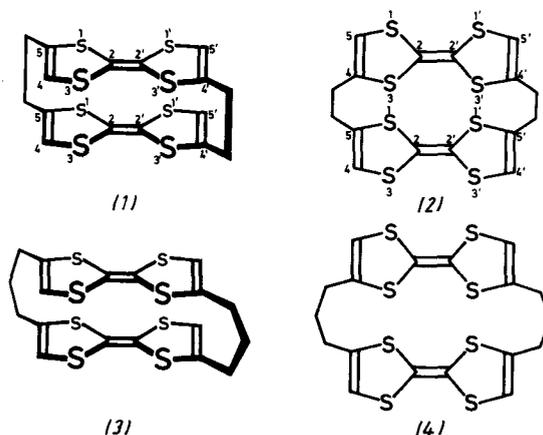


nung vorliegen könnten; 3. schließlich TTF-Phane, bei denen die eine TTF-Gruppe meta-, die andere paracyclophan-artig verknüpft ist (4,5-/4',4'-Verknüpfung). Bei unserer Synthese, bei der die zentralen C=C-Doppelbindungen der TTF-Gruppen im letzten Schritt gebildet wurden<sup>[1]</sup>, könnten grundsätzlich alle genannten Isomere nebeneinander entstehen. Obwohl bisher nur ein Teil von ihnen rein dargestellt und eindeutig charakterisiert worden ist, möchten wir schon jetzt über vorläufige Ergebnisse berichten, da einige Verbindungen dieses Typs in Kombination mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) interessante Eigenschaften zeigen.

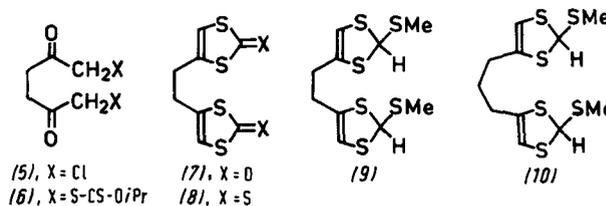


Zur Synthese der [2.2]Tetrathiafulvalenophane (1)/(2) wurde 1,6-Bisdiazo-2,5-hexandion analog<sup>[2]</sup> in 1,6-Dichlor-2,5-hexandion (5)<sup>[3]</sup> (Fp = 87–88 °C; 23%) umgewandelt, das mit Kalium-*O*-isopropylthiocarbonat (Aceton, 20 °C, 3 h) das Bis(*O*-isopropylthiocarbonat) (6)<sup>[3]</sup> (Fp = 82–83 °C; 84%) ergab. Durch Cyclisierung von (6) mit konz. Schwefelsäure wurde 4,4'-Ethylendi(1,3-dithiol-2-on) (7)<sup>[3]</sup> (Fp = 135–136 °C; 87%) erhalten. Beim Kochen mit Phosphor(v)-sulfid (Xylol, 6 h, 140 °C) setzte sich (7) zum Bis(thion) (8)<sup>[3]</sup>

## [2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane<sup>[1]</sup>

Von Joachim Ippen, Chu Tao-pen, Barbara Starker, Dieter Schweitzer und Heinz A. Staab<sup>[\*]</sup>

Um bei Charge-Transfer-Systemen, die als elektrische Halbleiter oder Leiter interessant sein könnten, durch Änderung der Molekülarchitektur das Kristallgitter systematisch zu variieren<sup>[1]</sup>, synthetisierten wir [2.2]- und [3.3]Tetrathiafulvalenophane („TTF-Phane“). Bei diesen Verbindungen dürften folgende Struktur- und Stereoisomere auftreten: 1. „paracyclophan-artige“ Verbindungen mit diagonaler 4',4'- und 5,5-Verknüpfung, von denen jeweils ein achirales Stereoisomer mit angenähert parallelen TTF-„Achsen“ und ekliptischer Lage aller entsprechenden C- und S-Atome beider TTF-Gruppen [(1) bzw. (3)] zu erwarten war, sowie ein chirales Stereoisomer mit gekreuzten TTF-Achsen, das sich aus (1) bzw. (3) formal durch Rotation einer der TTF-Gruppen um die Achse durch die Verknüpfungspunkte C-4'/C-5 um 180° ableitet; 2. „metacyclophan-artige“ Verbindungen mit 4,5- und 4',5'-Verknüpfung [(2) bzw. (4)], deren TTF-Gruppen wie bei den Metacyclophanen in stufenartiger *anti*-Konformation und – weniger wahrscheinlich – mit *syn*-Anord-



(Fp = 172–174 °C; 80%) um. (8) wurde mit Methyljodid (Nitromethan, 2.5 h, 50 °C) methyliert; das ungereinigte Produkt ließ sich mit Natriumtetrahydridborat (Tetrahydrofuran/Methanol, –78 °C, Gesamtausb. 27–40%) zum Bis(methylthio)-Derivat (9) reduzieren<sup>[3]</sup>. Analog den Synthesen von Tetrathiafulvalenoparacyclophanen<sup>[1]</sup> wurde mit Tetrafluoroborsäure in Acetanhydrid aus (9) das Bis(thioliumion) hergestellt, das unter Argon in Acetonitril durch Eintropfen in eine Triethylamin-Lösung in Acetonitril dimerisierend zum [2.2]Tetrathiafulvalenophan cyclisiert wurde.

Nach Abtrennen oligomerer und polymerer Reaktionsprodukte ergab die fraktionierende Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff (2)<sup>[3]</sup> in gelben Würfeln (Zers. >210 °C) in 10–15% Ausbeute. Daneben konnte ein Isomer [voraussichtlich (1)] angereichert, aber bisher nicht völlig rein erhalten werden. Die Massenspektren stimmen mit denen von (2) weitgehend überein<sup>[4]</sup>.

Die Struktur von (2) ist durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[4]</sup>. Das Molekül liegt in der stufenförmigen *anti*-Konformation vor. Wie bei [3]Tetrathiafulvalenophan[3]paracyclophan<sup>[1]</sup> weichen die TTF-Gruppen beträchtlich von

[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. J. Ippen, Chu Tao-pen, B. Starker  
Abteilung Organische Chemie,  
Dr. D. Schweitzer  
Abteilung Molekulare Physik,  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

einer planaren Anordnung ab: Die Ebenen S(1)—C(5)—C(4)—S(3) in allen fünfgliedrigen Ringen von (2) bilden mit den Ebenen durch die vier Schwefelatome und die zentrale C=C-Doppelbindung Winkel um 20°.

Die Synthese der [3.3]Tetrathiafulvalenophane (3)/(4) gelang analog (1)/(2) über die Homologen von (5)<sup>[2]</sup>, (6)<sup>[3]</sup> (Fp=98–100°C; 74%), (7)<sup>[3]</sup> (63–64°C; 93%) und (8)<sup>[3]</sup> (Fp=101–102°C; 52%). Methylierung des (8)-analogen Bis(dithiol-thions) mit Methyljodid in Nitromethan und anschließende Reduktion des nahezu quantitativ gebildeten Methylierungsproduktes mit Natriumtetrahydridoborat (Tetrahydrofuran/Methanol, –78°C) ergab 4,4'-Trimethylen-di(2-methylthio-1,3-dithiol) (10)<sup>[3]</sup> (gelbes Öl; 77%). Wie (9) ließ sich (10) dimerisierend cyclisieren. Zur Abtrennung von Oligomeren und Polymeren wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der Extrakt bestand nach dem Abdampfen im Vakuum (9% Ausbeute) überwiegend aus einem Isomer<sup>[6]</sup>, das jedoch auf üblichen Wegen bisher nicht frei von Isomeren erhalten werden konnte.

Aus dem [3.3]Tetrathiafulvalenophan-Isomerenmischung ließen sich in Schwefelkohlenstoff/Acetonitril mit Tetracyanochinodimethan (TCNQ) (Raumtemperatur, unter Argon, Lichtausschluß) schwarze Nadeln eines Komplexes erhalten, dem nach der Elementaranalyse die Zusammensetzung [3.3]Tetrathiafulvalenophan/TCNQ=1:4 zukommt. An einem Einkristall (0.4 × 0.1 × 0.08 mm) dieses Komplexes wurden folgende kristallographische Daten ermittelt<sup>[5]</sup>: triklin, Raumgruppe P1, a=780, b=1393, c=2873 pm, α=92.9, β=88.9 und γ=91.9°; ρ<sub>ber</sub>=1.39 g·cm<sup>-3</sup>; die Strukturklärung gelang bisher nicht. Einkristalle dieses Komplexes

Reproduzierbarkeit der an vier Einkristallen gemessenen Leitfähigkeiten σ und ihrer Temperaturabhängigkeit zeigt Abbildung 1. Zwischen 40 und 400 K variiert σ um mehr als 10 Zehnerpotenzen. Pulver-Preßlinge des Komplexes (Durchmesser 2.5 mm, Dicke 0.5–1.0 mm) zeigen bei Raumtemperatur mit σ=6·10<sup>-3</sup> [Ω cm]<sup>-1</sup> eine sehr ähnliche Leitfähigkeit wie die Einkristalle.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 361 b]

- [1] Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, 26. Mitteilung. – 25. Mitteilung: H. A. Staab, J. Ippen, T. Chu, C. Krieger, B. Starker, *Angew. Chem.* 92, 49 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, Heft 1 (1980).  
 [2] E. Fahr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 638, 1 (1960).  
 [3] Diese Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende Spektren.  
 [4] M<sup>+</sup> ber. 459.8705, gef. 459.8708; m/e=462 (35, (M+2)<sup>+</sup>), 460 (100, M<sup>+</sup>), 230 (20, M<sup>2+</sup>); vgl. (2): 462 (36, (M+2)<sup>+</sup>), 460 (100, M<sup>+</sup>), 230 (19, M<sup>2+</sup>). (2), Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a=1001.3(2), b=973.1(2), c=1118.5(2) pm, β=121.00(3), Z=2, 1383 beobachtete Reflexe, R=0.043 [5].  
 [5] C. Krieger, unveröffentlicht.  
 [6] m/e=490 (36, (M+2)<sup>+</sup>), 488 (100, M<sup>+</sup>), 244 (16, M<sup>2+</sup>); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>): δ=5.88 (s, 4H), 2.25–2.80 (m, 12H).

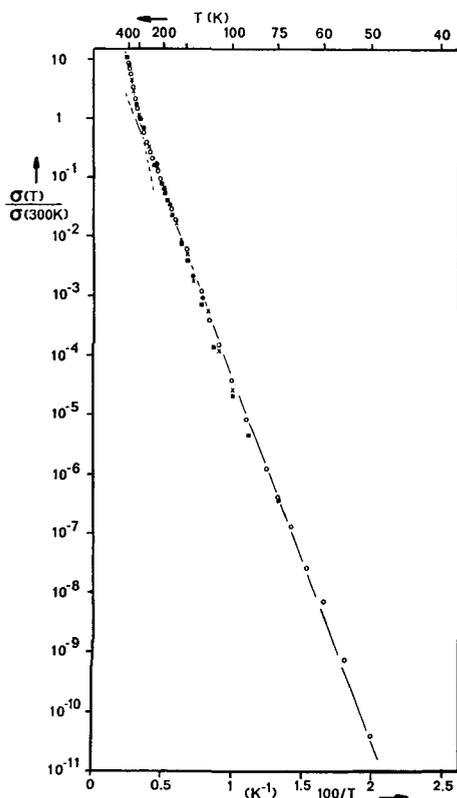


Abb. 1. Leitfähigkeiten  $\sigma(T)/\sigma(300\text{ K})$  von vier Einkristallen des 1:4-Komplexes von [3.3]Tetrathiafulvalenophan und TCNQ in Abhängigkeit von der Temperatur.  $\sigma(300\text{ K})$  der vier Einkristalle: ■  $5 \cdot 10^{-3}$ , \*  $5.3 \cdot 10^{-3}$ , ×  $6 \cdot 10^{-3}$ , ○  $7.5 \cdot 10^{-3}$  [Ω cm]<sup>-1</sup>.

zeigten bei der Leitfähigkeitsmessung (4-Kontakt-Messung) entlang der langen Nadelachse bei 300 K Leitfähigkeiten zwischen  $5 \cdot 10^{-3}$  und  $10^{-2}$  [Ω cm]<sup>-1</sup>. Die ausgezeichneten