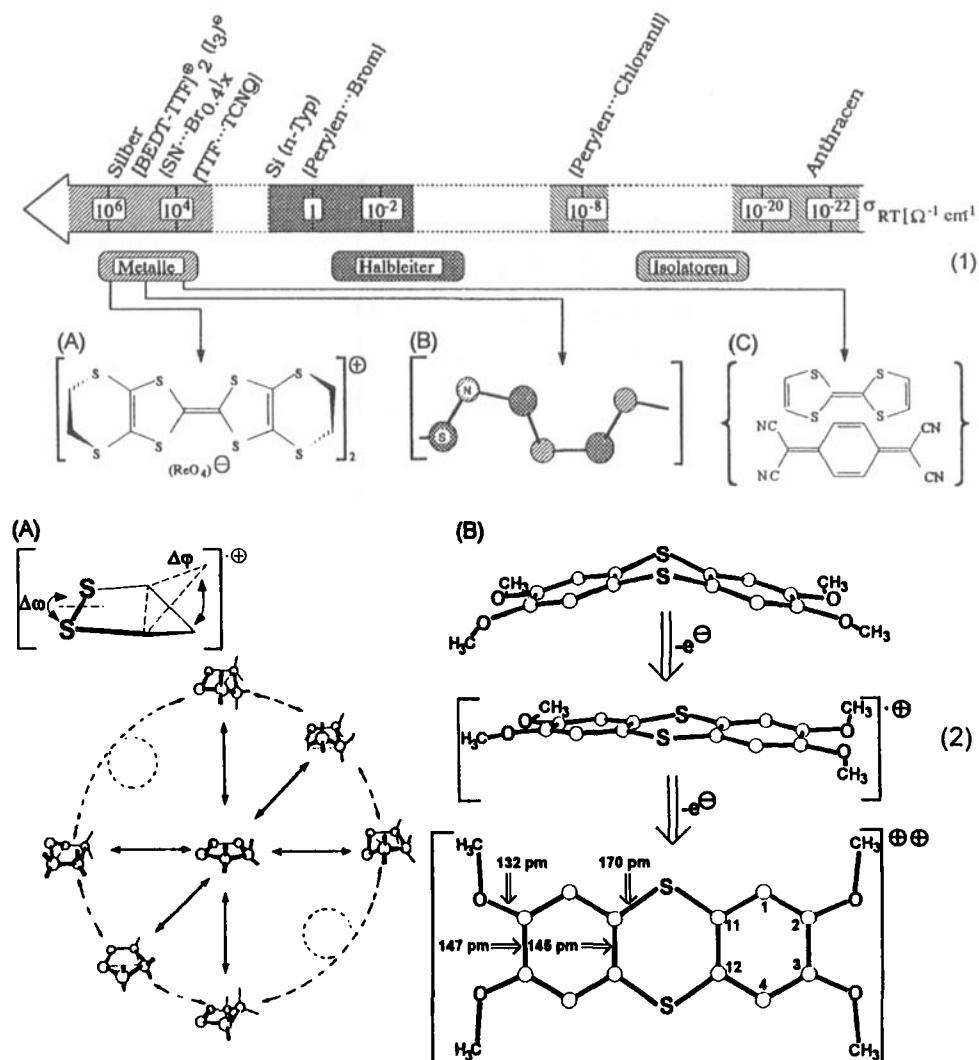
(Received December 28, 1995; in final form February 2, 1996)

Information on structural changes due to partial and full one-electron transfer is obtained by comparing the single crystal structures of both donor/acceptor complexes of thianthrene and selenanthrene derivatives with those of their radical cation salts: The single crystal structures of {thianthrene ··· pyromellitic dianhydride}, {2,3,6,7-tetramethoxythianthrene ··· 1,2,4,5-tetracyanobenzene} and {2,3,6,7-tetramethoxy-selenanthrene ··· 1,2,4,5-tetracyanobenzene} do not exhibit any significant differences relative to that of their components. On the contrary, in the corresponding radical cation salts [2,3,6,7-tetramethoxythianthrene^{·₀}][Br⁻] as well as [2,3,6,7-tetramethoxyseLENanthrene^{·₀}][I⁻]¹ severe structural changes are observed such as the flattening of the molecular skeletons or beginning cyanine distortions along the chains H₃CO—C₃—X—C₃—OCH₃. Accompanying UV/VIS measurements of solutions containing both donor and acceptor prove long-wavelengths charge transfer bands with drastically reduced excitation energies relative to that of the separated molecules. Therefore, in the ground state of the donor/acceptor complexes between electron-rich sulfur donors and suitable acceptors, only an almost negligible charge transfer occurs. The weak interactions in the van der Waals complexes can be rationalized by correlation of the respective orbital diagrams with the crystal lattice arrangements determined experimentally. Altogether, prospects for new materials are provided.

Key words: 2,3,6,7-tetramethoxy-thianthrene and -selenanthrene, structural changes, (on partial electron transfer in) acceptor complexes (and on oxidation to) radical cations, UV/VIS measurements, MO calculations.

AUSGANGSPUNKTE

Schwefel-Verbindungen, ihre Donator/Akzeptor-Komplexe sowie ihre Radikalkation-Salze haben in der Entwicklung leitfähiger organischer Materialien eine wesentliche Rolle gespielt³:



Im klassischen Beispiel {Tetrathiafulvalen...Tetracyanoquinodimethan} (1: C) beträgt die Potentialdifferenz für die reversible Bildung des Radikalkation/Radikal Anion-Salzes nur $\Delta\epsilon_{1/2} = \epsilon_{1/2}^{\text{ox}}(\text{TTF}) - \epsilon_{1/2}^{\text{red}}(\text{TCNQ}) = +0.34 - (+0.17) = 0.17 \text{ V}$, woraus sich eine Gleichgewichtskonstante $\log k(\text{TTF} \cdots \text{TCNQ}) = -2.2$ berechnet.⁴⁻⁶ Im Falle des helikalen Polythiazyls (SN)_∞ aus der Pyrolyse von S₈N₄ über Silberwolle⁷ (1: B) hat sich unterdessen herausgestellt, daß auch das undotierte Polymer ein Hauptgruppenelement-Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 0.25 K ist.⁸ Die Radikalkation-Salze von Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalen (1: A) sind durch zweidimensionale, bei Raumtemperatur geringere Leitfähigkeit charakterisiert und werden teils bei tiefen Temperaturen supraleitend: Das Salz $\kappa\text{-}[(\text{BEDT-TTF})_2^\cdot]^{\oplus} [\text{Cu}(\text{N}(\text{CN})_2\text{Cl})]^\ominus$ setzte 1990 mit einer Sprungtemperatur von 12.5 K/0.3 kbar eine neue Rekordmarke.⁹ Auch das Radikalkation-Perrhenat von Tetramethyltetraselena fulvalen $[\text{TMTSeF}]_2^\cdot (\text{ReO}_4^\ominus)$ wird unterhalb $T_c = 0.9 \text{ K}/4 \text{ kbar}$ supraleitend.¹⁰

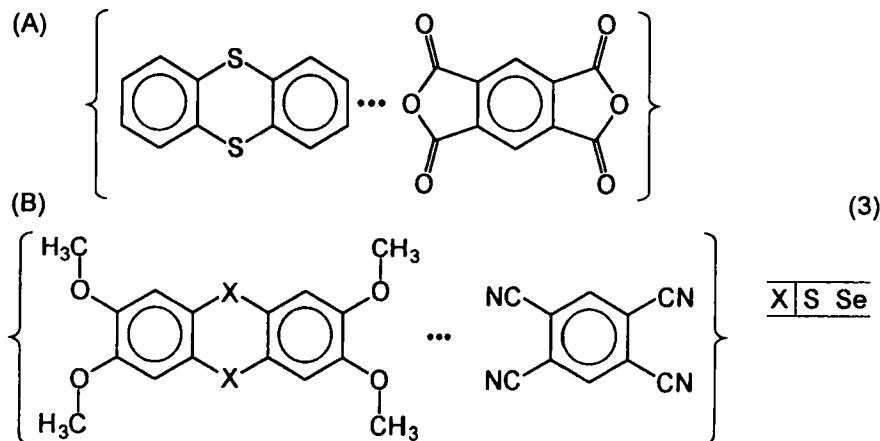
Allgemein lassen sich Organo-Schwefelverbindungen mit ihren elektronenreichen

S-Zentren leicht oxidieren.^{11,12} Prototypen sind 1,2-Dithiolan als gesättigter Fünfring, für dessen Radikalkation ESR-spektroskopisch eine temperaturabhängige Pseudorotation nachgewiesen wurde¹³ (2: A) oder 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren, welches in Polymorphen kristallisiert¹⁴ und sowohl zum Radikalkation¹⁵ wie zum Dikation¹⁶ oxidiert werden kann (2: B).

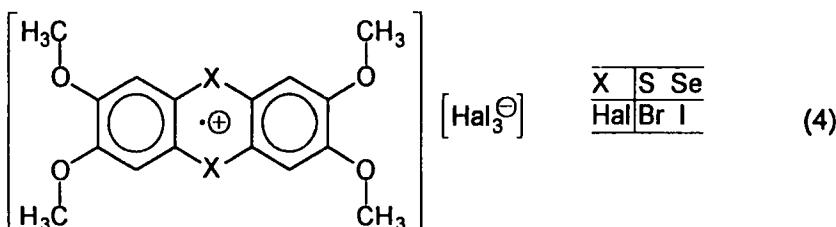
Die ausgewählten Beispiele (2) illustrieren zugleich verschiedenartige Facetten der Molekülzustände von Organo-Schweifelverbindungen: Die Moleküldynamik des 1,2-Dithiolan-Radikalkations ist ESR-spektroskopisch meßbar und die Gerüstverzerrung von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren steigt mit der Anzahl positiver Ladungen über die Einebnung im tiefblauen Einelektronen-Oxidationsprodukt¹⁵ bis zu einer cyanartigen Sechsring-Verzerrung¹⁷ im rot-schwarzen-Dikation.¹⁶ Ins Auge fällt vor allem die Aufweitung des Interplanarwinkels von 128° im Neutralmolekül auf 180° im Radikalkation (2: B).

Donator/Akzeptor-Komplexe (1: C) sind allgemein durch ihre Farbigkeit gekennzeichnet, welche auf der erniedrigten Anregungsenergie des sogenannten "Charge Transfer"-Überganges beruht,¹⁸ und lassen sich teils als Zwischenprodukte von Redox-Reaktionen^{19,20} sowie nukleophilen Substitutionen^{21,22} nachweisen. Umfangreiche Strukturuntersuchungen an gezielt in gemischten Stapeln kristallisierten Donator/Akzeptor-Komplexen vom Typ {Benzol-Derivat···Tetrahalogen-*p*-benzochinon}²³ oder {Benzol-Derivat···Cyan/Nitro-benzole}²⁴ zeigen selbst nach Abstandsverkürzung durch Kristallisation in Wasserstoffbrücken-Gittern^{20,25,26} keine Strukturveränderungen gegenüber den Donator- oder Akzeptor-Komponenten. Dies legt die durch quantenchemische Berechnungen gestützte Annahme nahe, daß im Grundzustand von Donator/Akzeptor-Komplexen nur eine geringe Ladungspolarisation von weniger als 0.1 Elektron eintritt und der Ladungstransfer erst im angeregten "CT-Zustand" erfolgt.

Für partielle Elektronenübergänge eignen sich als empfindliche "Struktur"-Sonden vor allem Winkeländerungen²⁷ wie die Einebnung des Thianthren-Interplanarwinkels bei Elektronenentnahme (2: B). Im Folgenden werden daher Kristallisation und Strukturbestimmung der Donator/Akzeptor-Komplexe von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren und 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren mit 1,2,4,5-Tetracyanobenzol sowie ergänzend derjenige aus Thianthren und Pyromellitsäuredianhydrid vorgestellt:



Zur Gegenüberstellung von Strukturänderungen bei vollständiger Entnahme eines Elektrons sind zusätzlich die Radikalkation-Salze 2,3,6,7-Tetramethoxythianthrenium Tribromid und 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthrenium Trijodid dargestellt, kristallisiert und strukturell charakterisiert worden (vgl. Exp. Teil):



Die bei einer Suche in der Cambridge Structural Database aufgefundenen Strukturen analoger Donator/Komplexe und Radikalkation-Salze werden zur Diskussion der Befunde herangezogen.

Die Lösungen der Donator/Akzeptor-Komplexe sind zusätzlich UV/VIS-spektroskopisch untersucht worden. Semiempirische Rechnungen ausgehend von den Strukturen helfen bei der Interpretation der Ergebnisse.

EINKRISTALL-MOLEKÜLSTRUKTUREN

DONATOR/AKZEPTOR-KOMPLEX {THIANTHREN... PYROMELLITSÄUREANHYDRID}

Bei langsamem Einengen einer äquimolaren Lösung von Thianthren und Pyromellitsäuredianhydrid in Methyläthylketon kristallisiert der π -Elektronendonator/Akzeptor-Komplex {Thianthren...Pyromellitsäuredianhydrid} in orangefarbenen Quadern aus. Die Kristallstruktur-Bestimmung (Exp. Teil) ergibt die trikline Raumgruppe $\bar{P}\bar{I}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Thianthren-Molekül befindet sich auf einer allgemeinen Lage und zwei unabhängige Hälften von Pyromellitsäuredianhydrid mit kristallographisch unterschiedlicher Umgebung sind um ein kristallographisches Inversionszentrum angeordnet (Abbildung 1: A).

In den Schichten entlang der kristallographischen $[-1\ 0\ 1]$ -Ebene (Abbildung 1: A) sind die Moleküle „Zick-Zack“-förmig in Richtung der b-Achse angeordnet, zu welcher die Stapel Thianthren-Pyromellitsäuredianhydrid-Thianthren angenähert parallel sind. Zwischen benachbarten Schichten bestehen schwache, elektrostatische Wechselwirkungen mit Kontaktabständen $O \cdots (H)C$ von etwa 340 pm.

Die beiden Moleküle sind im Gitter so angeordnet (Abbildung 1: B und C), daß jeder Donator von zwei Akzeptoren umgeben ist und umgekehrt. Die Mittelpunkte der Pyromellitsäuredianhydrid-Sechsringe stellen Inversionszentren dar und zur Molekülebene ist je eine der gegeneinander geknickten Thianthren-Hälften nahezu koplanar. Das eine der beiden unabhängigen Pyromellitsäuredianhydrid-Moleküle (Abbildung 1: B, I) wird von zwei einander zugewandten Thianthren-Molekülen so umgeben, daß die „besten“ Ebenen durch die Kohlenstoff-Sechsringe von Donator und Akzeptor 348 pm voneinander entfernt sind und einen Winkel von 4° einschließen. Die Projektion auf die Ebene des Pyromellitsäuredianhydrids zeigt, daß jeweils der Anhydrid-Fünfring und der äußere Sechsring des Donators überlappen

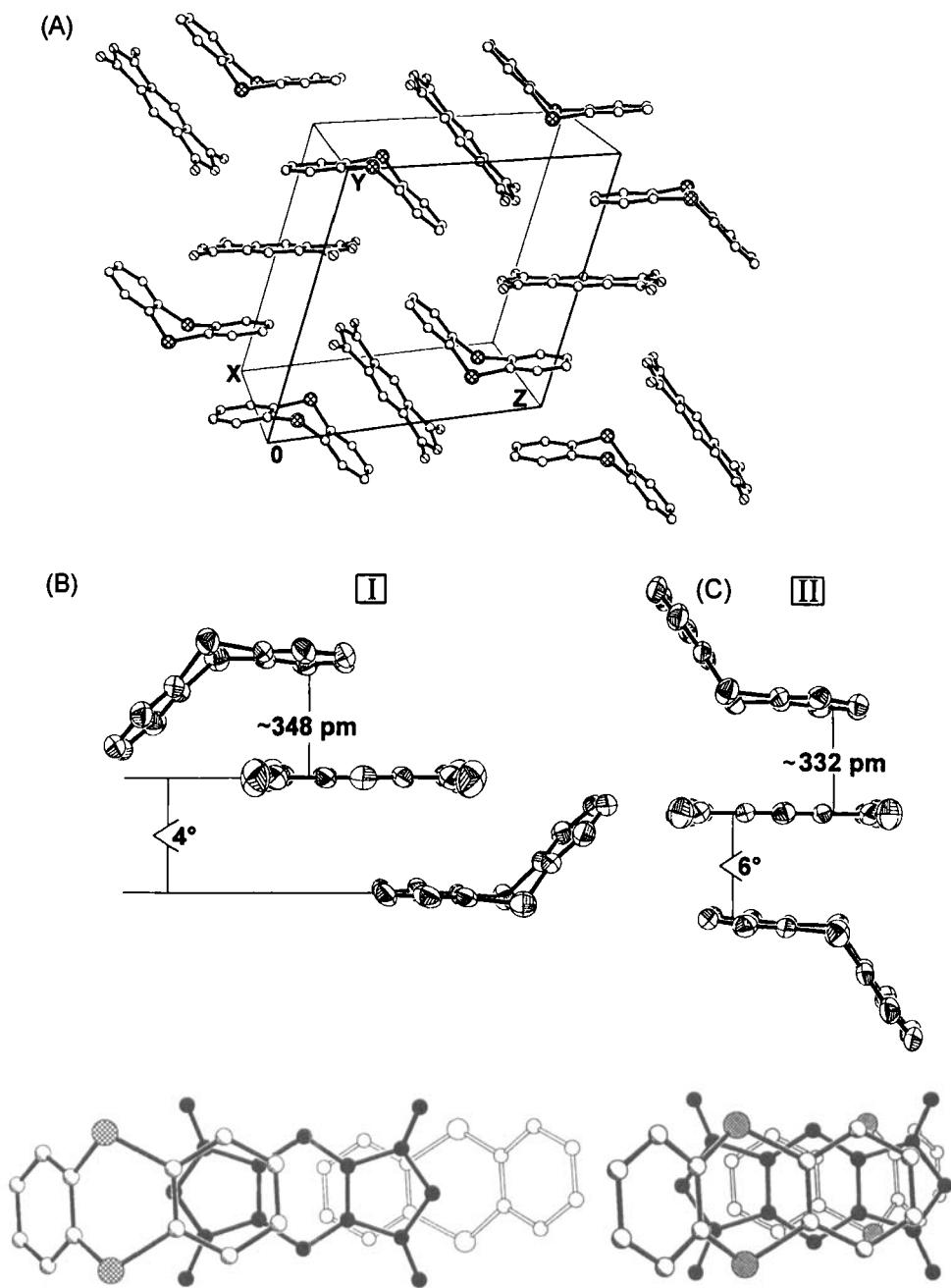


ABBILDUNG 1. Einkristallstruktur von {Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid} bei 298 K: (A) Einheitszelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) in der [-1 0 1]-Ebene, (B) Umgebung Pyromellitsäuredianhydrid-Molekül I und (C) Pyromellitsäuredianhydrid-Molekül II jeweils senkrecht zur Molekülebene (50% thermische Ellipsoide) sowie Projektion auf dieselbe (ohne H, Zentren und Bindungen des unteren Thianthren leer und des Akzeptors schwarz, \otimes : S).

TABELLE I
Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$] im Komplex
{Thianthren \cdots Pyromellitsäuredianhydrid}

		Bindungslänge [pm]	Winkel [$^{\circ}$]
S(1) - C(1)	177.3 (2)	S(1) - C(7)	177.0 (2)
S(2) - C(6)	177.4 (2)	S(2) - C(12)	176.8 (3)
C(1) - C(2)	139.8 (3)	C(1) - C(6)	139.5 (3)
C(2) - C(3)	138.7 (4)	C(3) - C(4)	138.8 (4)
C(4) - C(5)	139.1 (4)	C(5) - C(6)	139.8 (3)
C(7) - C(8)	139.8 (3)	C(7) - C(12)	139.6 (3)
C(8) - C(9)	139.1 (4)	C(9) - C(10)	139.0 (4)
C(10) - C(11)	139.3 (4)	C(11) - C(12)	139.3 (4)
C(1) - S(1) - C(12)	100.4 (1)	C(6) - S(2) - C(7)	99.8 (1)
S(1) - C(1) - C(2)	119.6 (2)	S(1) - C(1) - C(6)	120.5 (2)
C(2) - C(1) - C(6)	119.9 (2)	C(1) - C(2) - C(3)	120.0 (2)
C(2) - C(3) - C(4)	120.2 (2)	C(3) - C(4) - C(5)	120.2 (2)
C(4) - C(5) - C(6)	119.9 (2)	S(2) - C(6) - C(1)	120.4 (2)
S(2) - C(6) - C(5)	119.6 (2)	C(1) - C(6) - C(5)	119.7 (2)
S(2) - C(12) - C(11)	119.4 (2)	S(2) - C(12) - C(7)	120.5 (2)
C(8) - C(7) - C(12)	119.5 (2)	C(7) - C(8) - C(9)	120.2 (2)
C(8) - C(9) - C(10)	120.1 (2)	C(9) - C(10) - C(11)	120.1 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	119.9 (2)	S(1) - C(7) - C(12)	120.5 (2)
S(1) - C(7) - C(8)	119.9 (2)	C(7) - C(12) - C(11)	120.1 (2)
C(14) - C(15)	147.9 (4)	C(16) - C(17)	147.8 (4)
C(15) - O(2)	138.2 (4)	C(16) - O(2)	139.1 (4)
C(15) - O(1)	118.3 (4)	C(16) - O(3)	117.7 (4)
C(13) - C(14)	138.6 (4)	C(14) - C(17)	137.1 (4)
C(17) - C(13A)	137.3 (3)		
C(19) - C(20)	146.7 (3)	C(21) - C(22)	147.7 (3)
C(20) - O(5)	138.5 (3)	C(21) - O(5)	139.5 (4)
C(20) - O(4)	119.2 (4)	C(21) - O(6)	118.3 (4)
C(18) - C(19)	138.1 (3)	C(19) - C(22)	138.1 (4)
C(22) - C(18A)	137.4 (3)		
C(14) - C(15) - (O2)	107.8 (2)	C(17) - C(16) - O(2)	107.4 (2)
C(14) - C(15) - (O1)	130.5 (2)	C(17) - C(16) - O(3)	131.5 (2)
C(15) - C(14) - (C17)	107.5 (2)	C(16) - C(17) - C(14)	107.8 (2)
C(17) - C(13) - (C14)	114.3 (2)	C(13) - C(14) - C(17)	122.4 (2)
C(13) - C(17) - (C14)	123.3 (2)		
C(19) - C(20) - (O5)	108.0 (2)	C(22) - C(21) - O(5)	107.6 (2)
C(19) - C(20) - (O4)	131.1 (2)	C(22) - C(21) - O(6)	131.2 (2)
C(20) - C(19) - (C22)	107.8 (2)	C(21) - C(22) - C(19)	107.3 (2)
C(19) - C(18) - (C22)	114.6 (2)	C(18) - C(19) - C(22)	122.3 (2)
C(18) - C(22) - (C19)	123.1 (2)		

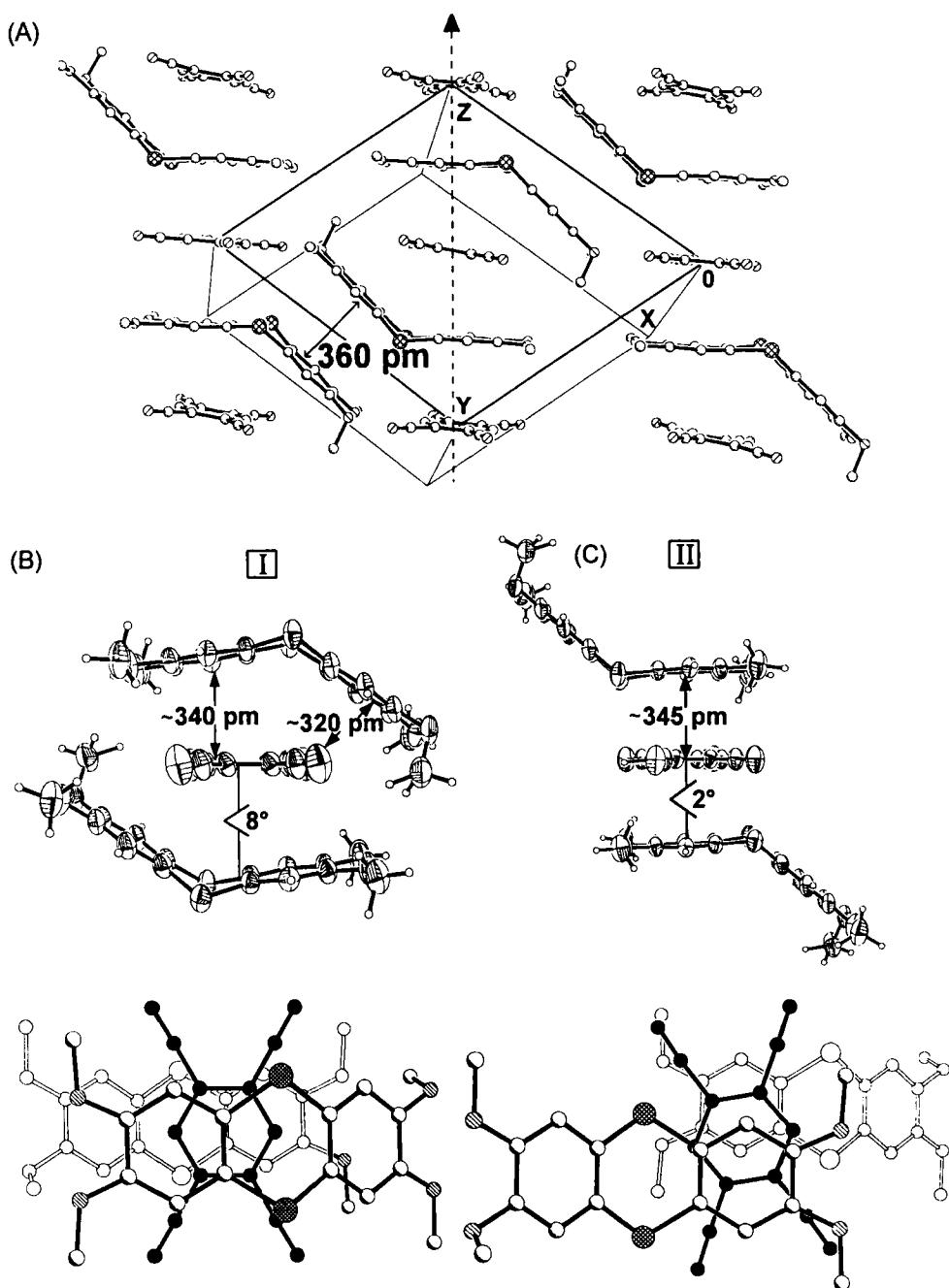


ABBILDUNG 2. Einkristallstruktur von {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-1,2,4,5-Tetracyanobenzol} bei 298 K: (A) Elementarzelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) senkrecht zur gestrichelt eingezeichneten Stapelachse (\otimes : S/Se, \bullet : O, \circlearrowleft : N und \circ : C, ohne H) (B) und (C) Umgebungen der beiden unabhängigen 1,2,4,5-Tetracyanobenzol Akzeptormoleküle I und II in Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) und in Projektion auf die Tetracyanobenzol-Ebene (ohne H, Bindungen und Zentren des unteren Thianthren leer und des Akzeptors schwarz, \otimes : S/Se).

TABELLE II
Ausgewählte Strukturdaten (Abstände [pm] und Winkel [$^{\circ}$] für die isotypen Komplexe
{2,3,6,7-Tetramethoxyxanthanthen ... 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} und
{2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthen ... 1,2,4,5-Tetracyanobenzol})

	S(1) - C(1) S(2) - C(6) O(1) - C(3) O(2) - C(4) O(3) - C(9) O(4) - C(10) C(1) - C(2) C(2) - C(3) C(4) - C(5) C(7) - C(8) C(8) - C(9) C(10) - C(11)	175.8 (3) 176.8 (3) 136.3 (3) 137.5 (3) 135.6 (4) 136.3 (3) 139.7 (4) 138.2 (4) 138.0 (4) 139.7 (4) 138.1 (4) 137.5 (4)	S(1) - C(7) S(2) - C(12) O(1) - C(13) O(2) - C(14) O(3) - C(15) O(4) - C(16) C(1) - C(6) C(3) - C(4) C(5) - C(6) C(7) - C(12) C(9) - C(10) C(11) - C(12)	176.7 (3) 177.0 (3) 143.1 (4) 138.9 (4) 143.4 (3) 143.5 (4) 138.8 (3) 139.8 (4) 139.6 (4) 138.3 (3) 141.1 (3) 139.9 (4)
	C(1) - S(1) C(3) - O(1) C(9) - O(3) C(10) - C(11)	102.0 (1) 117.0 (2) 118.8 (2) 118.2 (2)	C(6) - S(2) - C(12) C(4) - O(2) - C(14) C(10) - O(4) - C(16)	101.8 (1) 115.4 (3) 117.6 (3)
	C(1) - C(1) C(2) - C(1) O(1) - C(3)	119.9 (2) 124.7 (2)	S(1) - C(1) - C(6) C(1) - C(2) - C(3) O(1) - C(3) - C(4)	121.9 (2) 120.5 (2) 116.0 (2)

C(2) - C(3) - C(4)	119.3 (2)	O(2) - C(4) - C(3)	119.0 (2)
O(2) - C(4) - C(5)	120.5 (2)	C(3) - C(4) - C(5)	120.5 (2)
C(4) - C(5) - C(6)	120.2 (2)	S(2) - C(6) - C(1)	121.4 (2)
S(2) - C(6) - C(5)	119.0 (2)	C(1) - C(6) - C(5)	119.6 (2)
S(1) - C(7) - C(8)	118.4 (1)	S(1) - C(7) - C(12)	121.2 (2)
C(8) - C(7) - C(12)	120.2 (2)	C(7) - C(8) - C(9)	119.9 (2)
O(3) - C(9) - C(8)	125.6 (2)	O(3) - C(9) - C(10)	114.7 (2)
C(8) - C(9) - C(10)	119.7 (3)	O(4) - C(10) - C(9)	114.8 (3)
O(4) - C(10) - C(11)	125.0 (2)	C(9) - C(10) - C(11)	120.2 (2)
C(10)- C(11) - C(12)	119.9 (2)	S(2) - C(12) - C(7)	122.0 (2)
S(2) - C(12) - C(11)	117.8 (2)	C(7) - C(12) - C(11)	120.0 (3)
N(1) - C(20)	113.7 (3)	N(2) - C(21)	113.0 (4)
C(17)- C(18)	138.6 (3)	C(17)- C(19A)	139.9 (3)
C(18)- C(19)	140.0 (4)	C(18)- C(20)	144.4 (3)
C(19)- C(21)	144.7 (4)	C(19)- C(17A)	139.9 (3)
C(18)- C(17)- C(19A)	118.6 (3)	C(17)- C(18)- C(19)	121.1 (2)
C(17)- C(18)- C(20)	120.4 (3)	C(19)- C(18)- C(20)	118.5 (2)
C(18)- C(19)- C(21)	119.5 (2)	C(18)- C(19)- C(17A)	120.3 (2)
C(21)- C(19)- C(17A)	120.2 (3)	N(1) - C(20)- C(18)	176.5 (3)
N(2) - C(21)- C(19)	177.0 (3)		
N(3) - C(25)	113.4 (4)	N(4) - C(26)	112.6 (4)
C(22)- C(23)	139.3 (4)	C(22)- C(24A)	138.3 (3)
C(23)- C(24)	139.8 (4)	C(23)- C(25)	144.3 (3)
C(24)- C(26)	144.8 (4)	C(24)- C(22A)	138.3 (3)
C(23)- C(22) - C(24A)	119.6 (3)	C(22)- C(23) - C(24)	119.8 (2)
C(22)- C(23) - C(25)	119.3 (3)	C(24)- C(23) - C(25)	120.9 (2)
C(23)- C(24) - C(26)	119.8 (2)	C(23)- C(24) - C(22A)	120.6 (2)
C(26)- C(24) - C(22A)	119.6 (3)	N(3) - C(25) - C(23)	178.9 (3)
N(4) - C(26) - C(24)	179.4 (3)		

TABELLE II (*Continued*)

	Se(1) - C(1) Se(2) - C(6) O(1) - C(3) O(2) - C(4) O(3) - C(9) O(4) - C(10) C(1) - C(2) C(2) - C(3) C(4) - C(5) C(7) - C(8) C(8) - C(9) C(10) - C(11) C(1) - Se(1) - C(7) C(3) - O(1) - C(13) C(9) - O(3) - C(15) Se(1) - C(1) - C(2) C(2) - C(1) - C(6) O(1) - C(3) - C(2) C(2) - C(3) - C(4) O(2) - C(4) - C(5)	191.1 (2) 190.5 (2) 136.2 (3) 137.4 (3) 135.9 (4) 136.1 (3) 139.0 (3) 139.1 (3) 137.7 (3) 140.5 (4) 138.5 (3) 138.1 (4) 100.1 (1) 117.4 (2) 118.2 (2) 117.5 (2) 120.9 (2) 124.8 (2) 119.1 (2) 121.0 (2)	Se(1) - C(7) Se(2) - C(12) O(1) - C(13) O(2) - C(14) O(3) - C(15) O(4) - C(16) C(1) - C(6) C(2) - C(4) C(5) - C(6) C(7) - C(12) C(9) - C(10) C(11) - C(12) C(6) - Se(2) - C(12) C(4) - O(2) - C(14) C(10) - O(4) - C(16) Se(1) - C(1) - C(6) C(1) - C(2) - C(3) O(1) - C(3) - C(4) O(2) - C(4) - C(3) C(3) - C(4) - C(5)	190.8 (2) 191.1 (3) 142.9 (3) 139.8 (4) 143.1 (3) 143.3 (3) 139.1 (3) 140.3 (3) 139.9 (3) 138.8 (3) 141.6 (3) 140.0 (3) 100.1 (1) 115.1 (3) 117.6 (3) 121.6 (2) 120.2 (2) 116.1 (2) 118.6 (2) 120.4 (2)
--	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

C(4)	- C(5)	- C(6)	120.8	(2)
Se(2)	- C(6)	- C(5)	119.0	(2)
Se(1)	- C(7)	- C(8)	118.4	(1)
C(8)	- C(7)	- C(12)	119.9	(2)
O(3)	- C(9)	- C(8)	125.7	(2)
C(8)	- C(9)	- C(10)	119.8	(2)
O(4)	- C(10)	- C(11)	125.3	(2)
C(10)	- C(11)	- C(12)	120.4	(2)
Se(2)	- C(12)	- C(11)	117.3	(2)
N(1)	- C(20)	- C(21)	113.7	(3)
C(17)	- C(18)	- C(19)	138.6	(3)
C(18)	- C(19)	- C(21)	140.0	(4)
C(19)	- C(21)	- C(17)	144.7	(4)
C(18)	- C(17)	- C(19A)	118.6	(3)
C(17)	- C(18)	- C(20)	120.4	(3)
C(18)	- C(19)	- C(21)	119.5	(2)
C(21)	- C(19)	- C(17A)	120.2	(3)
N(2)	- C(21)	- C(19)	177.0	(3)
N(3)	- C(25)	- C(25)	113.4	(4)
C(22)	- C(23)	- C(24)	139.3	(4)
C(23)	- C(24)	- C(24)	139.8	(4)
C(24)	- C(26)	- C(26)	144.8	(4)
C(23)	- C(22)	- C(24A)	119.6	(3)
C(22)	- C(23)	- C(25)	119.3	(3)
C(23)	- C(24)	- C(26)	119.8	(2)
C(26)	- C(24)	- C(22A)	119.6	(3)
N(4)	- C(26)	- C(24)	179.4	(3)
Se(2)	- C(6)	- C(1)	122.4	(2)
C(1)	- C(6)	- C(5)	118.6	(2)
Se(1)	- C(7)	- C(12)	121.5	(2)
C(7)	- C(8)	- C(9)	120.1	(2)
O(3)	- C(9)	- C(10)	114.6	(2)
O(4)	- C(10)	- C(9)	114.9	(2)
C(9)	- C(10)	- C(11)	119.7	(2)
Se(2)	- C(12)	- C(7)	122.5	(2)
C(7)	- C(12)	- C(11)	120.1	(2)
N(2)	- C(21)	- C(21)	113.0	(4)
C(17)	- C(19A)	- C(17)	139.9	(3)
C(18)	- C(20)	- C(19A)	144.4	(3)
C(19)	- C(17A)	- C(17)	139.9	(3)
C(17)	- C(18)	- C(19)	121.1	(2)
C(19)	- C(18)	- C(20)	118.5	(2)
C(18)	- C(19)	- C(17A)	120.3	(2)
N(1)	- C(20)	- C(18)	176.5	(3)
N(4)	- C(26)	- C(26)	112.6	(4)
C(22)	- C(24A)	- C(25)	138.3	(3)
C(23)	- C(25)	- C(25)	144.3	(3)
C(24)	- C(22A)	- C(22A)	138.3	(3)
C(22)	- C(23)	- C(24)	119.8	(2)
C(24)	- C(23)	- C(25)	120.9	(2)
C(23)	- C(24)	- C(22A)	120.6	(2)
N(3)	- C(25)	- C(23)	178.9	(3)

(Abbildung 1: B). Das zweite Pyromellitsäuredianhydrid ist zwischen den „Käfigen“ um das erste angeordnet, die besten Ebenen durch die Sechsringe sind voneinander 332 pm entfernt und schließen einen Winkel von 6° ein (Abbildung 1: C II). Die Projektion in die Pyromellitsäuredianhydrid-Ebene belegt, daß die Donator/Akzeptor-Wechselwirkungen zusätzlich zum Anhydrid-Fünfring teilweise auch den Kohlenstoff-Sechsring einbeziehen. Die abgeknickten Thianthren-Hälften weisen jeweils vom Akzeptor weg.

Die Molekülstrukturen der Komplex-Komponenten Thianthren und Pyromellitsäuredianhydrid zeigen innerhalb der Meßfehler-Grenzen keine Abweichungen von deren literaturbekannten Strukturen.^{28,29} Der Interplanarwinkel zwischen den besten Ebenen durch die Kohlenstoff-Sechsringe in Thianthren beträgt 132°, die Pyromellitsäuredianhydrid-Moleküle sind planar. Im Thianthren werden die Bindungslängen C—S zu durchschnittlich 177 pm bestimmt (Tabelle I), die der Bindungen C—C zu 138 pm. Die Winkel \angle CSC betragen 101°, alle anderen 120°.

DONATOR/AKZEPTOR-KOMPLEXE

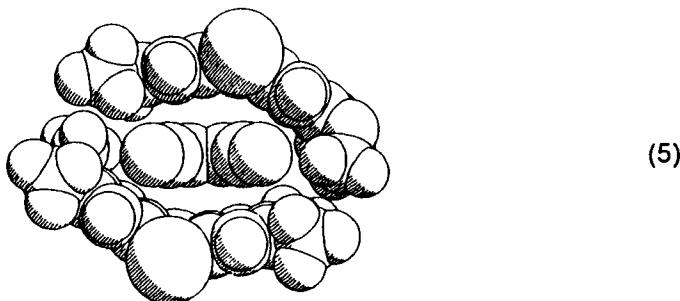
{2,3,6,7-TETRAMETHOXYTHIANTHREN ··· 1,2,4,5-TETRACYANOBENZOL}
UND {2,3,6,7-TETRAMETHOXYSELENANTHREN ··· 1,2,4,5-TETRACYANOBENZOL}

Zugabe von Methylchlorid-Lösungen der Donatoren 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren oder des gleichartig substituierten Selenanthrens zur siedenden Eisessig-Lösung des Akzeptors 1,2,4,5-Tetracyanobenzol liefert die Titel-Komplexe, welche durch langsames Einengen einer Aceton-Lösung (Thianthren) oder Abkühlen einer Eisessig-Lösung (Selenanthren) in tiefrote Blöcke umkristallisiert werden können (Exp. Teil). Die Strukturbestimmung des Thianthren-Komplexes ergibt die trikline Raumgruppe P₁ mit Z = 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Donator 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren liegt auf einer allgemeinen Position, zwei unabhängige Akzeptor-Moleküle 1,2,4,5-Tetracyanobenzol sind auf speziellen Lagen um kristallographische Inversionszentren herum angeordnet (Abbildung 2). Der Komplex {2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren ··· 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} ist zu dem des Schwefel-Derivates isotyp und zur Lösung seiner Struktur können daher die Daten des Thianthren-Komplexes als Startkoordinaten zur Verfeinerung verwendet werden (Exp. Teil). Im folgenden wird die Struktur von {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren ··· 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} detailliert besprochen und gegebenenfalls durch Angaben zur weitgehend identischen Selen-Verbindung ergänzt (Abbildung 2 und Tabelle II).

Im Kristallgitter sind die Donator- und Akzeptor-Moleküle 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren- und 1,2,4,5-Tetracyanobenzol in [0 1 -1]-Richtung alternierend so gestapelt, daß der Akzeptor zu einer Ebene des entlang der Achse S ··· S geknickten Donators nahezu koplanar angeordnet ist (Abbildung 1). Dessen zweite „Wechselwirkungs-freie“ Hälfte vervollständigt eine „Käfigstruktur“ um eines der beiden unabhängigen Akzeptor-Moleküle (Abbildung 2: B) ähnlich wie im literaturbekannten Komplex {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren ··· Tetracyanoethen}.³⁰ Die Ebenen sind innerhalb der Stapel zwischen 340 pm und 346 pm voneinander entfernt und die „besten“ Ebenen durch die Kohlenstoff-Sechsringe der abgeknickten Donator-Hälften und den planaren Akzeptoren schließen Interplanarwinkel von 2° und 8° ein (Selen-

anthren: 1° und 8°). Zwischen benachbarten Stapeln sind mit Ausnahme eines 219 pm kurzen Kontaktes O···(H)C keine weiteren Wechselwirkungen erkennbar.

Eine raumfüllende Darstellung der Struktur des Akzeptor-„Käfigs“ (Abbildung 2: B) verdeutlicht die optimale Packung der Moleküle:



Innerhalb des Käfigs sind die Molekülebenen von Tetracyanobenzol und des nächstliegenden Thianthren-Sechsringes 340 pm (Selenanthren: 342 pm) voneinander entfernt und schließen einen Winkel von 8° ein. Die geknickte Anordnung von Donator und Akzeptor, welche deren Annäherung bis auf den durch die Summe der van der Waals- π -Radien von 340 pm³¹ vorgegebenen Abstand zuläßt, ermöglicht zusätzlich eine „Herringbone“-Wechselwirkung CH··· π ³² zwischen nur 320 pm entfernten C-Zentren (Abbildung 1: C), welche energetisch günstig ist. Die Projektion auf die Tetracyanobenzol-Ebene zeigt, daß vor allem das π -Halbsystem C₆H₂S₂ mit dem Akzeptor-Sechsring überlappt und daß die Methoxy- wie die Cyan-Substituenten seitlich herausragen (Abbildung 1: B). Angemerkt sei, daß im Gegensatz zum Arrangement im „Käfig“ (5) die außerhalb liegenden Thianthren-Hälften benachbarter Stapel trotz ihrer zueinander parallelen Sechsring-Ebenen 360 pm voneinander (Abbildung 2: A) und damit weiter entfernt sind als die von der Waals-Radien-Summe zweier π -Systeme von 340 pm.²⁹

Das zweite unabhängige 1,2,4,5-Tetracyanobenzol-Akzeptormolekül II ist zwischen zwei „Käfigen“ mit Kontaktabständen von ebenfalls 340 pm (Se: 346 pm) zu nahezu koplanaren Thianthren-Ebenen angeordnet (Abbildung 1: C), jedoch überlappen die Akzeptor- und Donator-Sechsringe nur teilweise. Die beiden unabhängigen 1,2,4,5-Tetracyanobenzol-Moleküle sind planar und lassen gegenüber dem unkomplexierten Molekül keine signifikanten Strukturänderungen erkennen.

Die Molekülstruktur von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren im Komplex ist gegenüber der in seinen monoklinen³³ und orthorhombischen¹⁴ polymorphen Modifikationen weitgehend unverändert; selbst der Interplanarwinkel von 138° (Selen-Derivat: 137°) zwischen den beiden Kohlenstoff-Sechsringen ist dem von 128° im unkomplexierten Donator vergleichbar. Wie in der orthorhombischen Modifikation liegen die (H₃)CO-Bindungen von drei der vier Methoxy-Gruppen in der benachbarten Sechsring-Ebene, die vierte steht dagegen mit Diederwinkeln \measuredangle C(H₃)CO—CC von 82° und 98° auf dieser nahezu senkrecht, jedoch „endo“ (Abbildung 2) statt „exo“.¹⁴ Ursache ist vermutlich erneut eine energetisch günstigere Gitterpackung, da eine koplanare Anordnung auch des vierten Methoxy-Substituenten zu starker Wirkungsradien-Überlappung mit einer Methyl-Gruppe des 2,3,6,7-Tetramethoxythianthrens im benachbarten Stapel führen würde.

RADIKALKATION-SALZ 2,3,6,7-TETRAMETHOXYSelenanthrenium-TRIJODID

Das Radikalkation-Salz kristallisiert bei langsamem Eindiffundieren von Brom in eine Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Tetramethoxythianthren als schwarze Platten aus (Exp. Teil). 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren Tribromid ist weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich, die Strukturbestimmung ergibt die zentrosymmetrische Raumgruppe Ibam mit $Z = 8$ Formeleinheiten in der Einheitszelle. Eines der Radikalkationen befindet sich um ein kristallographisches Inversionszentrum und das Tribromid-Anion ist um eine zweizählige Achse angeordnet (Abbildung 3).

Im Kristallgitter finden sich die Tetramethoxythianthren-Radikalkationen entlang der b-Achse gestapelt (Abbildung 3: A), der Abstand zwischen ihren nahezu parallelen Molekülebenen beträgt 335 pm (Abbildung 3: B). Die Tribromid Anionen sind zwischen den Kationen-Stapeln so angeordnet, daß ihre Achsen $\text{Br} \cdots \text{Br}$ zu den Kationebenen nahezu 45° -Winkel aufweisen und daß sechs intermolekulare Wechselwirkungen $\text{CH} \cdots \text{Br}$ (Abbildung 3: C) möglich werden. Radikalkationen benachbarter Stapel sind ihrerseits durch 342 pm lange intermolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen $\text{CH} \cdots \text{O}$ zu einem unendlichen Band verknüpft. Kurze intermolekulare Abstände $\text{CH} \cdots \text{Br}$ von 290 bis 300 pm verbinden die Tribromid Anionen mit den Molekülkation-Stapeln (Abbildung 3: C). Die mit parallelen Molekülebenen gestapelten Radikalkationen sind entlang der Stapelachse um 22° gegeneinander so verdreht, daß jeweils übernächste Moleküle deckungsgleich werden (Abbildung 3: B). Innerhalb der Dimeren beträgt der Kontaktabstand $\text{S} \cdots \text{S}$ zwischen den Schwefelzentren 326 pm und ist damit 12% kürzer als die Summe ihrer von der Waals-Radien $2r_s^{\text{vdW}} = 2 \cdot 185 \text{ pm} = 370 \text{ pm}$.

Die Molekülkation-Strukturdaten (Tabelle III) liefern Informationen über Änderungen von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren bei Einelektronenentnahme: Wie bereits beim Radikalkation Trijodid¹⁰ beobachtet, wird das Molekülgerüst mit einem Interplanarwinkel $\omega = 172^\circ$ um $\Delta\omega = 44^\circ$ gegenüber der Neutralverbindung nahezu eingeebnet. Die C—S-Bindungen werden hierbei um 4 pm auf 174 pm verkürzt (Tabelle III), die Winkel $\angle \text{CSC}$ vergrößern sich um 7° auf 107° und die Innenwinkel $\angle \text{CCS}$ um 6° auf 127° , während sich die Außenwinkel $\angle \text{CCS}$ um 6° auf 113° verkleinern. Die Bindungslängen und Winkel der Kohlenstoff-Sechsringe zeigen demgegenüber bestenfalls geringfügige Änderungen (Tabelle III).

Im Gegenanion ist die Tribromid Kette am zentralen Brom um 4° geknickt und die Bindungsabstände liegen im Tribromid-Anion mit 251 sowie 261 pm ebenfalls im Bereich literaturbekannter Standardwerte. Eine Recherche in der Cambridge Structural Database ergibt als mittlere Bindungslänge $\text{Br}—\text{Br}$ 253 pm.

RADIKALKATION-SALZ 2,3,6,7-TETRAMETHOXYSelenanthrenium-TRIJODID

Ein schwarzes Selen-Radikalkation-Salz kristallisiert bei langsamem Eindiffundieren einer Jod-Lösung in *n*-Hexan in eine Toluol-Lösung von 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren (Exp. Teil). Die Kristallstrukturanalyse ergibt die trikline, zentrosymmetrische Raumgruppe P $\bar{1}$ mit $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle, in welcher

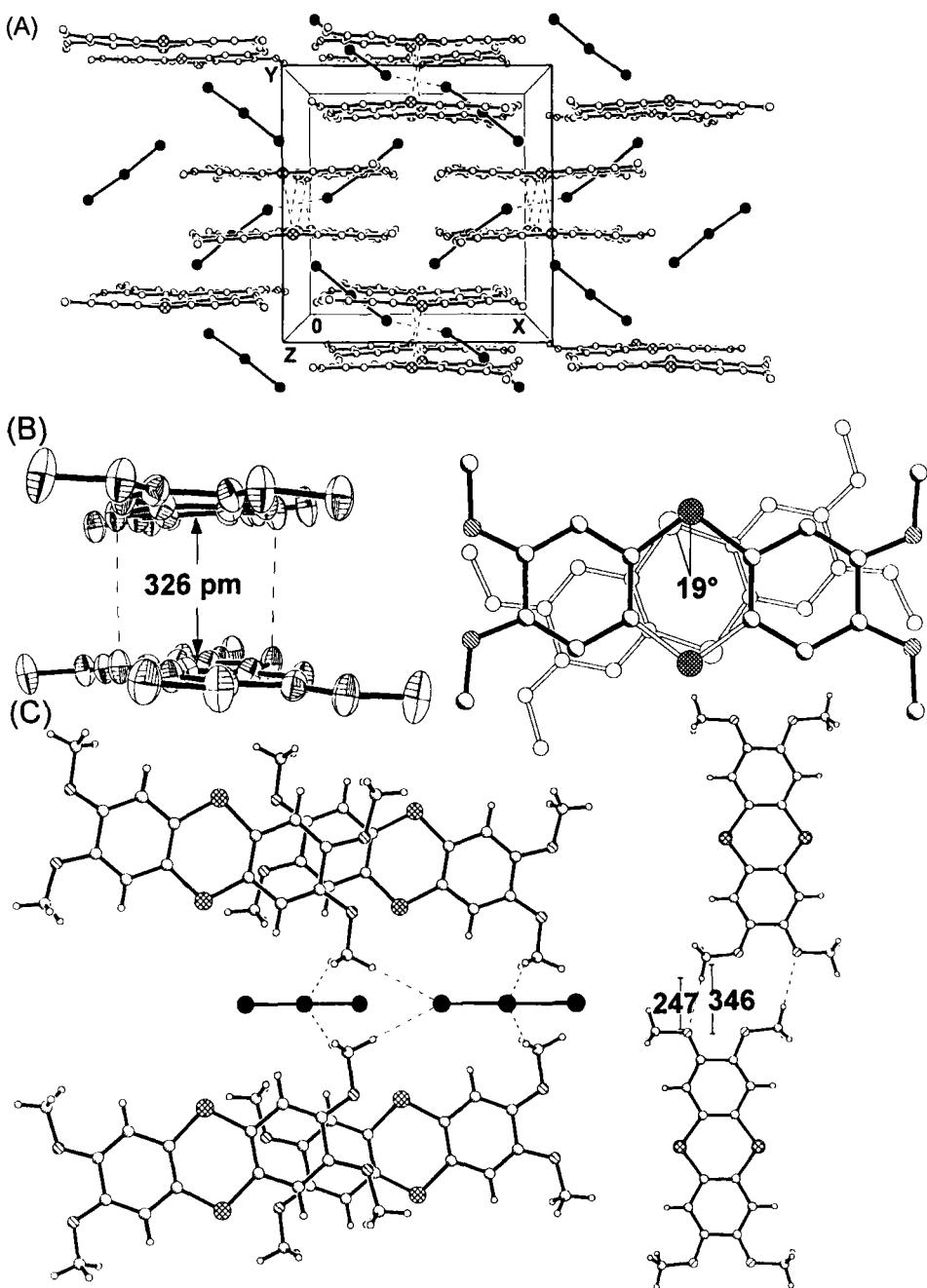


ABBILDUNG 3. Einkristallstruktur von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren Tribromid bei 298 K: (A) Einheitszelle (orthorhombisch, Ibam, $Z = 8$) entlang der c-Achse (ohne H, \otimes : S, \bullet : Br, \circ : C), (B) Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) sowie hierzu senkrechte Projektion der 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Radikalkation-Stapel (unteres: leere Bindungen sowie Zentren) und (C) Wasserstoffbrücken (H_2C) \cdots Br zwischen 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Radikalkationen und Tribromid-Anionen in der [010]-Fläche sowie CH \cdots O zwischen ihnen.

TABELLE III

Ausgewählte Strukturdaten (Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$]) für
Tetramethoxythianthren-Radikalkation und Tribromid Anion

S(1) - C(1)	173.5	(5)	S(1) - C(6A)	173.3	(5)	
O(1) - C(3)	135.8	(6)	O(1) - C(7)	143.5	(7)	
O(2) - C(4)	133.2	(7)	O(2) - C(8)	143.3	(8)	
C(1) - C(2)	142.6	(7)	C(1) - C(6)	140.3	(8)	
C(2) - C(3)	135.5	(7)	C(3) - C(4)	143.4	(8)	
C(4) - C(5)	138.4	(7)	C(5) - C(6)	139.4	(7)	
C(6) - S(1A)	173.3	(5)				
C(1) - S(1) - C(6A)	107.2	(3)	C(3) - O(1) - C(7)	118.6	(4)	
C(4) - O(2) - C(8)	117.6	(4)	S(1) - C(1) - C(2)	114.5	(4)	
S(1) - C(1) - C(6)	125.8	(4)	C(2) - C(1) - C(6)	119.7	(5)	
C(1) - C(2) - C(3)	119.1	(5)	O(1) - C(3) - C(2)	125.6	(5)	
O(1) - C(3) - C(4)	112.3	(5)	C(2) - C(3) - C(4)	122.1	(5)	
O(2) - C(4) - C(3)	115.6	(5)	O(2) - C(4) - C(5)	126.3	(5)	
C(3) - C(4) - C(5)	118.1	(5)	C(4) - C(5) - C(6)	121.0	(5)	
C(1) - C(6) - C(5)	120.0	(5)	C(1) - C(6) - S(1A)	126.6	(4)	
C(5) - C(6) - S(1A)	113.3	(4)				
Br(1) - Br(2)	260.7	(2)				
Br(2) - Br(3)	251.2	(2)				
Br(1) - Br(2) - Br(3)	176.2	(1)				

ein 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren-Radikalkation in allgemeiner und zwei unabhängige Trijodid-Anionen in speziellen Lagen zu erkennen sind (Abbildung 4: A).

Im Kristallgitter finden sich die Radikalkationen in Schichten parallel zur X/Z-Diagonalen und die Trijodid-Anionen abwechselnd in diesen Ebenen oder senkrecht dazu angeordnet (Abbildung 4: A). Die Donatoren sind getrennt in X-Richtung gespalten; ihre Molekülebenen sind gegenüber der Stapelachse geneigt und Wechselwirkungen zwischen benachbarten Stapeln lassen sich nicht erkennen. Zwischen diese Stapel sind die Anionen I_3^- eingelagert, deren terminale Jod-Zentren je zwei Wechselwirkungen $I \cdots Se$ ausbilden (Abbildung 4: C). Jeweils zwei Radikalkationen lagern sich zu Dimeren zusammen, welche einen Abstand von etwa 330 pm zwischen

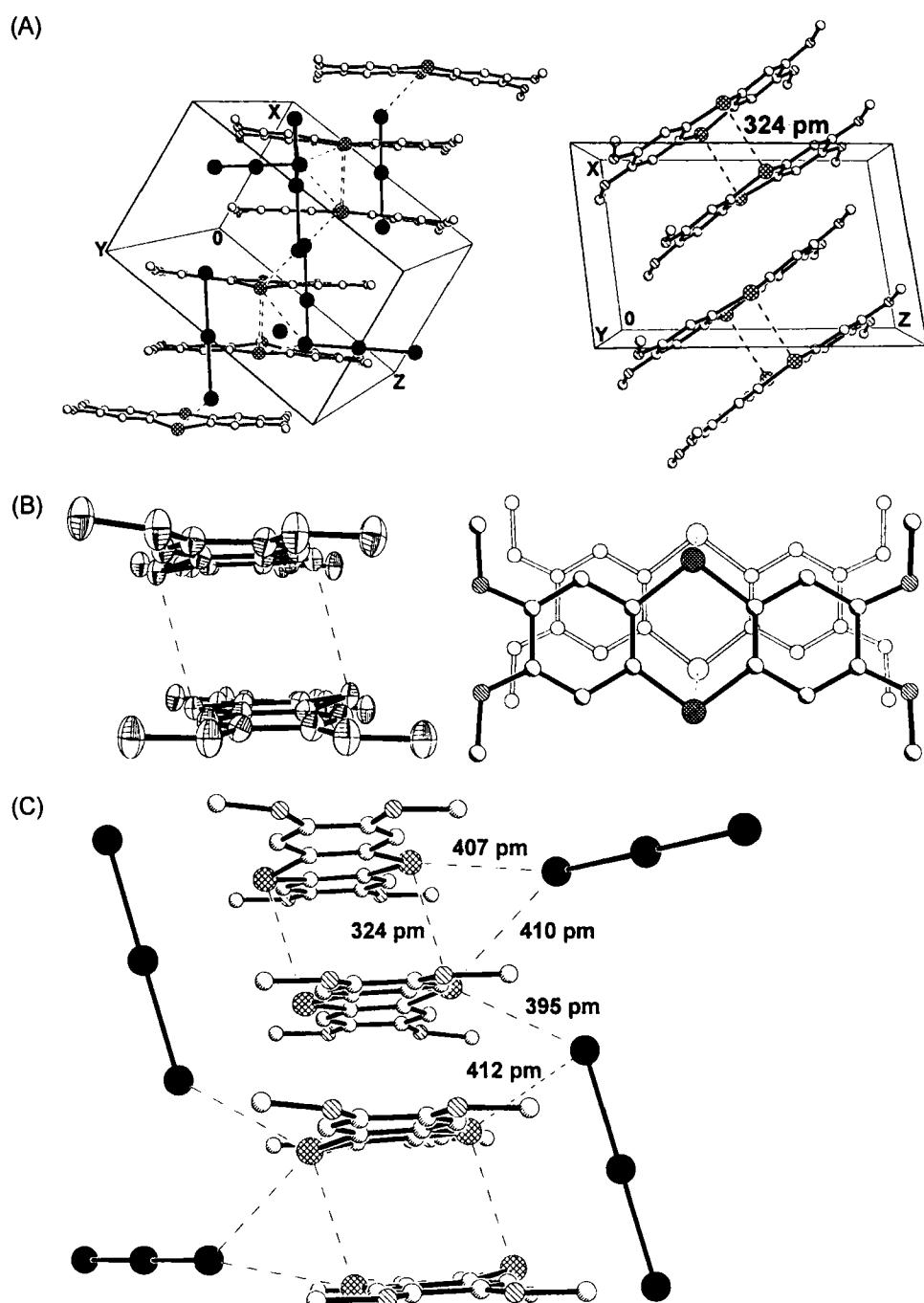


ABBILDUNG 4. Einkristallstruktur von 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren-Trijodid bei 200 K: (A) Einheitszelle (triklin, $P\bar{1}$, $Z = 2$) und Anordnung der Radikalkationen in Richtung der b -Achse (ohne H, \otimes : S, \bullet : O, \bullet : Br, \circ : C), (B) Molekülkation-Dimere in Seitenansicht (50% thermische Ellipsoide) und Projektion (unteres Molekül leere Bindungen und Zentren) und (C) Wechselwirkungen S...I mit den Trijodid-Anionen.

den Kohlenstoff-Sechsringen aufweisen (Abbildung 4: A und B). Ihre Molekülebenen sind zueinander sowie angenähert auch zur X/Z-Diagonalen parallel und entlang der Se···Se-Achse gegeneinander verschoben (Abbildung 4: B). Die intermolekularen Se···Se-Abstände von 324 pm sind bemerkenswert kürzer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Selen-Zentren $2r_{\text{Se}}^{\text{vdW}} = 2 \cdot 200 \text{ pm} = 400 \text{ pm}$.²⁸ Die gleichartigen Trijodid-Anionen sind wegen ihrer unterschiedlichen Kristallumgebung unabhängig und lassen folgende intermolekulare Wechselwirkungen zu den Radikalkation-Selenzentren erkennen (Abbildung 4: C): Das parallel zur Molekülebene angeordnete weist zwei Kontakte zu „übereinanderliegenden“ Selenzentren des Dimers auf, welche mit 407 pm und 410 pm langen Abständen Se···I noch innerhalb der Summe ihrer van der Waals-Radien von $\Sigma_{\text{vdW}} = r_{\text{Se}}^{\text{vdW}} + r_{\text{I}}^{\text{vdW}} = 200 + 215 = 415 \text{ pm}$ liegen.²⁰ Die Kontaktabstände des hierzu senkrecht angeordneten Trijodid-Anions betragen 395 pm sowie 412 pm zu den Selenzentren des gleichen sowie eines benachbarten Radikalkationen-Dimeren (Abbildung 4: C), da innerhalb eines Radikalkations jedes Dimeren-Paar beidseits und alternierend mit den Trijodid-Anionen wechselwirkt.

Das 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren-Radikalkation besitzt ein weitgehend eingebnetes Molekülgerüst mit einem Interplanarwinkel $\omega = 174^\circ$ (Abbildung 4: A und B, Tabelle IV). Das Selen-Zentrum mit dem 395 pm langen Kontaktabstand Se···I annähernd senkrecht zur Molekülebene ist aus dieser um 36 pm in Richtung des Dimeren-Partners ausgelenkt. Die mittlere Bindungslänge Se—C wird durch die Ein-Elektronen-Entnahme um 6 pm auf 187 pm verringert.³⁴ Die Einebnung der Boot-Konfiguration des zentralen Dihetero-Sechsringes C_4Se_2 ändert die Winkel wie folgt: Der Winkel $\angle \text{CSec}$ wird auf 106° und der Innenwinkel $\angle \text{CCSe}$ auf durchschnittlich 127° aufgeweitet, während der Außenwinkel $\angle \text{CCSe}$ auf 113° sinkt (Tabelle IV). Die Kohlenstoff-Sechsringe weisen Standard-Strukturparameter auf; allenfalls sind die 143 pm langen CC-Bindungen zwischen den Methoxy-Substitutionszentren geringfügig aufgeweitet. Auch die Strukturdaten der beiden unabhängigen und linearen Trijodid-Anionen mit identischen Bindungslängen I—I von 293 sowie 294 pm entsprechen Standardwerten: So liefert eine Recherche in der Cambridge Structural Database für Trijodid-Anionen eine mittlere Bindungslänge I—I von 293 pm.

UV/VIS-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN DEN DONATOR/AKZEPTOR-KOMPLEXEN

Eine Recherche in der Cambridge Structural Data Base (Stand Juli 1994) ergibt, daß bislang zwar keine Strukturen von Donator/Akzeptor-Komplexen des unsubstituierten Thianthrens, wohl aber sechs von ring-erweiterten und/oder alkoxy-substituierten Derivaten^{28,34,36–39} bekannt sind (Tabelle V). Als Akzeptoren werden Tetracyanochinodimethan (TCNQ), Tetracyanoethen (TCNE), 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-*p*-Benzochinon (DDQ) sowie Hexachlordibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon verwendet. Hinzuweisen ist auf bekannte Strukturen analoger Se- und gemischter S/Se/Te-Derivate.³⁵

Die bekannten Kristallstrukturen der Akzeptor-Komplexe von Thianthren-Derivaten (Tabelle V) zeigen zwar unterschiedlich aufgeweitete Interplanarwinkel $\omega = 138^\circ$ bis 180° entlang der Achse S···S, doch scheitern Aussagen über teilweise La-

TABELLE IV
Ausgewählte Strukturdaten von 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren-Trijodid
(Bindungslängen [pm] und Winkel [$^{\circ}$])

I₂
I₁
I_{1A}
I₄
I₃
I_{3A}

I(1) - I(2)	293.7 (1)	I(3) - I(4)	292.7 (1)
I(1) - I(2)	293.7 (1)	I(3) - I(4)	292.7 (1)
I(2A) - I(1) - I(2)	180.0	I(4A) - I(3) - I(4)	180.0

	Bindungslänge [pm]		
Se(1) - C(6)	187.4 (3)	Se(1) - C(12)	187.8 (3)
Se(2) - C(5)	186.9 (3)	Se(2) - C(7)	187.1 (3)
O(1) - C(2)	134.8 (4)	O(1) - C(13)	143.8 (5)
O(2) - C(3)	134.5 (4)	O(2) - C(14)	142.5 (5)
O(3) - C(9)	134.7 (4)	O(3) - C(15)	143.9 (4)
O(4) - C(10)	134.6 (4)	O(4) - C(16)	143.7 (5)
C(1) - C(2)	137.7 (4)	C(1) - C(6)	141.0 (4)
C(2) - C(3)	142.9 (5)	C(3) - C(4)	137.6 (4)
C(4) - C(5)	141.2 (4)	C(5) - C(6)	140.5 (4)
C(7) - C(12)	140.1 (4)	C(7) - C(8)	140.6 (4)
C(8) - C(9)	138.0 (4)	C(9) - C(10)	142.2 (4)
C(10) - C(11)	137.9 (4)	C(11) - C(12)	141.0 (4)
C(6) - Se(1) - C(12)	105.4 (1)	C(5) - Se(2) - C(7)	105.6 (1)
C(2) - O(1) - C(13)	117.0 (3)	C(3) - O(2) - C(14)	117.8 (3)
C(9) - O(3) - C(15)	118.3 (3)	C(10) - O(4) - C(16)	117.4 (3)
C(2) - C(1) - C(6)	120.5 (3)	O(1) - C(2) - C(1)	125.5 (3)
O(1) - C(2) - C(3)	114.5 (3)	C(1) - C(2) - C(3)	119.9 (3)
O(2) - C(3) - C(4)	125.3 (3)	O(2) - C(3) - C(2)	114.6 (3)
C(4) - C(3) - C(2)	120.1 (3)	C(3) - C(4) - C(5)	120.0 (3)
C(6) - C(5) - C(4)	120.1 (3)	C(6) - C(5) - Se(2)	126.4 (2)
C(4) - C(5) - Se(2)	113.4 (2)	C(5) - C(6) - C(1)	119.3 (3)
C(5) - C(6) - Se(1)	127.3 (2)	C(1) - C(6) - Se(1)	113.3 (2)
C(12) - C(7) - C(8)	119.7 (3)	C(12) - C(7) - Se(2)	126.7 (2)
C(8) - C(7) - Se(2)	113.4 (2)	C(9) - C(8) - C(7)	120.6 (3)
O(3) - C(9) - C(8)	125.0 (3)	O(3) - C(9) - C(10)	115.4 (3)
C(8) - C(9) - C(10)	119.6 (3)	O(4) - C(10) - C(11)	125.2 (3)
O(4) - C(10) - C(9)	114.8 (3)	C(11) - C(10) - C(9)	120.0 (3)
C(10) - C(11) - C(12)	120.4 (3)	C(7) - C(12) - C(11)	119.6 (3)
C(7) - C(12) - Se(1)	127.1 (2)	C(11) - C(12) - Se(1)	113.3 (2)

	Winkel [$^{\circ}$]
I(1) - I(2A)	293.7 (1)
I(1) - I(2)	293.7 (1)
I(2A) - I(1) - I(2)	180.0
I(3) - I(4A)	292.7 (1)
I(3) - I(4)	292.7 (1)
I(4A) - I(3) - I(4)	180.0

Downloaded At : 18:50 28 January 2011

TABELLE V

Literaturbekannte Strukturen von Donator/Akzeptor-Komplexen substituierter Thianthren Derivate mit Interplanarwinkel ω zwischen den Kohlenstoff-Sechsringen, CSD-Refcode und Farbe

{	Donator	...	Akzeptor	ω	[Lit.]	[REFCODE]	Farbe
{		...		138°	[34]	[MXTTCQ]	dunkelblau
{		...		141°	[36]	[GAVHOA]	dunkelbraun
{		...		144°	[37]	[SOXJIY]	tiefblau
{	2	...		151°	[30]	[SAMTEF]	tiefblau
{		...		161°	[38]	[FAPHEJ]	tiefblau
{		...		180°	[39]	[WALXUC]	schwarz

dungsübergänge an den voneinander verschiedenen Strukturen über Einzelkomponenten und der unterschiedlichen Komplex-Stöchiometrie.

Für eine Suche nach weiteren Donator/Akzeptor-Komplexen bewähren sich UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen ihrer Gleichgewichte in Lösung anhand der charakteristischen langwelligen CT-Banden, welche auf der Anregung eines intermolekularen Elektronentransfers vom Donator auf den Akzeptor beruhen.¹⁸ So sind für CCl₄-Lösungen von Thianthren folgende Komplex-Bildungskonstanten K{D···A} (Mol⁻¹) bestimmt worden: I₂ (1.4) < TCNE (2.0) < DDQ (4.5). Einschränkend gilt für π -Akzeptoren wie 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-p-benzoquinon, daß der nicht erlaubte Donator Thianthren nur eine geringere π -Wechselwirkung {D···A} erlaubt.⁴⁰ Mit Tetracyanoanthracinodimethan wird ein bräunlicher π -Komplex wechselnder Stöchiometrie zwar beschrieben,⁴¹ jedoch nicht strukturell charakterisiert. Ein σ -Komplex mit I₂ ließ sich bislang nicht isolieren.⁴² Die beschriebene Kristallisation eines farblosen Tetracyanobenzol Komplexes aus Aceton,⁴³ in welchem jedoch keine langwellige UV/VIS-Bande beobachtet wird, kann nicht reproduziert werden.

Eigene umfangreiche Versuchsreihen teils unter UV/VIS-Analytik, aus unsubsti-

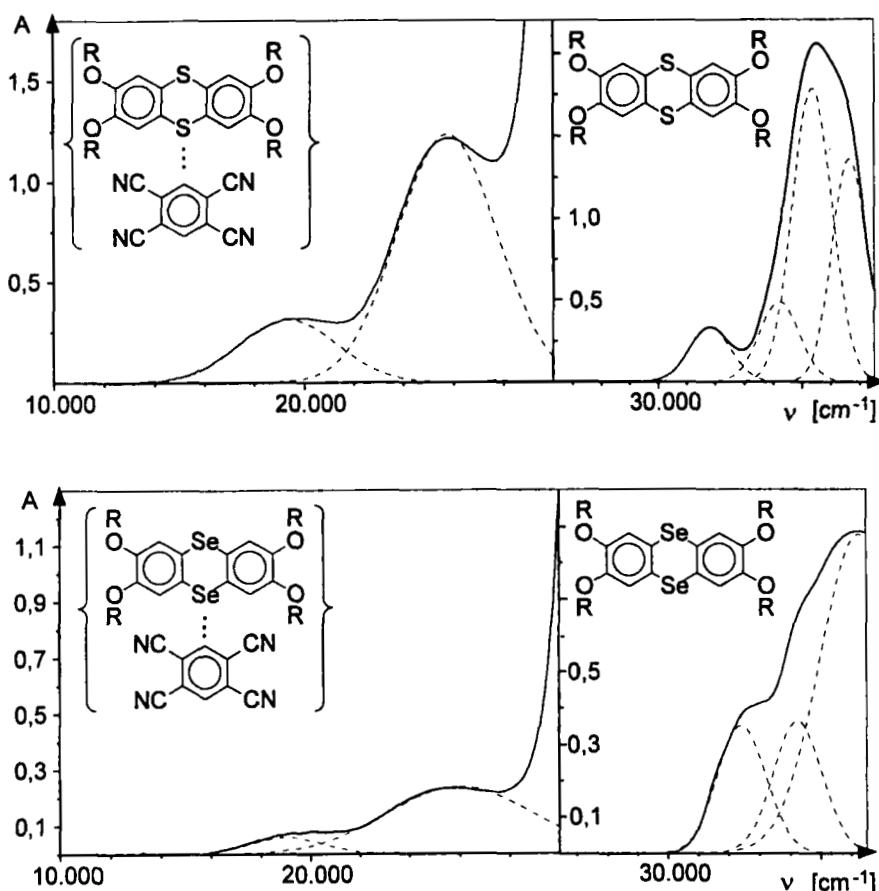


ABBILDUNG 5. Elektronenspektren von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren oder 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren sowie ihrer Komplexe mit 1,2,4,5-Tetracyanobenzol in H_2CCl_2 -Lösung (Exp. Teil).

tuiertem Thianthren mit gebräuchlichen π -Akzeptoren in verschiedenen Lösungsmitteln Komplexe nachzuweisen oder zu kristallisieren, führten meist zur Rückgewinnung der Ausgangsstoffe. Lediglich mit Pyromellitsäuredianhydrid in Aceton entsteht (trotz Fehlens einer neuen langwelligen VIS-Bande!) ein rotes mikrokristallines Produkt, das nach Elementaranalyse ein Donator:Akzeptor-Verhältnis 1:1 aufweist und dessen 2-Butanon-Lösung sich mit einem speziellen Glasaufzett (Exp. Teil: (X)) bei 40° Heiztemperatur langsam einengen lässt, so daß durchsichtige orangefarbene Einkristalle von {Thianthren \cdots Pyromellitsäuredianhydrid} wachsen (Abbildung 1).

Im Gegensatz zu den Komplexbildungsversuchen mit Thianthren, bei denen auch nach den unveränderten $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren offenbar nur geringe Gleichgewichts-Konzentrationen {D \cdots A} entstehen, sind die UV/VIS-Untersuchungen bei 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren und 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren eine entscheidende Hilfe (Abbildung 5 und Tabelle X; Exp. Teil).

Die UV/VIS-Messungen in Methylenchlorid zeigen zusätzliche längstwellige Absorptionsbanden bei jeweils $\tilde{\nu}_m^{CT} = 19.600 \text{ cm}^{-1}$. Die Anregungsenergien der Komplexe {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren \cdots 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} und {2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren \cdots 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} sind somit gegenüber den Donatormolekülen um $33.500 - 19.600 = 13.900 \text{ cm}^{-1} = 1.72$ und um $35.000 - 19.600 = 15.400 \text{ cm}^{-1} = 1.90 \text{ eV}$ erniedrigt. Zur weiteren Veranschaulichung seien die Energiedifferenzen als 166 und 184 kJ mol $^{-1}$ angegeben.

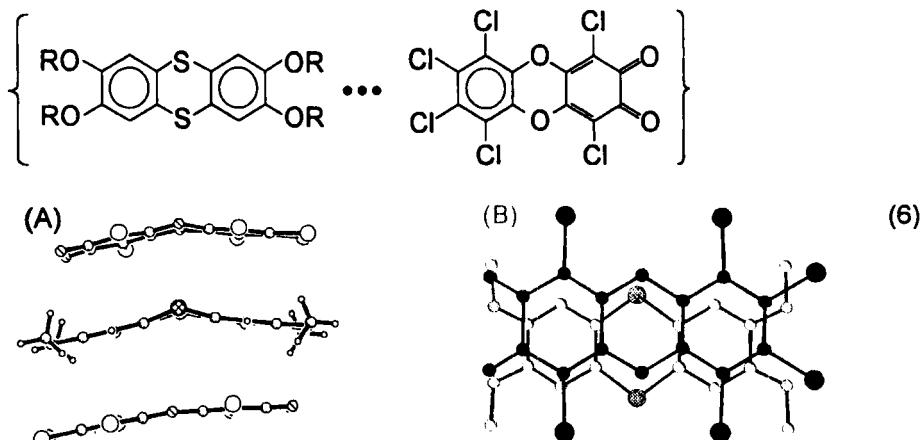
Den Hinweisen aus den UV/VIS-spektroskopischen Voruntersuchungen folgend gelang es, die 1:1 Donator/Akzeptor-Komplexe aus siedendem Eisessig in dunkelroten Kristallen züchten (Exp. Teil sowie Abbildung 2).

DISKUSSION DER EINKRISTALLSTRUKTUREN

Die bereits im Detail vorgestellten Strukturen der Donator/Akzeptor-Komplexe {Thianthren \cdots Pyromellitsäuredianhydrid} (Abbildung 1), {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren \cdots 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} (Abbildung 2) und {2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren \cdots 1,2,4,5-Tetracyanobenzol} (vgl. Abbildung 2, isomorph) sollen hier gemeinsam mit den sechs literaturbekannten (Tabelle V) diskutiert werden, um so die Grundgesamtheit für verallgemeinerte Aussagen zu erhöhen und um die Spannbreite der Unterschiede aufzuzeigen.

Begonnen werden soll mit den Schwefelzentren der Thianthren-Derivate, deren Position relativ zu den beiden Kohlenstoff-Sechsringen durch zwei Faltungswinkel beschrieben werden kann (Tabelle VI): Von diesen wird ω als Winkel zwischen den Normalen auf die besten Ebenen durch die Sechsringe und ω' als Winkel zwischen den beiden Hälften des zentralen Sechsringes definiert.

Die hier beschriebenen Strukturen (Tabelle VI: *) weisen Abweichungen $\Delta\omega = \omega - \omega'$ zwischen -2° und 8° auf, insgesamt erstreckt sich er Bereich zusätzlicher Abknickungen $\Delta\omega$ bis zu 16° in der literaturbekannten Struktur von {Tetramethoxythianthren \cdots tris(Hexachlorodibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon)}³⁸:



Die Abstände idealisierter Ebenen durch die Kohlenstoff-Sechsringe des Donators zu denen parallel angeordneter Akzeptoren sind mit 340 und 345 pm (6: A; Selen-

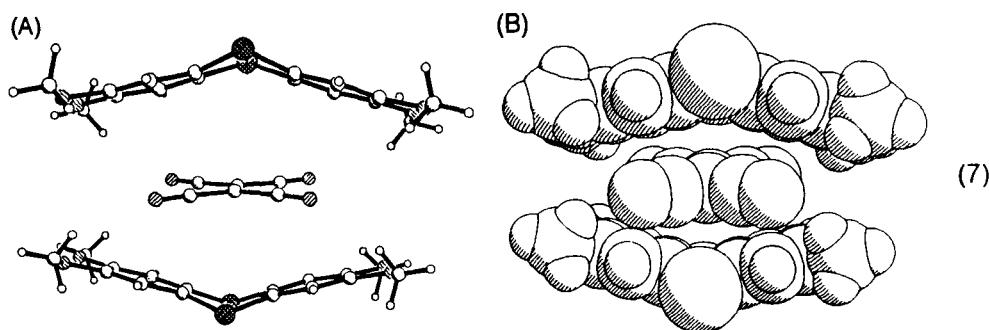
TABELLE VI

Interplanarwinkel ω und ω' ausgewählter Thianthren- und Selenanthren-Derivate von Neutralverbindungen über Komplexe mit Akzeptoren bis zu Radikalkation- und Dikation-Salzen
(*: in dieser Arbeit)



Typ	Molekülkristall	[Lit]	ω [°]	ω' [°]	$\Delta\omega$ [°]
M	2,3,6,7-Tetramethoxythianthren orthorhombisch	[14]	128	126	2
	2,3,6,7-Tetramethoxythianthren monoklin	[33]	127	126	1
			132	127	5
			134	129	5
{M···A}	{Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid}	*	132	130	2
	{Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol}	*	138	132	6
	{Tetramethoxythianthren···Tetracyanochinodimethan}	[35]	137	134	3
	{Hexamethoxytetraethylpentacen···Bis(dichlor-dicyan-p-benzoquinon)}	[37]	144	136	7
	{Bis(tetramethoxythianthren)···Tetracyanoethen}	[30]	153	139	14
	{Tetramethoxythianthren···Tris(hexachlor dibenz-p-dioxin-2,3-chinon)}	[38]	161	145	16
[M [⊕]][X [⊖]]	[Thianthren [⊕]] [AlCl ₄ [⊖]]	[44]	172	169	3
	[Tetramethoxythianthren [⊕]] [Br ₃ [⊖]]	*	172	174	-2
[M ^{⊕⊕}][X [⊖]] ₂	[Tetramethoxythianthren ^{⊕⊕}] [SbCl ₆ [⊖]] ₂	[16]	178	178	0
M	2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren monoklin	[30]	126	122	4
			129	123	6
			132	126	4
	2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren tetragonal	[33]	134	123	11
{M···A}	{2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol}	*	137	129	8
	[Tetramethoxyselenanthren [⊕]] [I ₃ [⊖]]	*	174	173	1

anthren: 345 und 350 pm) nahezu äquivalent und liegen im Bereich der van der Waals-Radiensumme zweier π -Systeme von 340 pm.³¹ Die Projektion des Tetramethoxythianthren-Moleküls auf die Ebene des darüber angeordneten Akzeptors (6: B) zeigt, daß die drei anneliierten Ringe weitgehend überlappen und jeweils die Dioxin-Sauerstoff- und die Dithiin-Schwefel-Zentren sowie die o-Chinon-Sauerstoffe oder die außen liegenden Chlor-Zentren und die Methoxygruppen übereinander liegen (6: B). Winkelaufweitungen $\Delta\omega$ (Tabelle VI) ermöglichen somit stärkere π -Wechselwirkungen zwischen den Donator- und Akzeptor-Komponenten in gemischt-gestapelten Komplexen, eine Annahme, die auch bei umgekehrter Stöchiometrie wie im 2:1-Komplex {Bis(2,3,6,7-Tetramethoxythianthren)···Tetracyanoethen}³⁰ gilt, dessen Winkeldifferenz $\Delta\omega = 14^\circ$ beträgt (Tabelle VI):

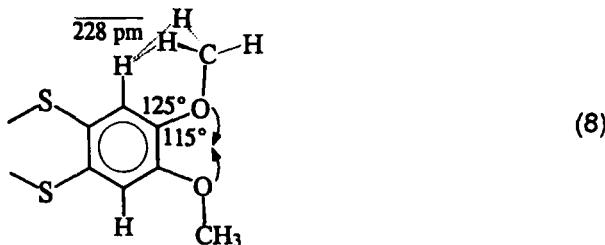


Die Kontaktabstände C_6 Ring \cdots CN-Gruppe liegen zwischen 321 und 338 pm. Hinzuweisen ist jedoch insbesondere auf die verringerte Entfernung zwischen Schwefel- π -Elektronenpaaren und dem zentralen Ethylen- π -System.

Die bei 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren und seinen Donator/Akzeptor-Komplexen von $\omega = 128^\circ$ bis 161° und $\Delta\omega = 2$ bis 16° zunehmende Einebnung des (C_6 -S₂-C₆)-Ringgerüstes lässt sich mit intra- und intermolekularen Ladungsübergängen S \rightarrow C oder D \rightarrow A erläutern, jedoch sind wegen der nach quantenchemischen Rechnungen⁴⁵ niedrigen Energiebarrieren von nur 1 kJ·Mol⁻¹ für die Einebnung des Thianthren-“Schmetterlings” auch überwiegende Gitereffekte nicht auszuschließen. Im mit $\omega = 180^\circ$ vollständig eingeebneten Thianthren-Radikalkation⁴⁵ ist die positive Ladung überwiegend im zentralen Sechsring lokalisiert.

Die unterschiedlichen Winkeldifferenzen $\Delta\omega$ sind mit zahlreichen weiteren Befunden in Einklang: So ist von den beiden polymorphen Modifikationen des 2,3,6,7-Tetramethoxythianthrens die orthorhomatische dichter gepackt und weist die höhere Gitter(sublimations)enthalpie auf, wozu die Abknickung um 2° beiträgt (Tabelle VI: M(X = S)). Im Dikation-Bis(hexachloroantimonat) verschwindet mit der nahezu vollständigen Einebnung des Molekülgerüstes auch die Differenz $\Delta\omega$ (Tabelle VI: [M $^{\oplus\oplus}$][X $^{\ominus}$]₂). Bei den Selenanthren-Derivaten M und {M \cdots A} werden Unterschiede $\Delta\omega$ zwischen 4° und 11° beobachtet (Tabelle VI).

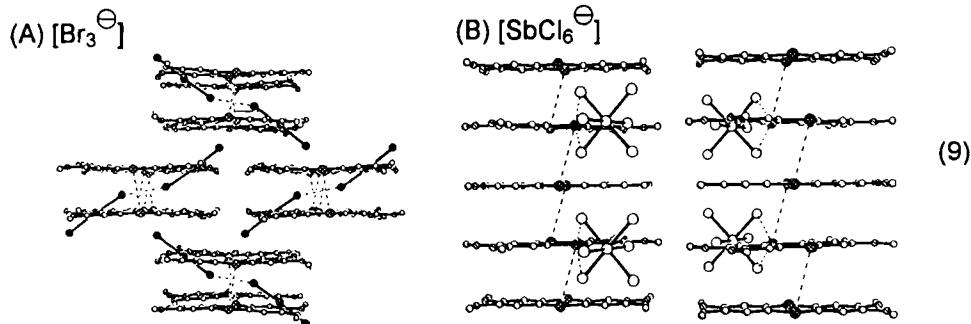
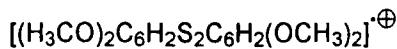
In den 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Derivaten weichen die Winkel $\angle CCO$ an den methoxy-substituierten Kohlenstoffzentren infolge überlappender Wirkungsradien der Methylgruppe und ihrer benachbarten Ringwasserstoffe vom Idealwert $\angle CCX = 120^\circ$ signifikant um $+5^\circ$ und -5° ab:



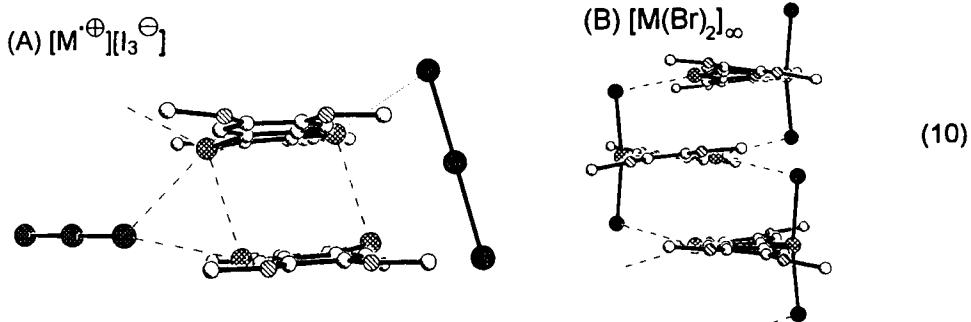
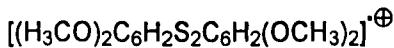
Für eine starke abstoßende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffen (8: H \cdots H), deren Abstand von der van der Waals-Radiensumme $2r_H = 240$ pm um durchschnittlich 12 pm auf 228 pm verkürzt ist, spricht auch die gegenüber der π -Bindungslänge C_(Ring)-O zu den Ringkohlenstoffen von 136 pm um durchschnittlich 6 pm

auf 144 pm verlängerte Bindung C_(Alkyl)-O zu den Methylkohlenstoffen (8). Die ortho-Ringwasserstoff-Überlappung kann auch durch Verdrillung um den Diederwinkel ω (CC—OC) = 0° verringert werden: So sind im Komplex {Tetramethoxythianthren···Tetracyanodimethan}³⁴ (Tabelle V: MXTTCQ) zwei der Methoxygruppen um Diederwinkel von 25° und 37° aus der Sechsringebene herausgedreht und der Bindungsabstand C(Alkyl)-O um vier pm verkürzt oder im hier vorgestellten Komplex {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol} (Abbildung 2 und Tabelle II) stimmen die Winkel ω CCO für den aus der Sechsring-Ebene ausgelenkten Substituenten mit 121° und 119° gegenüber 125° und 115° (8) nahezu überein und demzufolge sind auch die Bindungsabstände C—O von 138 und 139 pm weitgehend ausgeglichen.

Die tiefblauen Radikalkation-Salze von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren sind durch Oxidation mit [NO[⊕]][SbCl₆[⊖]]¹⁵, Brom (Abbildung 3) oder Jod¹⁵ in aprotischen Lösungen zugänglich und kristallisieren je nach Anion als Dimere (9: A) oder in separierten Stapeln 89: B):

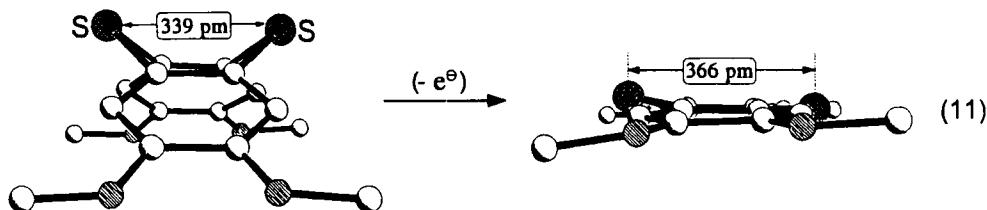


In den Dimeren sind die Schwefelzentren S···S voneinander 326 pm ($\text{A}^{\ominus} = \text{Br}_3^{\ominus}$) oder 316 pm ($\text{A}^{\ominus} = \text{I}_3^{\ominus}$) entfernt und die zwischen den Stapeln eingelagerten Anionen lassen intermolekulare Wechselwirkungen mit den Hetero-Zentren (X = S, Se) erkennen. Im Gegensatz zu analogen Struktur des Selenanthrenium-Trijodids (10: A) mit Dimeren-Abständen Se···Se von 326 pm (Abbildung 4) kristallisiert mit Brom unerwartet ein Ketten-Polymer (10: B).

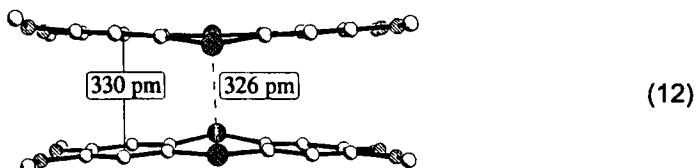


In diesem sind weitgehend eingebnete ($\omega = 168^\circ$) 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren/Brom-Addukte mit nahezu linearen Br—Se—Br-Anordnungen ($d_{SeBr} = 263$ pm, $\angle BrSeBr = 170^\circ$)⁴⁷ zu Bändern verknüpft.

Die Molekülgerüste der hier vorgestellten 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren- und -selenanthren-Radikalkationen (Abbildungen 3 und 4) werden durch die Einelektronen-Entnahme beträchtlich verändert. Die Boot-Konfiguration der Neutralmoleküle, welche in der monoklinen Modifikation einen Abstand S···S von lediglich 339 pm und damit 85% innerhalb der Summe von der Waals-Radien aufweist, wird eingebnet und die Entfernung zwischen den S-Zentren auf 366 pm vergrößert.



Hierdurch wird die Kristallisation als Dimere ermöglicht, in welchem sich die positiv geladenen Schwefelzentren auf 326 pm (Tabelle III) nähern und dann mehr als 10% innerhalb der van der Waals-Radiensumme zweier Schwefel-Zentren von 370 pm³¹ liegen:



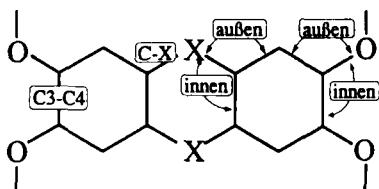
Gleichzeitig nähern sich die Benzolringe auf etwa 330 pm, einem Abstand innerhalb der van der Waals-Radiensumme zweier Kohlenstoff- π -Systeme von 340 pm,³¹ und die Interplanarwinkel ω zwischen den besten Ebenen durch die Kohlenstoff-Sechsringe werden auf 172° bis 174° verringert. Für die Knickung der Molekülgerüste infolge π -Wechselwirkung spricht auch, daß für das monomer kristallisierende [SbCl₆³⁻]-Salz ein Winkel $\omega = 0^\circ$ ermittelt wird.¹⁵

Die Einelektronen-Oxidation von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren und -selenanthren bewirkt zusätzlich zur Einebnung des Molekülgerüstes weitere signifikante Struktur-Änderungen (Tabelle VII): So werden die Heterozentrum/Kohlenstoff-Bindungen durch verstärkte π -Konjugation verkürzt, die Innenwinkel $\angle CXC$ sowie $\angle CCX$ aufgeweitet oder die Außenwinkel $\angle CCX$ verengt.

Die Kohlenstoff-Sechsringe weisen Standard-Bindungslängen und -winkel auf, bestenfalls sind die Bindungen C3-C4 zwischen den Methoxy-Substitutionszentren geringfügig aufgeweitet (Tabelle VII). Dieser Befund entspricht einer beginnenden Cyanin-Störung entlang der Ketten [O—CCC—S/Se—CCC—O]⁶⁺, welche im Dikation 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-bis(hexachlorantimonat)^{16,17} oder in Tris(2,3,6,7-tetramethoxynaphthalin)-bis(hexafluoroarsenat)⁴⁸ stärker ausgeprägt ist: Die positive Ladung wird jeweils in den endständig methoxy-substituierten Ketten delokalisiert und die Cyanin-Störung des π -Elektronensystems verkürzt die Bindungen O—C_{Ring} und verlängert die Ketten-verknüpfenden CC-Ringbindungen.

TABELLE VII

Vergleich charakteristischer Strukturdaten von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren sowie -selenanthen und ihren Radikalkationen



Struktur-Daten	M (X=S)	[M ^{•+}] (SbCl ₆ [⊖])	(I ₃ [⊖])	(Br ₃ [⊖])	M (X=Se)	[M ^{•+}] (I ₃ [⊖])
Interplanarwinkel $ω$	130°	180°	172°	172°	129°	174°
d _{C-X} [pm]	178	172	173	174	193	187
d _{C3-C4} [pm]	141	143	143	143	138	143
d _{C(Ring)-O} [pm]	137	135	134	136	138	135
d _{C(Akyl)-O} [pm]	142	143	144	143	141	144
Δ CXC	100°	107°	107°	107°	97°	106°
Δ CCX (innen)	121°	126°	126°	127°	122°	127°
Δ CCX (außen)	119°	115°	114°	113°	118°	113°
Δ Ø Ring	120°	120°	120°	120°	120°	120°
Δ CCO (innen)	115°	115°	115°	114°	116°	115°
Δ CCO (außen)	125°	126°	125°	126°	123°	118°

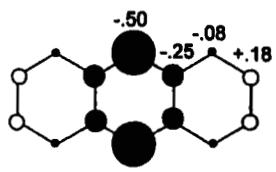
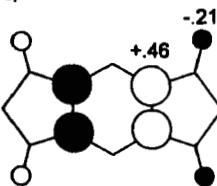
ZUSAMMENFASSUNG UND ORBITAL-KORRELATIONEN FÜR DIE DONOR/AKZEPTOR-KOMPLEXE

Das Ergebnis der Strukturuntersuchungen lässt sich wie folgt zusammenfassen:

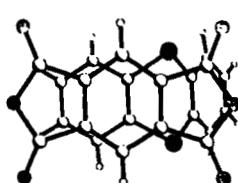
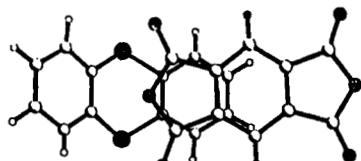
- In den hier vorgestellten Donator/Akzeptor-Komplexen {Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid} (Abbildung 1) sowie {2,3,6,7-Tetramethoxy-thianthren oder -selenanthen···1,2,4,5-Tetracyanobenzol} werden gegenüber den literaturbekannten Strukturen der Ausgangskomponenten Änderungen beobachtet (Tabellen VI und VII). Die durch Elektronenpolarisation im Grundzustand hervorgerufenen Störungen liegen jedoch innerhalb der Meßfehlergrenzen von etwa ± 1 pm und ± 1°. Ein nennenswerter Elektronen(Ladungs)transfer erfolgt nach den UV/VIS-Messungen erst nach Anregung in den CT-Zustand.
- Demgegenüber führt Einelektronen-Oxidation zu den Radikalkation-Salzen [2,3,6,7-Tetramethoxythianthren^{•+}][Br₃[⊖]] (Abbildung 3) und [2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthen^{•+}][I₃[⊖]] (Abbildung 4) zu drastischen Strukturänderungen: Die Molekülgerüste werden weitgehend eingeebnet (Tabelle VI) und verzerrt sich durch Ladungsdelokalisation in den beidseits methoxy- und zentral hetero-substituierten Ketten RO—C_nX_n—OR cyanin-artig¹⁷ (Tabelle VII).
- Diese Strukturstörungen verstärken sich im Dikation-Hexachloroantimonat

I

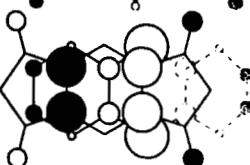
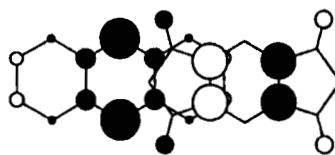
{Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid}

(A) Ψ_1 : Ψ_{-1} :

(B)

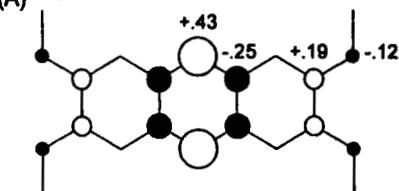
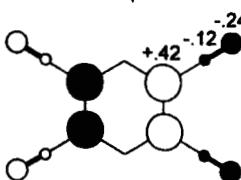


(C)

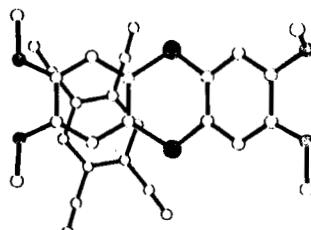
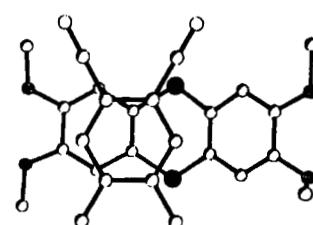


II

{2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol}

(A) Ψ_1 : Ψ_{-1} :

(B)



(C)

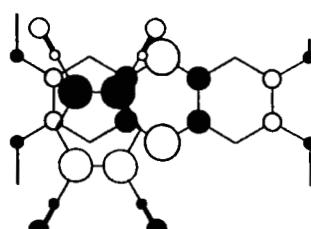
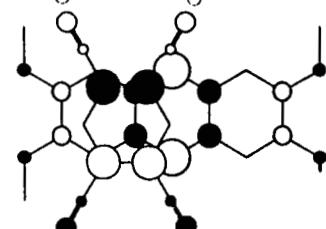


ABBILDUNG 6. Korrelationen der obersten besetzten Donator-Molekülorbitale Ψ_1 mit den untersten unbesetzten Akzeptor-Molekülorbitalen Ψ_{-1} ausgehend von den Strukturdaten der Komplexe {Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid} und {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol} (s. Text).

[2,3,6,7-Tetramethoxythianthren^{⊕⊕}][SbCl₆[⊖]]₂ derart, daß trotz der Anthracen-analogen π -Elektronenzahl 14 die Ketten-verknüpfenden Ring-CC-Bindungen auf 145 bis 147 pm d.h. nahezu zu Einfachbindungen verlängert werden und das sogenannte "aromatische System seinen Geist aufgibt."^{16,17}

Trotz der außerordentlich schwachen und keine Strukturänderungen bewirkenden Wechselwirkungen in gemischt-gestapelten Donator/Akzeptor-Komplexen^{20,25,49–51} sind für diejenigen von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren mit den Akzeptoren Tetracyanoethen²⁸ sowie Tetracyanochinodimethan³⁵ HMO-, MNDO- oder HAM3-berechnete, oberste besetzte und unterste unbesetzte π -Molekülorbitale korreliert worden, um anhand ihrer Überlappungen qualitative Anhaltspunkte für den geringen Ladungstransfer zu erhalten. Hierdurch stimuliert sind auch für die hier vorgestellten Addukte {Thianthren···Pyromellitsäureanhydrid} und {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol} ausgehend von ihren experimentellen Strukturdaten die inneren π -Molekülorbitale mit MNDO- oder PM3-Verfahren angenähert worden. Die Orbitaldiagramme Ψ_1 für den Donator und Ψ_{-1} für den Akzeptor (Abbildung 6: I A und II A), welche die p_z-Anteile der π -Elektronendichte durch die Koeffizientenquadrate wiedergeben, lassen für die Projektionen des Akzeptors auf den Donator im Kristallgitter charakteristische Überlappungen (Abbildungen 6: I B/C und II B/C) erkennen.

Für den Donator/Akzeptor-Komplex {Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid} (Abbildung 6: I) zeigen die Vergleiche der beiden Gitter-Orientierungen mit den entsprechend übereinander projizierten Orbitaldiagrammen (Abbildung 6/I: B und C; abgeknickte Thianthren Hälfte gestrichelt), daß sich die relative Anordnung von Donator und Akzeptor anhand der partiellen Ladungsdichten der überlappenden inneren Molekülorbitale erläutern läßt. Auch für {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol} (Abbildung 6: II) erlauben die aus den Strukturdaten berechneten partiellen π -Elektronendichten (Abbildung 6/II: A) einer der Lagen im "Ladungstransfer-Käfig" von Tetramethoxythianthren und Tetracyanobenzol (Abbildung 2: B/I; vgl. die raumfüllende Darstellung (5) des analogen TCNE-Komplexes) zufriedenstellend zu reproduzieren, während die zweite (Abbildung 6/II: B und C) energetisch benachteiligt sein sollte.

Die qualitativen Erläuterungen (Abbildung 6) sollen jedoch nicht darüber hinweg täuschen, daß die kristallisierten Donator/Akzeptor-Komplexe - wie die geringe Verzerrung der Molekül-Gerüste und insbesondere die nahezu unveränderte Faltung der Donator-Moleküle belegen - durch schwache van der Waals-Wechselwirkungen zu kennzeichnen sind, welche zu ihrer korrekten Beschreibung über semiempirische Ansätze weit hinausreichende hochkorrelierte Wellenfunktionen erfordern.⁵² Gerade aus diesem Grunde sind weitere und vertiefte Untersuchungen an kristallisierten Komplexen elektronenreicher Schwefel-Donatoren mit geeigneten Akzeptormolekülen wünschenswert.

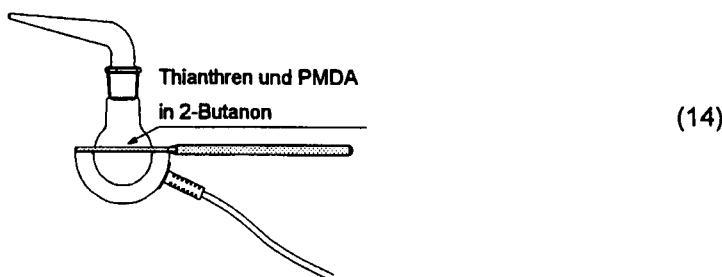
EXPERIMENTELLER TEIL

UV/VIS-Spektrophotometrische Messungen werden mit einem, durch einen Rechner AT 80386/DX gesteuerten Spektralphotometer Beckman DU 64 im Spektralbereich von 200–900 nm (11.000–50.000 cm⁻¹) durchgeführt. Ein temperierbarer Küvettenhalter gewährleistet Temperaturkonstanz. Die Donator/Akzeptor-Komplexe werden in 10 nm-Suprasil-Quarzglas-Küvetten - in Sonderfällen sehr geringer Ex-

tinktion der CT-Bande in 50 nm-Suprasil-Küvetten - durch Eintragen des jeweiligen Akzeptors in 10^{-1} – 10^{-2} molare Dichlormethan-Lösungen des Donators bei Raumtemperatur erzeugt und registriert. Folgende aufgelöste Absorptionsmaxima werden in den Spektren (Abbildung 5) der Lösungen von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren oder -selenanthren sowie von 1,2,4,5-Tetracyanobenzol und den aus ihnen gebildeten Komplexen beobachtet:

	ν_1	ν_2	ν_3	
<chem>ROc1cc(cc2sc(=O)c(O)c2)cc1OR</chem>	33.600	41.100	33.600	
{Komplex}	19.650	25.800		
<chem>N#Cc1cc(C#N)cc(C#N)c1</chem>	31.900	33.100	34.200	(13)
{Komplex}	19.650	25.800		
<chem>ROc1cc(cc2Se(=O)c(O)c2)cc1OR</chem>	33.900	39.200	42.500	
			(Sh)	

Darstellung von (Thianthren···Pyromellitsäuredianhydrid): 2.6 g Thianthren (12 mmol) und 1.74 g Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA, 8 mmol) werden in 70 ml 2-Butanon (Methylethylketon) unter Erwärmen gelöst und bei 40°C über einen hierfür angefertigten Glasauflatz langsam eingeengt.



Wird bei Raumtemperatur oder geringerer Konzentration kristallisiert, bilden sich Kristalle der Ausgangsverbindungen nebeneinander. Elementaranalyse: C: ber. = 60.82%, gef. = 60.34%; H: ber. 2.32 = %, gef. = 2.18%. UV/VIS: bis zu einer Konzentration von 10^{-2} mol/l lassen sich nur die Absorptionsbanden der Ausgangssubstanzen im nahen UV nachweisen.

Darstellung von {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren···1,2,4,5-Tetracyanobenzol}: In einem 100 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 250 mg 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (1.42 mmol) in 10 ml Eisessig zum Sieden gebracht, 478 mg 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren (1.42 mmol) in 5 ml H_2CCl_2 tropfenweise zugefügt und noch 15 Minuten am Rückfluß gekocht. Bei langsamem Abkühlen (im abgeschalteten „Heizpilz“) bildet sich ein schwarz-roter, mikrokristalliner Niederschlag, welcher aus Eisessig oder Aceton umkristallisiert werden kann. Elementaranalyse: C: ber. = 60.69%, gef. (Aceton) = 60.87%, gef. (Eisessig) = 60.68; H: ber. = 3.53%, gef. (Aceton) = 3.57%, gef. (Eisessig) = 3.50%; N: ber. = 10.89%, gef. (Aceton) = 10.84%, gef. (Eisessig) = 10.70%. UV/VIS (H_2CCl_2): 19.650 cm^{-1} (509 nm) und 25.800 cm^{-1} (388 nm).

Darstellung von 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren: 23.15 ml 1,2-Dimethoxybenzol (25 g = 180 mmol) und 10 g Selendioxid (90 mmol) werden mit 18 ml Wasser (100 mmol) in einem 100 ml Rundkolben mit aufgesetztem, etwa 10 cm langem Glasrohr 20 Stunden auf 130 bis 150°C erhitzt. Der feste „Reaktionskuchen“ wird mit 300 ml Benzol in mehreren Portionen digeriert, die Benzol-Lösung über 200 g Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 4.8 g farbloser, dünner Plättchen. Elementaranalyse: C: ber. = 44.67%, gef. = 45.71%; H: ber. = 3.75%, gef. = 4.02%. Schmp.: 172°C. 1H -NMR: ($CDCl_3$, TMS, 240 MHz): δ = 4,40 ppm (s, 12H, O—CH₂), 7.77 ppm (s, 4 H, arom. H).

Darstellung von {2,3,6,7-Tetramethoxyselephantren · · · 1,2,4,5-Tetracyanobenzol}: In einem 100 ml 2-Halskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter werden 250 mg 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (1.42 mmol) in 10 ml Eisessig zum Sieden gebracht. 611 mg 2,3,6,7-Tetramethoxyselephantren (1.42 mmol) in 5 ml H₂CCl₂ werden tropfenweise zugefügt und noch 15 Minuten am Rückfluß gekocht. Bei langsamem Abkühlen (im abgeschalteten „Heizpilz“) bilden sich schwarz-rote Kristalle, welche für eine Röntgenstruktur-Analyse geeignet sind.

Darstellung von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren-Radikalkation Tribromid: Zwei 100 ml Rundkolben mit Lösungen von Brom und 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren in CCl₄ werden mit einer Glasbrücke verbunden, sodaß Br₂ überdiffundieren kann. Das Radikalkation-Salz kristallisiert innerhalb von vier Tagen in schwarzen, orthorhombischen Platten und kann unter Normalbedingungen abfiltriert und an Luft gehandhabt werden. Elementaranalyse: C: ber. = 33.36%, gef. 33.19%; H: ber. 2.80%, gef. 2.69%.

Darstellung von 2,3,6,7-Tetramethoxyselephantren-Radikalkation Triiodid: 430 mg Tetramethoxyselephantren (1 mmol) werden in einem 100 ml Rundkolben in 100 ml absolutem Toluol gelöst, ein in der Mitte verjüngtes Glasrohr aufgesetzt, die Engstelle mit mehreren Filterpapieren verschlossen und bis zu dieser Stelle mit Toluol aufgefüllt. Eine Lösung von 260 mg Jod (1 mmol) in 50 ml trockenem n-Hexan wird vorsichtig eingefüllt, sodaß die Lösungen nicht vermischen. Nach einer Woche sind die Lösungen ineinander diffundiert und es bilden sich Kristalle, welche nach weiteren zwei Wochen für eine Strukturbestimmung ausreichend groß sind. Elementaranalyse: C: ber. [TMSe] [13] = 23.70%, gef. = 23.01%; H: ber. = 1.99%, gef. = 1.95%. Festkörper-ESR: Radikal-Signal.

Kristallstruktur von {Thianthren · · · Pyromellitsäuredianhydrid}: Orangefarbene, transparente Quader, C₁₂H₈S₂ · C₁₀H₂O₆ (M.G. = 434.5), a = 732.7 (1), b = 1111.4 (1), c = 1228.9 (1) pm, α = 72.58 (1) $^\circ$, β = 80.92 (2) $^\circ$, γ = 82.57 (1), V = 939.3 · 10⁶ pm³ (RT) ρ_{ber} = 1.535 g cm⁻³, triklin, P1 (Nr. 2), Z = 2, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Cu-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, μ = 28.7 cm⁻¹, 2939 gemessene Reflexe im Bereich zwischen 3 $^\circ$ $\leq \theta \leq$ 120 $^\circ$, davon 2789 unabhängige und 2776 unabhängige Reflexe ($I > 0\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.006$), Extinktionskorrektur, empirische Absorptionskorrektur über psi-Scan, Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), R = 0.041, R_w = 0.040, Restelektronendichte 0.19 e \AA^{-3} . Die H wurden geometrisch ideal positioniert d(C—H) = 96 pm und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert. Alle C, O, und S-Positionen wurden anisotrop verfeinert.

Kristallstruktur von {2,3,6,7-Tetramethoxythianthren · · · 1,2,4,5-Tetracyanobenzol}: Schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Quader, C₁₆H₁₆O₄S₂ · C₁₀H₂N₄ (M.G. = 614.6), a = 871.7 (3), b = 1200.2 (3), c = 1295.1 (2) pm, α = 69.58 (2) $^\circ$, β = 85.66 (2) $^\circ$, γ = 71.73 (3), V = 1204.9 · 10⁶ pm³ (RT) ρ_{ber} = 1.418 g cm⁻³, triklin, P1 (Nr. 2), Z = 2, Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Cu-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, μ = 28.7 cm⁻¹, 4352 gemessene Reflexe im Bereich zwischen 3 $^\circ$ $\leq \theta \leq$ 130 $^\circ$, davon 4049 unabhängige und 4013 unabhängige Reflexe ($I > 0.5\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.006$), empirische Absorptionskorrektur (Difabs), Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), R = 0.0510, R_w = 0.0460, Restelektronendichte 0.26 e \AA^{-3} . Die H wurden geometrisch ideal positioniert d(C—H) = 96 pm und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert. Alle C, N, O, und S-Positionen wurden anisotrop verfeinert.

Kristallstruktur von {2,3,6,7-Tetramethoxyselephantren-1,2,4,5-Tetracyanobenzol}: Tiefrote Blöcke, C₁₆H₁₆O₄Se₂ · C₁₀H₂N₄ (M.G. = 608.36), a = 874.0 (2), b = 1207.8 (2), c = 1311.0 (2) pm, α = 69.62 (1) $^\circ$, β = 85.70 (1) $^\circ$, γ = 71.88 (1), V = 1232.15 · 10⁶ pm³ (T = RT) ρ_{ber} = 1.637 g cm⁻³, triklin, P1 (Nr. 2), Z = 2, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, μ = 3.04 mm⁻¹, 6834 gemessene Reflexe im Bereich zwischen 3 $^\circ$ $\leq \theta \leq$ 58 $^\circ$, davon 6552 unabhängige und 6215 unabhängige Reflexe ($I > 0.5\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.042$), Extinktionskorrektur, empirische Absorptionskorrektur über psi-Scan, Strukturlösung: Als Startkoordinaten wurden die Koordinaten der isotopen Verbindung von Tetramethoxythianthren-Tetracyanobenzol verwendet. Strukturverfeinerung: (SHELXTL-PC), 604 Parameter, w = 1/ $\sigma^2(F)$ + 0.0002F², R = 0.0510, R_w = 0.0396, Rg = 0.0416, GOOF = 1.4948, Restelektronendichte 1.14/−0.51 e \AA^{-3} . Die H wurden geometrisch ideal positioniert d(C—H) = 96 pm und mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert. Alle C, O, S und Se-Positionen wurden anisotrop verfeinert.

(Kristallstruktur von 2,3,6,7-Tetramethoxythianthren Tribromid): Tiefblaue, fast schwarze Platten, C₁₆H₁₆O₄S₂ · Br₃, (M.G. = 576.14), a = 1367.7 (1), b = 1385.5 (1), c = 2053.9 (1) pm, V = 3892.03 · 10⁶ pm³ (RT), ρ_{ber} = 1.966 g cm⁻³, orthorhombisch, Ibam (Nr. 72), Z = 8, STOE-AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, μ = 6.45 mm⁻¹, Numerische Absorptionskorrektur, Extinktionskorrektur, 2673 gemessene Reflexe im Bereich von 3 $^\circ$ $\leq \theta \leq$ 55 $^\circ$, davon 2304 unabhängige und 1653 unabhängige Reflexe ($I > 1.0\sigma(I)$) zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.0187$), Strukturlösung mit direkten Methoden

und Differenz-Fourier-Technik (SHELXTL-PC), Strukturverfeinerung (SHELXTL-PC), 123 Parameter, $w = 1/\sigma^2(F) + 0.00012F^2$, $R = 0.0541$, $Rw = 0.0487$, $Rg = 0.0607$, GOOF = 2.5948, Restelektronendichte 1.04/-0.75 e/ \AA^3 . Alle C, O, S und Br wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

Kristallstruktur von 2,3,6,7-Tetramethoxyselenanthren Trijodid: Schwarze, im Durchlicht grün erscheinende Blöcke, $C_{16}H_{16}O_4Se_2 \cdot 2I_3$ (M.G. = 810.91), $a = 784.2$ (2), $b = 1132.3$ (3), $c = 1244.4$ (1) pm, $\alpha = 98.20$ (3), $\beta = 96.88$ (3), $\gamma = 101.79$ (3) $^\circ$, $V = 1094.2 \cdot 10^6$ pm 3 ($T = 200$ K), $\rho_{\text{be}} = 2.567$ g cm $^{-3}$, triklin, P1 (Nr. 2), $Z = 2$, STOE AED-II-Vierkreisdiffraktometer, MoK α -Strahlung, $\mu = 6.01$ mm $^{-1}$, Empirische Absorptionskorrektur über Psi-Scan, 7642 gemessene Reflexe im Bereich von $3^\circ \leq 2\Theta \leq 65^\circ$, davon 7482 unabhängige und alle 7482 unabhängigen Reflexe zur Verfeinerung verwendet ($R_{\text{int}} = 0.0270$), Strukturlösung mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Technik (SHELXS-86), Strukturverfeinerung gegen F^2 (SHELXL-93), 238 Parameter, $w = 1/(\sigma^2(F^2) + (0.0554 \cdot P)^2 + 1.82P)$, R für 6435 Fo > 4σ (Fo) = 0.0355, wR2 für alle 7482 Daten = 0.1035, GOOF = 1.137, Restelektronendichte 1.90/-1.88 e/ \AA^3 . Alle C, O, Se und I-Positionen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffe wurden geometrisch ideal positioniert und mit individuellen isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reitermodell verfeinert.

DANK

Unsere Untersuchungen sind vom Land Hessen, der Adolf Messer-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert worden.

LITERATUR

1. 106. Mitteilung: H. Bock, C. Arad, C. Näther und Z. Havlas, *Helv. Chim. Acta*, **79** (1996), im Druck.
2. Teil der Dissertation A. Rauschenbach, Universität Frankfurt, 1995.
3. Vgl. die Zusammenfassung von K. Menke und S. Roth, *Chem. in unserer Zeit*, **20**, 1 und 33 (1986) und zit. Lit.
4. J. P. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka und J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
5. L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandmann, F. G. Yamagishi, A. F. Garito und A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973).
6. J. S. Zambounis, E. Christen, J. Pfeiffer und G. Rihs, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 925 (1994).
7. M. M. Labes, P. Love und F. Nichols, *Chem. Rev.*, **79**, 1 (1979) und Lit. zit.; insbesondere: F. P. Burt, *J. Chem. Soc.*, 1171 (1910); sowie F. L. Usher, *J. Chem. Soc.*, 730 (1925).
8. P. Bäuerle, U. Segelbacher, K. U. Gaudl, D. Huttenlocher und M. Mehring, *Angew. Chem.*, **105**, 125 (1993); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 76 (1993).
9. M. R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355 (1991).
10. D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault und K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41**, L195 (1980).
11. Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. El.*, **93/94**, 165–214 (1994).
12. Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock, B. Hierholzer und P. Rittmeyer, *Z. Naturforsch B*, **44**, 187 (1989).
13. H. Bock, U. Stein und A. Semkow, *Chem. Ber.*, **113**, 3208 (1980).
14. H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezzotti und G. Filippini, *Angew. Chem.*, **107**, 120 (1995); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 76 (1995).
15. W. Hinrichs, P. Beerges und G. Klar, *Z. Naturforsch. B*, **42**, 169 (1987).
16. H. Bock, A. Rauschenbach, K. Ruppert und Z. Havlas, *Angew. Chem.*, **103**, 706 (1991); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 714 (1991).
17. H. Bock, K. Ruppert, C. Näther, Z. Havlas, H.-F. Herrmann, C. Arad, I. Göbel, A. John, J. Meuret, S. Nick, A. Rauschenbach, W. Seitz, T. Vaupel und B. Solouki, *Angew. Chem.*, **104**, 564 (1992); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 550 (1992) und zit. Lit.
18. Vgl. z.B. R. Foster, "Organic Charge Transfer Complexes," Academic Press, London, 1969, oder G. Briegleb, "Elektronen-Donator/Akzeptor-Komplexe," Springer-Verlag, Berlin, 1961.
19. H. Bock, A. Seibel, V. Krenzel, N. Nagel, C. Näther und M. Kleine, unveröffentlichte Ergebnisse, vgl. Diplomarbeit A. Seibel, Universität Frankfurt 1994 sowie.²⁰
20. Vgl. hierzu H. Bock, Abh. Math.-Naturw. Klasse, Akad. Wiss und Lit., Mainz 1995/1, F. Steiner Verlag mbH, Stuttgart.
21. Vgl. z.B. W. Kaim, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **32**, 436 (1984) und zit. Lit.

22. Vgl. z.B. L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, in "Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry," Vol. 25, Springer-Verlag, Berlin, 1987 und zit. Lit.
23. H. Bock, M. Sievert, H. Schödel, M. Kleine und C. Näther, *Z. Naturforsch. B*, **51**, (1996); im Druck.
24. H. Bock, K. Zierner, H. Schödel, M. Kleine, C. Näther und M. Sievert, *Z. Naturforsch. B*, **51** (1996); im Druck.
25. Vgl. die Zusammenfassung von H. Bock, *Mol. Cryst. Liqu. Cryst.*, **240**, 155 (1994).
26. H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine und J. W. Bats, *Angew. Chem.*, **108** (1996), im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996); im Druck.
27. Vgl. hierzu J. Bernstein "Conformational Polymorphism," in G. R. Desiraju (Ed.): "Organic Solid State Chemistry," Elsevier, Amsterdam, 1987.
28. I. Rowe und B. Post, *Acta Crystallogr.*, **11**, 372 (1958).
29. S. Aravamudham, U. Häberlein, H. Ingartinger und C. Krieger, *Mol. Phys.*, **38**, 241 (1979).
30. P. Beerges, J. Kudnig, G. Klar, E. Sánchez-Martinez und R. Diaz Calleja, *Z. Naturforsch. B*, **44**, 211 (1989).
31. L. Pauling, "Die Natur der Chemischen Bindung," Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
32. G. R. Desiraju, "Organic Solid State Chemistry," Elsevier, Amsterdam, 1987, S. 473, p. 509.
33. W. Hinrichs, H.-J. Riedel und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **334(S)**, 3501(M) (1982).
34. Monokline Modifikation³³; tetragonale Modifikation: M. Dötze, W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **314(S)**, 2861(M) (1991).
35. W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **336(S)**, 3527(M) (1982). Vgl. auch den isotypen Selen-anthren-Komplex sowie Dibenzochinon- und Dibenzotellurin-Komplexe.³⁵
36. E. Sánchez-Martinez, R. Diaz Calleja, W. Gunsser, P. Beerges und G. Klar, *Synth. Met.*, **30**, 67 (1989); sowie mi W. Hinrichs, *ibid.*, **20**, 357 (1987).
37. K. Kobayashi, M. Takahashi und H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 427 (1988).
38. P. Beerges, V. Mansel und G. Klar, *Z. Naturforsch. B*, **47**, 211 (1992).
39. W. Hinrichs, P. Beerges, G. Klar und G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, **41**, 1133 (1986).
40. M. Matsuoka, A. Iwamoto, T. Ouchi, H. Yoshioka und K. Nakatsu, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 173 (1993); sowie M. Matsuoka, A. Iwamoto und T. Kitao, *ibid.*, **28**, 1445 (1991).
41. M. M. Ayad, *Spectrochim. Acta*, **50A**, 671 (1994) und zit. Lit.
42. B. S. Ong und B. Keoshkerian, *J. Org. Chem.*, **49**, 5002 (1984).
43. J. I. Franco, P. Perissinotti und N. E. Walsoe de Reca, *Solid State Ionics*, **15**, 95 (1985).
44. A. Miniewicz, M. Samoc und D. F. Williams, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **111**, 199 (1984).
45. H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther und M. Kleine, *Chem. Ber.*, **127**, 2043 (1994).
46. P. Beerges, W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **362(S)**, 31221(M) (1986); sowie C. Schiffing und G. Klar, *J. Chem. Res.*, **248(S)**, 2001(M) (1987).
47. Vgl. "Structure Correlation" (Hrsgb. H. B. Bürgi und J. D. Dunitz), Vol. 2, VCH Verlag Weinheim, 1994, Anhang A.
48. G. Olovsson und I. Olovsson, *Acta Crystallogr. Section B*, **47**, 355 (1991).
49. H. Bock, M. Sievert, H. Schödel und M. Kleine, *Z. Naturforsch. B*, **51** (1996) im Druck.
50. H. Bock, K. Zierner, H. Schödel, M. Kleine, C. Näther und M. Sievert, *Z. Naturforsch.*, **51** (1996), im Druck.
51. H. Bock, W. Seitz, M. Sievert, M. Kleine und J. W. Bats, *Liebigs Ann. Chem.*, **106** (1996), im Druck.
52. Vgl. z.B. P. Hobza, H. L. Selzle und E. W. Schlag, *J. Amer. Chem. Soc.*, **116**, 3500 (1994) sowie zit. Lit.