

**Neuartige Charge-Transfer-Komplexe
und Radikalkationen-Salze von Chalkogenanthrenen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Hendrik Czepat
aus Uetersen

Hamburg 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1996 bis Dezember 2000 im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Klar angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Klar
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Kramolowsky

Mündliche Prüfungen: Februar 2001

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Klar für die Bereitstellung des Themas ebenso wie für die wertvollen Diskussionen in einer stets freundschaftlichen Atmosphäre.

Meinen Kollegen Dr. Martin Oberjat, Dr. Stefan Marthe, Frau Claudia Wontorra danke ich für die überaus angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Freundschaftlich bedanken möchte ich mich auch bei Frau Isabelle Nevoigt für ihren persönlichen Einsatz bei den Messungen von Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Den Herren Prof. Dr. U. Behrens und Prof. Dr. J. Kopf danke ich für die wertvollen Ratschläge und die große Unterstützung bei allen Problemen der Röntgenstrukturanalytik.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei allen Mitgliedern der NMR-Abteilung unter Leitung von Herrn Dr. Haupt sowie der analytischen Abteilung der Anorganischen Chemie.

Schließlich sei auch Herrn H. Graeske, Herrn T. Roth und Herrn J. Köster gedankt, ohne deren Hilfsbereitschaft diese Arbeit so manches Mal in's Stocken geraten wäre.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Dipl. Chem. J. Laudan, der im Rahmen seines fortgeschrittenen Praktikums mit Eifer an verschiedenen Themen der vorliegenden Arbeit mitgewirkt hat.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei meinen Eltern Irene und Harry für ihre liebevolle Unterstützung und ihre große Anteilnahme während meiner gesamten Ausbildung bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gebührt aber meiner Freundin Silke, die mir auf die vielfältigste Weise in der ganzen Zeit eine große Hilfe war.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1. Einleitung	1
2. Synthesen	7
2.1. Darstellung der Donatoren	7
2.1.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren	8
2.1.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren	8
2.1.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren	8
2.1.4. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin	9
2.1.5. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren	10
2.1.6. Darstellung von 2,3-Dimethoxy-7,8-bis(methylthio)thianthren	11
2.2. Darstellung der Akzeptoren	14
2.3. Darstellung der CT-Komplexe	14
2.4. Darstellung der Radikalkationen von Chalkogenanthrenen	14
3. Röntgenstrukturanalysen	16
3.1. Allgemeines zur Röntgenstrukturanalyse	16
3.2. Sammlung, Auswertung und Repräsentation der erfaßten Daten	16
4. Strukturbestimmungen von 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)di-phenylsulfid u. Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid als Vorstufen der Donatoren	19
4.1. Strukturdaten	20
4.2. Molekülstrukturen	21
4.3. Kristallstruktur	26
5. Strukturbestimmung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren als Vertreter der Donatoren	31
5.1. Strukturdaten	31
5.2. Molekülstruktur	32
5.3. Kristallstruktur	34
6. Strukturbestimmungen der CT-Komplexe	38
6.1. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren und DDQ (1/1)	38
6.1.1. Strukturdaten	38
6.1.2. Molekülstruktur	39
6.1.3. Kristallstruktur	42
6.2. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren und DDQ (1/2)	46
6.2.1. Strukturdaten	46

6.2.2. Molekülstruktur	47
6.2.3. Kristallstruktur	50
6.3. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und DCID (1/1)	54
6.3.1. Strukturdaten	54
6.3.2. Molekülstruktur	55
6.3.3. Kristallstruktur	59
7. Strukturbestimmung der Radikalkationen	63
7.1. 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid	63
7.1.1. Strukturdaten	63
7.1.2. Molekülstruktur	64
7.1.3. Kristallstruktur	66
7.2. 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat-Ameisensäure (1/1)	69
7.2.1. Strukturdaten	69
7.2.2. Molekülstruktur	70
7.2.3. Kristallstruktur	72
8. Molekülorbital-Betrachtungen zu den Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in den CT-Komplexen	75
8.1. 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1)	76
8.2. 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-CHCl ₃ (1/2/1)	79
8.3. 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-DCID (1/1)	80
9. Zusammenfassung	82
Experimenteller Teil	
10. Experimenteller Teil	88
10.1. Arbeitsmethoden und analytische Verfahren	88
10.1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden	88
10.1.2. Elementaranalysen	88
10.1.3. Kernresonanzspektroskopie	88
10.1.4. Schmelzpunkte	89
10.2. Synthese der Donatoren	89
10.2.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren	89
10.2.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren	89
10.2.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren	90

10.2.4. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin	91
10.2.5. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren	92
10.2.6. Darstellung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren	95
10.3. Darstellung der Akzeptoren	99
10.4. Darstellung von CT-Komplexen der Donatoren	99
10.4.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-DCID (1/1)	99
10.4.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1)	99
10.4.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-CHCl ₃ (1/2/1)	100
10.5. Darstellung von Radikalkationsalzen der Donatoren	100
10.5.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat-Ameisensäure (1/1)	100
10.5.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid	100
10.6. Versuche zur Darstellung von weiteren CT-Komplexen der Donatoren	101
10.6.1. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit TCNE	101
10.6.2. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit TCNQ	101
10.6.3. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit DCID	101
10.6.4. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren mit DCID	102
10.6.5. Versuch zur Umsetzung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)-thianthren mit DCID	102
10.6.6. Versuch zur Umsetzung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)-thianthren mit DDQ	102
Literaturverzeichnis	103
Anhang	107
Abstract	132
Gefahrstoffanhang	138

1. Einleitung

Von allen bis in die heutige Zeit erfassten chemischen Verbindungen enthalten mehr als die Hälfte ein heterocyclisches System¹. Die biologische, chemische aber auch technische Bedeutung dieser Heterocyclen beruht auf ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Zum Beispiel wären hier als Naturstoffe zu nennen: Vitamine, Hormone, Antibiotika oder Alkaloide aber auch Pharmaka wie Penicillin oder Herbizide, Fungizide und Insektizide.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Derivaten der Chalkogenanthrene, die ebenfalls zu den Heterocyclischen Systemen gehören. Diese Substanzklasse ist bereits seit langem bekannt und intensiv untersucht worden. So ist beispielsweise ihr erster Vertreter, das Thianthren (**1**), schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts als Grundkörper in Farbstoffen erkannt worden².

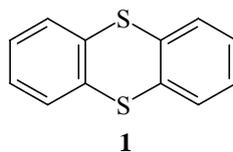


Abb.1: Thianthrenmolekül

Aus diesem Grund wurden bereits frühzeitig eine Vielzahl von Versuchen unternommen, farbige Derivate dieser Verbindung oder verwandter Substanzen mit färbewirksamen Eigenschaften zu synthetisieren³. In dieser Arbeit soll jedoch die Eignung der Chalkogenanthrene als Ausgangssubstanzen zur Darstellung organischer Metalle untersucht werden.

Das neue Forschungsgebiet „organische Metalle“^{4,5} tat sich im Jahr 1954 durch die Synthese der ersten elektrisch leitfähigen organischen Verbindung auf. Hierbei handelte es sich um ein Radikalkationensalz des Perylens (**2**), das durch Oxidation mit elementarem Brom erhalten wurde⁶.

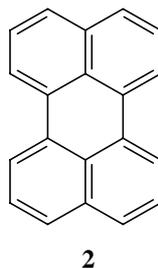


Abb. 2: Perylenmolekül

Der eigentliche Aufschwung dieser Arbeitsrichtung erfolgte nach der im Jahre 1964 aufgestellten Hypothese von W.A.Little⁷, wonach ein „organisches Metall“ in der Lage sein sollte, oberhalb von 300 Kelvin supraleitend zu sein. Mit der Synthese des tiefblauen Charge-Transfer-Komplexes (CT-Komplexes) aus Tetrathiafulvalen (TTF, **3**) und 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ, **4**) im Jahre 1972, war der Durchbruch für eine neue Klasse heterocyclischer Verbindungen geschafft.

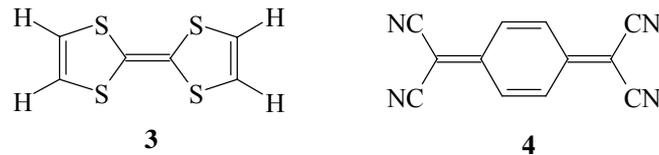


Abb.3: Tetrathiafulvalen (TTF, **3**) und 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ, **4**)

Organische Verbindungen sind im allgemeinen Isolatoren oder besitzen bestenfalls Halbleitereigenschaften. Eine Ausnahme von dieser Regel stellen die „Organischen Metalle“ dar, deren Leitfähigkeit durch ihre spezielle Kristallstruktur erklärt werden kann.

Die CT-Komplexe bestehen zum einen aus einem Donatormolekül, welches über ein mit Elektronen besetztes Molekülorbital hoher Energie und einem damit verbundenen niedrigen Ionisationspotential verfügt, und zum anderen aus einem Akzeptormolekül, das ein tief liegendes, unbesetztes Orbital mit entsprechend hoher Elektronenaffinität aufweist. Erfolgt nun zwischen Beiden eine Elektronenübertragung, so erhalten die entstehenden Molekülonen jeweils teilweise besetzte Molekülorbitale. Diese teilbesetzten Orbitale können nun in einem Kristall bei geeigneter Packung einen Ladungstransport ermöglichen. Kommt es bei der Kristallisation des Komplexes zur Ausbildung von Kolumnarstrukturen, so führt dies unweigerlich zu anisotropen Eigenschaften des Festkörpers. Diese Materialeigenschaften beinhalten unter Anderem das Auftreten der parallel zu den Stapelachsen verlaufenden und somit für „Organische Metalle“ charakteristischen Leitfähigkeit („eindimensionale Leiter“). Bei einem Ladungstransport entlang dieser Vorzugsrichtung ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^2 bis 10^5 größer als in den beiden anderen Raumrichtungen.

Bei der Kristallisation von Donator- und Akzeptormolekülen kann deren Anordnung im Festkörper entweder in einem gemischten oder in einem getrennten Stapel erfolgen. Liegen in einem Charge-Transfer-Komplex gemischte Stapel vor, so besitzen diese Materialien ausnahmslos nur die Eigenschaften von Halbleitern oder Isolatoren. Bilden sich jedoch getrennte

Stapel aus, dann erhält man Verbindungen, die elektrische Leitfähigkeit aufweisen können. Zum Erreichen einer hohen Leitfähigkeit ist jedoch die schon erwähnte getrennte Stapelbildung allein nicht ausreichend, vielmehr ist das Ausmaß des intermolekularen Elektronentransfers zwischen Donator und Akzeptor von entscheidender Bedeutung.

Erfolgt eine stöchiometrische Elektronenübertragung (vollständiger Ladungsaustausch), so erhält man einen CT-Komplex, in dem alle Akzeptormoleküle eine negative und umgekehrt alle Donatormoleküle eine positive Ladung besitzen. In einem Stapel von Akzeptormolekülen (siehe Abbildung 4) bilden sich beim Ladungstransport aus zwei einfach geladenen Radikalkationen ein neutrales Akzeptormolekül und ein zweifach negativ geladenes Anion. Diese Ladungskonzentration verursacht aber hohe Elektronenabstoßungskräfte (Coulomb-Potentiale), die dazu führen, dass die Bildung des Dianions energetisch sehr ungünstig ist.

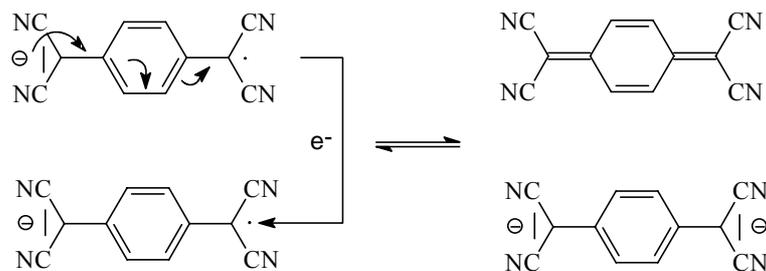


Abb.4: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel eines Stapels mit dem Akzeptor TCNQ⁻ (vollständige Ladungsübertragung)

Ohne diesen derart hohen Energieaufwand gelingt hingegen der Ladungstransport von neutralen Molekülen auf einfach geladenen Radikationen. Organische Leiter können demnach nur gebildet werden, wenn eine partielle Ladungsübertragung bei den in getrennten Stapeln vorliegenden Donatoren und Akzeptoren erfolgt (siehe Abbildung 5).

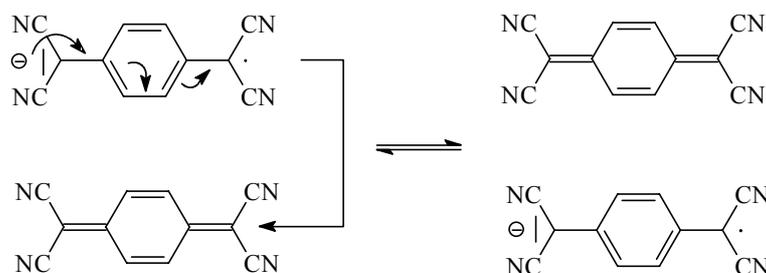


Abb.5: Ladungstransport in CT-Komplexen am Beispiel des Akzeptors TCNQ (partielle Ladungsübertragung)

Da für eine gute Ladungsübertragung weiterhin ein möglichst geringer und gleichartiger Abstand der Moleküle in den Stapeln erforderlich ist, eignen sich besonders planare Moleküle als Bausteine für organische Leiter. Infolgedessen wurde eine Vielzahl von CT-Komplexen mit ebenen Donatoren und Akzeptoren synthetisiert. Auf der Suche nach Komplexen mit höherer Leitfähigkeit versuchte man zuerst den Donator zu modifizieren. Mit dem Selenanalogon des TTF (**5**) und dem von ihm abgeleiteten Tetramethyltetraselenafulvalen (**6**) erhielt man tatsächlich Verbindungen, die die Entwicklung der „Organischen Metalle“ maßgeblich vorantrugen^{8,9,10}.

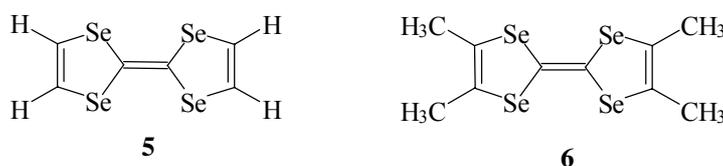


Abb.6: Modifizierte TTF-Moleküle zur Erhöhung der Leitfähigkeit

Im Jahre 1980 gelang dann der Durchbruch bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit: erstmalig konnte ein organischer Supraleiter in Form eines Radikalionensalzes aus Tetramethyltetraselenafulvalen und Hexafluorophosphat hergestellt werden^{11,12,13}.

Es wurde schnell erkannt, dass selbst geringe strukturelle Veränderungen in der Molekülgestalt der Komponenten einen sehr großen Einfluss auf das physikalische Verhalten eines CT-Komplexes ausüben. Die Leitfähigkeit der Kristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe nimmt mit der Zahl der im Molekül kondensierten Benzolringe zu, während die Aktivierungsenergie des π -Elektronensystems abgesenkt wird.

Fügt man in ein derart erweitertes System Heteroatome ein, ist im Allgemeinen eine Erhöhung des Elektronentransfers zu beobachten, da die Zahl der freien Ladungsträger vergrößert wird¹⁴. Durch die Kondensation von Heterocyclen erhält man nun einfachen Zugang zu ausgedehnteren Ringsystemen.

Das Interesse an neuartigen Charge-Transfer-Systemen führte daher auch zur Synthese elektronenreich substituierter Chalkogenanthrene (**7**), die den Vorteil haben, dass sie im Vergleich zu den Tetrathiafulvalenen an der Luft stabiler sind.

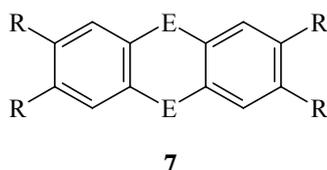


Abb. 6: Grundgerüst der Chalkogenanthrene (7)

Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Charge-Transfer-Komplexe bzw. Oxidationsprodukte der Chalkogenanthrene. Ausgangspunkte hierfür waren die alkoxy- und alkylthiosubstituierten Derivate **8 – 14** als Donatorsysteme.

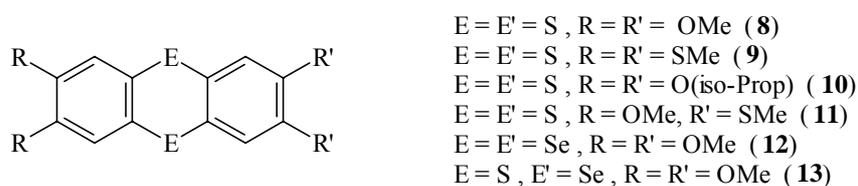


Abb.: 7: In dieser Arbeit verwendete Chalkogenderivate

Dabei sollte untersucht werden, inwieweit ein Austausch des Schwefels gegen Selen bzw. das Vorhandensein beider Heteroatome im Thianthrenteil zu einer leichteren Oxidation des Moleküls führt und somit die Anordnung der Moleküle im Festkörper beeinflusst.

Mit Hilfe des unsymmetrischen Thianthrenderivates **11** sollte geklärt werden, wie stark die Verringerung der Symmetrie des Donatormoleküls die Bildung von Stapeln bzw. die gesamte Kristallisation hemmt.

Durch Variation der gewählten Akzeptoren sollte überprüft werden, ob unterschiedliche Größen die Bildung separater Stapel von Donator- und Akzeptormolekülen im Kristall positiv oder negativ beeinflusst. Daher sollten nicht nur bewährte Elektronenakzeptoren wie Tetracyanethen (TCNE, **15**), TCNQ (**4**) oder chinoide Verbindungen wie beispielsweise das 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ, **16**), sondern auch erstmalig der neuere Akzeptor 2-(Dicyanmethylen)indan-1,3-dion¹⁵ (DCID, **17**) verwendet werden.

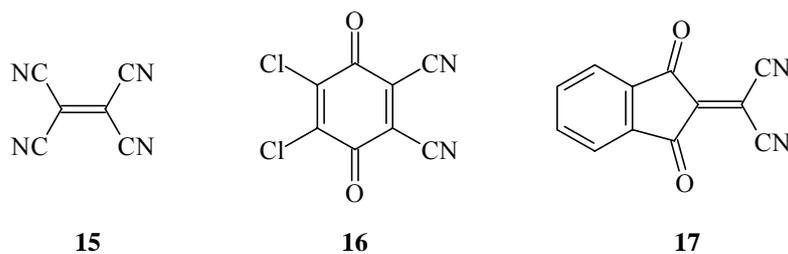


Abb. 8: Tetracyanethen (TCNE, **15**), 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ, **16**) und 2-Dicyanomethylenindan-1,3-dion (DCID, **17**)

Aufgrund der Bedeutung der Festkörperstruktur für die elektrische Leitfähigkeit der Charge-Transfer-Komplexe war ein weiterer Schwerpunkt der Aufgabenstellung die Röntgenstrukturanalyse der dargestellten Verbindungen.

Es sollten aber auch MO-Berechnungen durchgeführt werden, um die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in den Stapeln besser verstehen zu können. Zur Diskussion sollten dann auch die Ergebnisse bei schon früher charakterisierten CT-Komplexen herangezogen werden.

2. Synthesen

2.1. Darstellung der Donatoren

Alle *o*-Phenylenchalkogenide des dimeren Typus lassen sich von der Struktur des 5,10-Dihydroanthracen ableiten, indem man die beiden Methylenbrücken formal durch Elemente der 6. Hauptgruppe austauscht (Abbildung 9).

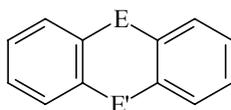


Abb. 9: Grundkörper einiger Chalkogenanthrene mit E=E'=O (Dibenzodioxin), E=E'=S (Thianthren), E=E'=Se (Selenanthren), E=E'=Te (Telluranthren), E=S, E'=Se (Dibenzothiaselenin)

Die hierdurch erhaltene Verbindungsklasse wird, wie gesagt, als Chalkogenanthrene bezeichnet.

Die Synthesen der Chalkogenanthrene gehen jedoch nicht vom Dihydroanthracen aus: Sie basieren im wesentlichen auf den Ringaufbaureaktionen mit Bis(phenylsulfinyl)sulfid^{16,17} und Schwefeldichlorid^{18,19} bzw. Selendioxid¹⁸.

Das Schwefel(II)-Reagenz Bis(benzolsulfinyl)sulfid (**18**) wurde analog der Vorschrift von *Troeger*²⁰ durch Umsetzung von Natriumbenzolsulfonat mit Schwefeldichlorid in Chloroform und anschließender Umkristallisation aus Eisessig synthetisiert (Abbildung 10).

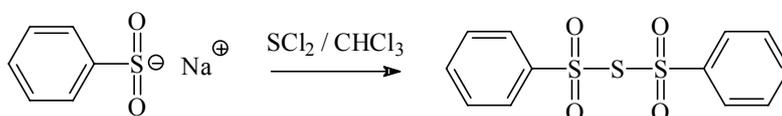


Abb.10: Synthese des Bis(benzolsulfinyl)sulfids (**18**) nach *Troeger*²⁰.

2.1.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren durch Ringschluss mit Schwefeldichlorid

Das Tetramethoxythianthren **8** konnte durch eine einfache zweistufige Synthese nach *T. Weiß*^{18,19} erhalten werden (Abbildung 11). Hierbei wurde 1,2-Dimethoxybenzol bei Raumtemperatur in Essigsäure tropfenweise mit Schwefeldichlorid umgesetzt. Der dabei entstandene intensiv blaue Niederschlag des oxidierten Thianthrens ließ sich mit Hilfe einer methanolischen Zinn(II)chlorid-Lösung zum farblosen Endprodukt reduzieren. Das Rohprodukt wurde anschließend abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

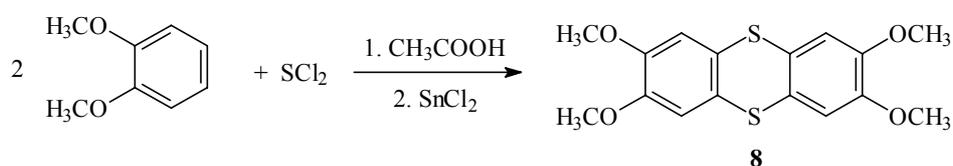


Abb. 11: Synthese von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (**8**)

2.1.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren durch Ringschluss mit Schwefeldichlorid

Die Synthese erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie die Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (**8**) durch Umsetzung von 1,2-Di(2-propoxy)benzol mit Schwefeldichlorid bei Raumtemperatur gemäß Abbildung 11.

2.1.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren durch Ringschluss mit Selen-dioxid

Die Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (**12**) erfolgte analog zu einer Vorschrift von *Weiß, Nitsche, Boehnke* und *Klar*¹⁸ durch direkte Umsetzung des 1,2-Dimethoxybenzols mit Selendioxid und Wasser bei einer Temperatur von 140-160°C (Abbildung 12).

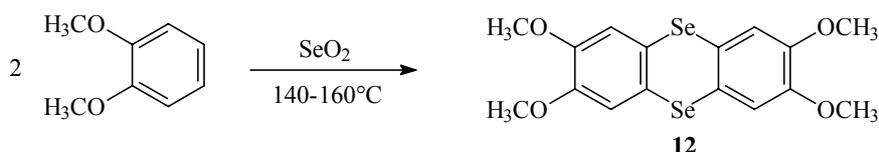


Abb. 12: Synthese von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (**12**)

Die so erhaltene tiefrote, feste Schmelze wurde anschliessend mit Toluol über 2 Tage im Soxhlet extrahiert. Danach filtrierte man die organische Phase über neutralem Aluminiumoxid und eluierte mit Toluol nach. Das so erhaltene Rohprodukt wurde im Anschluss durch Umkristallisation aus Diisopropylether gereinigt.

2.1.4. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin durch Ringschluss mit Selendioxid

Um das 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin (**13**) zu erhalten, musste zunächst das Bis-(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (**14**) dargestellt werden.

Hierfür wurde zunächst das 1,2-Di(methoxy)benzol in der 4-Position bromiert. Nun hätte man die Aryl-Lithio-Verbindung in Form einer nukleophilen Substitution (am Schwefel) mit Schwefeldichlorid zum gewünschten Bis[3,4-di(methoxy)phenyl]sulfid umsetzen können. Es hat sich aber gezeigt, das Schwefeldichlorid in einer derartigen Reaktion nur in geringen Ausbeuten zum gewünschten Produkt reagiert¹⁷. Besser geeignet ist in diesem Fall eine andere Schwefel(II)-Verbindung, das Bis(benzolsulfinyl)sulfid (**18**), das die gewünschte Umsetzung selektiver eingeht und das Produkt in guten Ausbeuten liefert^{17,21}.

Hierzu lithiierte man das 3,4-Di(methoxy)brombenzol (**19**) mit *n*-Buthyllithium in einem Halogen-Metall-Austausch, um dann anschließend mittels des oben genannten Reagenzes Schwefel in die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu insertieren (Abbildung 13).

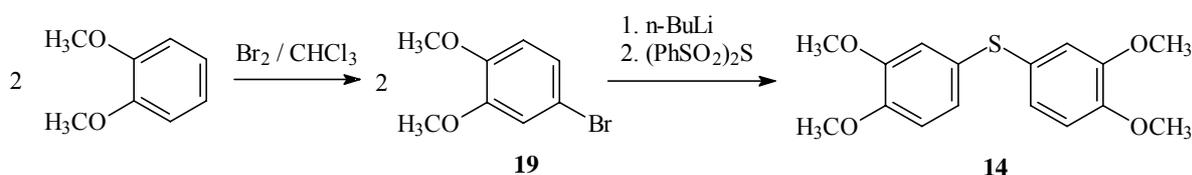


Abb. 13: Darstellung des Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid (**14**)

Der Thiaseleninring wurde dann wie in der Selenanthren-Synthese analog nach dem in Abbildung 14 wiedergegebenen Schema mit Selendioxid bei einer Temperatur von 120-150°C geschlossen.

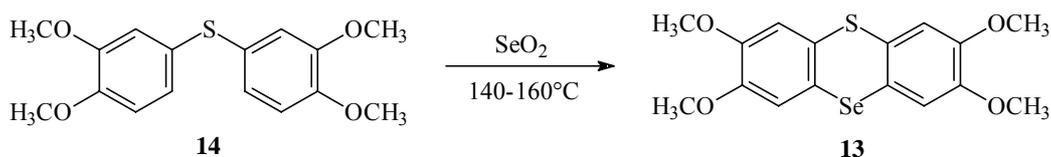


Abb.14: Synthese von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin (**13**)

2.1.5. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren

Die Synthese des 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthrens wurde nach dem von *Dötze*²² aufgezeigten Reaktionsweg durchgeführt. Dazu musste zunächst 1,2-Di(methylthio)benzol (**20**) und daraus dann das Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid (**21**) und anschließend das Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (**22**) hergestellt werden.

1,2-Di(methylthio)benzol

Die Synthese erfolgte analog zu dem von *Dötze*²² aufgezeigten Reaktionsweg in einer dreistufigen Eintopfsynthese (Abbildung 15).

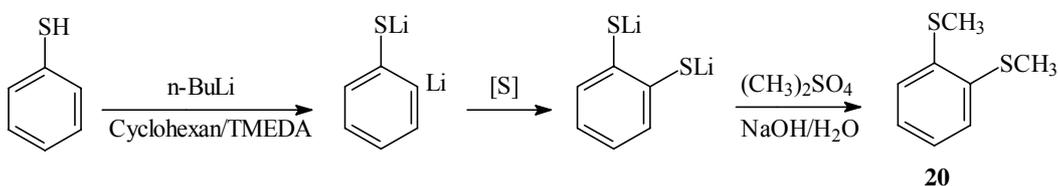


Abb. 15: Synthese des 1,2-Di(methylthio)benzols (**20**)

Ausgehend vom Thiophenol, erhielt man bei Raumtemperatur durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium in Cyclohexan das 2-Lithiothiophenolatolithium. Die Einführung des Schwefels in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung erfolgte durch Zugabe von elementarem Schwefel im selben Lösungsmittel durch Kochen unter Rückfluss. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels lag Dithiophenolatodilithium als Rohprodukt vor, welches bei Raumtemperatur in einer alkalischen wässrigen Lösung mit Dimethylsulfat alkyliert werden konnte.

Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid

Nach Bromierung des 1,2-Di(methylthio)benzols mit elementarem Brom zum 3,4-Di(methylthio)brombenzol, erhielt man durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließender Kopp-

lung mit dem Schwefelreagenz Bis(benzolsulfinyl)sulfid das Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]-sulfid (Abbildung 16).

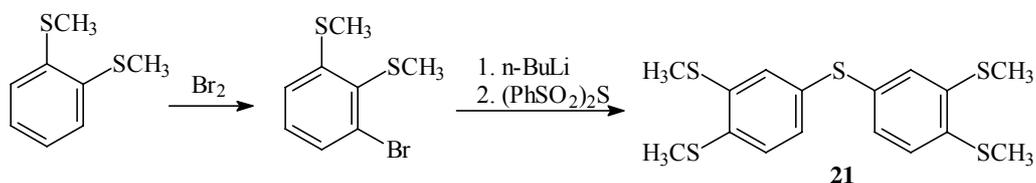


Abb. 16: Synthese des Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid (**21**)

Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid

Eine im Anschluss durchgeführte zweite Bromierung führte zum Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (Abbildung 17).

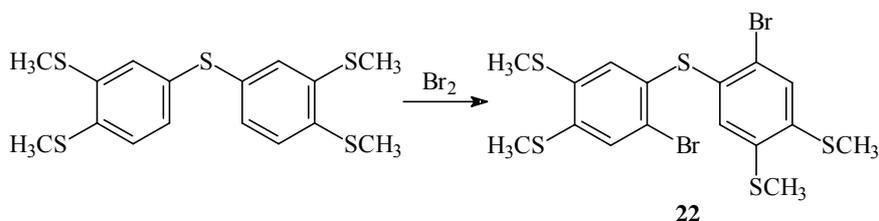


Abb. 17: Synthese von Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid (**22**)

Durch erneute Lithiierung und Ringschluss mit dem Schwefel(II)-Reagenz erhielt man aus **22** das gewünschte 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren (Abbildung 18).

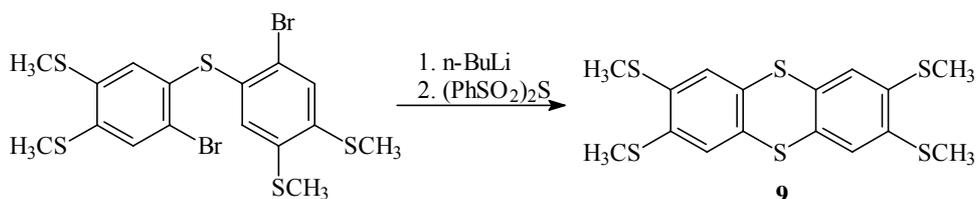


Abb.18: Synthese von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren

2.1.6. Darstellung von 2,3-Dimethoxy-7,8-bis(methylthio)thianthren

Eine direkte Darstellung des unsymmetrischen Thianthrens nach *T.Weiß*^{18,19} (Abbildung 11) durch einen elektrophilen Angriff von Schwefeldichlorid auf 1,2-Di(alkyloxy)benzole konnte hier nicht angewendet werden, da auf diesem Wege keine selektive Synthese des gewünschten Produktes möglich ist. Das unsymmetrisch substituierte Thianthren musste vielmehr stufen-

weise über das entsprechend substituierte 3,4-Di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid aufgebaut werden²³.

3,4-Di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid

Als geeignete Methode bot sich die *Adams-Ferretti*²⁴⁻²⁶-Reaktion an, in der gemäß Abbildung 19 das Bromatom am aromatischen Ring durch den Arylmercapto-Rest aus dem entsprechenden Kupfer(I)-Mercaptid in einer nukleophilen Substitution ersetzt wird.

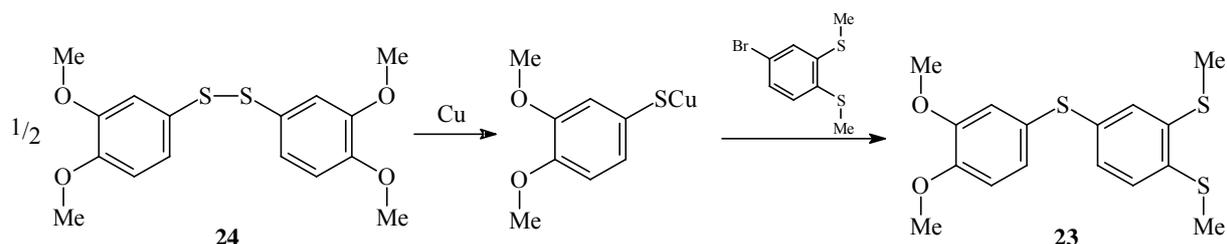


Abb. 19: Synthese für das unsymmetrische Di(methoxy)bis(methylthio)diphenylsulfid (**23**)

Die Kopplung zum unsymmetrischen Sulfid (Abb. 19) wurde bei 220°C in N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff durchgeführt²³.

Die erforderlichen Ausgangsprodukte ließen sich entsprechend folgenden Reaktionschritten (Abbildung 20) erhalten:

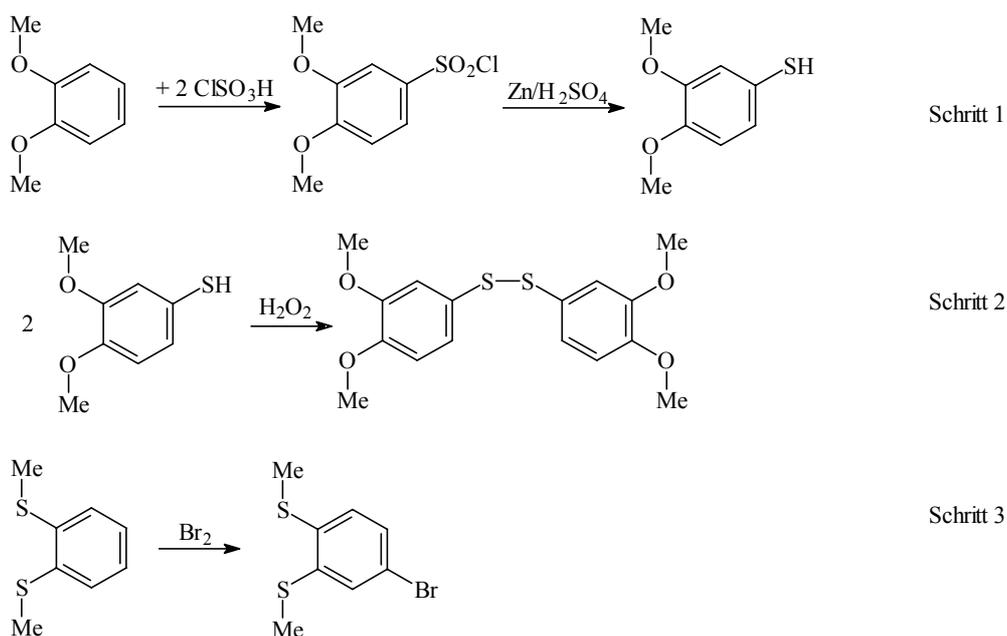


Abb. 20: Syntheseweg für die benötigten Edukte zur Darstellung von **11**

Dabei diente als Ausgangsprodukt für das Bis[3,4-di(methoxy)phenyl]sulfid das käufliche Di(methoxy)benzol, das direkt mit Chlorsulfonsäure in einer elektrophilen Substitution zum 3,4-Di(methoxy)benzolsulfonsäurechlorid²⁷⁻³³ umgesetzt werden konnte (Abb. 20, Schritt 1).

Die Reduktion des Sulfonsäurechlorids mit Zink und Schwefelsäure (Abbildung 20, Schritt 1) führte zum Thiophenol³⁴⁻³⁹, das aufgrund seiner cancerogenen Eigenschaften und seiner hohen Luftempfindlichkeit ohne vorhergehende Reinigung sofort zum Bis(3,4-dimethoxyphenyl)disulfid oxidiert wurde (Abbildung 20, Schritt 2).

Die in Schritt 3 (Abbildung 20) aufgezeigte Bromierung des 1,2-Bis(methylthio)benzols erfolgte nach einem S_E-Mechanismus in der 4-Position des aromatischen Ringes analog der Abbildung 16 in Dichlormethan mit elementarem Brom¹⁶.

[2-Brom-4,5-dimethoxyphenyl]-[2'-Brom-4',5'-di(methylthio)phenyl]sulfid

Die Darstellung erfolgte gemäß Abbildung 21 durch Bromierung von 3,4-Di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (23) in Dichlormethan.

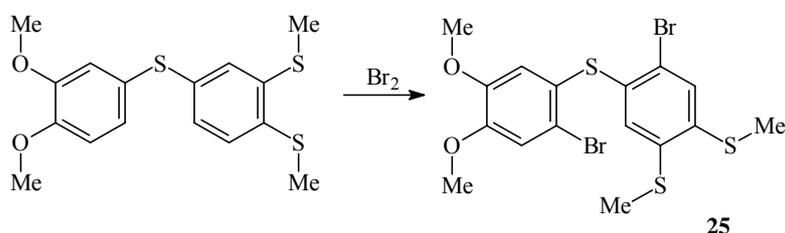


Abb. 21: Synthese von [2-Brom-4,5-dimethoxyphenyl]-[2'-Brom-4',5'-di(methylthio)phenyl]sulfid (**25**)

2,3-Dimethoxy-7,8-bis(methylthio)thianthren

Der Ringschluss erfolgte abschließend nach dem in Abbildung 22 angegebenen Weg analog der Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren¹⁶.

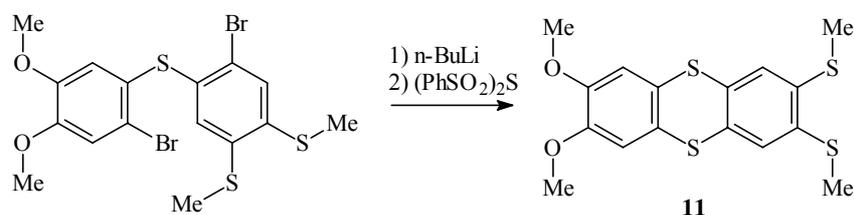


Abb. 22: Darstellung von 2,3-Dimethoxy-7,8-bis(methylthio)thianthren (**11**)

2.2. Darstellung der Akzeptoren

Die Akzeptoren TCNE (**15**), TCNQ (**4**) und DDQ (**16**) konnten käuflich erworben werden. Dagegen musste das 2-Dicyanomethylenindan-1,3-dion (**17**) hergestellt werden.

Die Umsetzung erfolgte analog einer Vorschrift von *Bryce et al*¹⁵, in dem man zwei heiß gesättigte, wässrige Lösungen von Malononitril und Ninhydrin unter Rühren für eine Dauer von 5 Minuten unter Rückfluss erhitze. Das beim Abkühlen erhaltene gelbe, feste Rohprodukt wurde in Acetonitril umkristallisiert.

2.3. Darstellung der CT-Komplexe

Als Hauptproblem bei der Darstellung der CT-Komplexe erwies sich dabei die relativ schlechte Löslichkeit der Donatoren in für die Akzeptoren erfahrungsgemäß gut geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril).

Daher konnte im Wesentlichen von einer Reihe früher angewandter Methoden⁸⁰ nur das langsame Eindampfen verdünnter Lösungen der Komponenten in Chloroform angewendet werden. Dennoch trat häufig noch die getrennte Kristallisation von Donor und Akzeptor ein, so dass insgesamt nur die in Tabelle 1 aufgeführten Komplexe erfolgreich isoliert werden konnten.

Tabelle 1: Stöchiometrische Zusammensetzung der mit DDQ und DCID erhaltenen CT-Komplexe

Donatoren	Verhältnis Donator/Akzeptor in d. CT-Komplexen mit	
	DDQ	DCID
2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren	1:2	
2,3,7,8-Tetramethoxythianthren		1:1
2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren	1:1	

2.4. Darstellung der Radikalkationen von Chalkogenanthrenen

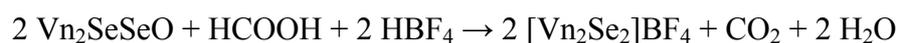
Im Kapitel 7 werden die Festkörperstrukturen einige Radikalkationen mit dem Triiodid- bzw. Tetrafluoroborat-Ion als Gegenion beschrieben.

Das Triiodid kann, wie schon im vorhergehenden Kapitel zur Darstellung der CT-Komplexe beschrieben, durch langsames Eindampfen einer Lösung beider Komponenten in Chloroform erhalten werden.

Beim Lösen des Monoxids von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren in wasserfreier Ameisensäure entsteht eine blaue Lösung, die der Farbe der Radikalkationen der Chalkogenanthrene entspricht. Daher wurde versucht, aus dieser Lösung mit Tetrafluoroborsäure in Diethylether das entsprechende Salz auszufällen.

In der Tat fällt dabei das 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat mit Ameisensäuresolvat aus.

Die Ameisensäure wirkt dabei als Reduktionsmittel gemäß folgender Gleichung:



Das Salz des Radikalkations kristallisiert mit einem Solvat-Ameisensäuremolekül, hat also die Zusammensetzung $[\text{Vn}_2\text{Se}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{HCOOH}$.

3. Röntgenstrukturanalysen

3.1. Allgemeines zur Röntgenstrukturanalyse

Die physikalischen Eigenschaften - insbesondere die elektrische Leitfähigkeit von Charge-Transfer-Komplexen (CT-Komplexen) und Radikalkation-Salzen - werden im Wesentlichen durch ihren kristallinen Aufbau bestimmt. Für die Aufklärung der Festkörperstruktur dieser Verbindungen sowie ihrer Vorstufen stellt die Röntgenstrukturanalyse eine geeignete Methode dar. Dabei ist zunächst die Molekülstruktur von Interesse, wobei vor allem Veränderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel wie auch die der Diederwinkel zwischen den Ebenen von Strukturelementen als entscheidende Kriterien dienen. Aber auch die Kenntnis der Kristallstruktur hat große Bedeutung, wie zum Beispiel die Ausbildung von Kolumnarstrukturen, welche ein besseres Verständnis des Ladungstransportes innerhalb des Kristalls ermöglicht.

Die Strukturuntersuchungen wurden auch auf die unmittelbaren Vorstufen der Donatoren ausgedehnt, da zum einen Moleküle an sich interessante Untersuchungsobjekte darstellen, zum anderen ein Vergleich ihrer Strukturdaten Rückschlüsse auf ihren Oxidationszustand in den CT-Komplexen möglich machen sollte.

Aufgrund der Bedeutung dieser Untersuchungsmethode soll in den folgenden Teilabschnitten der chronologische Ablauf einer Messung sowie die Auswertung der Messdaten beschrieben werden.

3.2. Sammlung, Auswertung und Präsentation der erfassten Daten

Für die Strukturbestimmung bei Raumtemperatur wurden die Einkristalle mittels Schellackklebers auf die Spitze einer Glaskapillare aufgeklebt. Bei Tieftemperaturmessungen (153 K) wurden die Kristalle auf den Kapillaren mittels eines Tropfens hochviskosen Siliconöls in einem Stickstoffstrom eingefroren.

Für die Messung wurde ein Vierkreisdiffraktometer (CAD 4) der Firma Enraf-Nonius (Cu- K_{α} -Strahlung, $\lambda=154.18$ pm) verwendet. Die Rohintensitäten wurden nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Technik gesammelt - mittels einer Reflexintensitätskontrolle an definierten Standard-Reflex-

en, die in regelmäßigen Abständen angefahren wurden. Die so erhaltenen Intensitäten wurden dann durch Lorentz- und Polarisationskorrekturen (CADSHEL⁴⁰) in die entsprechenden Strukturamplituden, welche die Grundlage für den Datensatz zur Strukturbestimmung bilden, überführt.

Zur Bestimmung der Raumgruppen wurde das Programm XPREP⁴¹ (Programmsystem SHELXTL⁴²) verwendet, welches durch Vergleichen der - aus möglichen Kombinationen von Gittertypen und Lauegruppen - theoretisch resultierenden Auslöschungsbedingungen mit denen des Datensatzes, die Symmetrie des Kristalls berechnen kann. Hierbei leitet XPREP⁴¹ aus einer vorgegebenen empirischen Summenformel den Inhalt der Elementarzelle sowie die röntgenographische Dichte der Struktur ab. Die von dem Programm gefundenen Auswahlregeln führen schließlich zur Raumgruppenbestimmung unter Verwendung der INTERNATIONAL TABLES OF CRYSTALLOGRAPHY⁴³.

Zur Lösung des Phasenproblems wurde entweder die Direktmethode des Programms SHELXS-90⁴⁴ oder das Patterson-Verfahren herangezogen. Der so gewonnene Strukturvorschlag wurde anschließend mit dem Programm SHELXL-96⁴⁵ schrittweise verfeinert. Der hierbei verwendete Gütefaktor ωR_2 basiert dabei auf den F^2 -Werten, weswegen er sehr viel größer als der bislang übliche angegebene R-Wert ist. SHELXL-96⁴⁵ berechnet letzteren Wert jedoch zusätzlich, um Gütevergleiche mit älteren Strukturen zu ermöglichen. Darüber hinaus wird eine Messung noch durch den S-Wert (Goof= Goodness of Fit) charakterisiert. Falls notwendig wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe des Programms DIFABS⁴⁶ durchgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Desweiteren wurden die Wasserstofflagen mit der AFIX⁴⁵-Option idealisiert berechnet sowie isotrop verfeinert.

Die R-Werte und der S-Wert (Goof= Goodness of Fit) sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad \omega R_2 = \sqrt{\frac{\sum \omega (F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega (F_0^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum \omega (F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}}$$

Zur Berechnung der Atomabstände, Winkel und der besten Ebenen diente das Programm PLATON⁴⁷. Zur Erzeugung der graphischen Darstellungen wurde das Programm SCHA-KAL⁴⁸ verwendet.

Sämtliche Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse in Form von Atomkoordinaten, Schwingungsparametern sowie Bindungswinkel und -längen sind den Tabellen des Anhangs dieser Arbeit zu entnehmen.

4. Strukturbestimmungen von 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid und Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid als Vorstufen der Donatoren

Für die Synthese der Chalkogenanthrene spielen die Dibrom-Derivate der Diphenylchalkogenide als Ausgangsverbindungen eine wesentliche Rolle. Da bei den Oxidationsprodukten der Chalkogenanthrene die Wechselwirkungen zwischen den Orbitalen des zentralen Schwefelatoms und dem mesomeren System der π -Elektronen der Phenylringe von Bedeutung sind, ist es von besonderem Interesse, näher zu untersuchen, wie weit derartige Wechselwirkungen schon bei den Diarylchalkogeniden auftreten.

Inwieweit bei den Diarylchalkogeniden die Orbitale des zentralen Chalkogenatoms in das mesomere System miteinbezogen werden, hängt von der Konformation der Moleküle ab. Daher können Röntgenstrukturanalysen zur Klärung dieser Frage sehr hilfreich sein, auch wenn sie primär nur Aussagen über die Festkörperstruktur zulassen.

Bei den Diarylchalkogeniden des Typ Ar_2E ($E = O, S, Se, Te$) werden im wesentlichen vier Konformere diskutiert, die in der Abbildung 23 wiedergegeben sind.

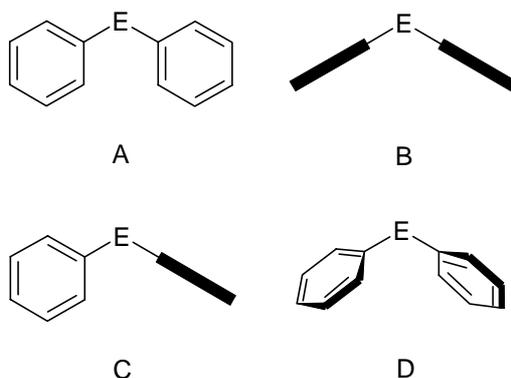


Abb 23: Mögliche Konformere von Diarylchalkogenane Ar_2E

In den Konformerformen A und B mit C_{2v} -Symmetrie sind beide Arylringe entweder jeweils koplanar oder senkrecht zur C-E-C-Ebene^{49,50} ausgerichtet; sie konnten in Kristalluntersuchungen bislang nicht nachgewiesen werden.

Die Form C, in der einer der Arylringe in der C-E-C-Ebene liegt, der andere senkrecht dazu steht, wird als „Morino“-Struktur⁵¹ bezeichnet. Bei der Form D schließlich, der sogenannten

„Butterfly“-Struktur⁵², sind beide Arylringe konrotatorisch gegeneinander verdreht. Dieses Konformer soll nach quantenmechanischen Berechnungen energetisch am günstigsten sein.

4.1. Strukturdaten

Für eine Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) wurden in Form farbloser trapezförmiger dünner Plättchen durch sehr langsames Abkühlen einer heißgesättigten Lösung in Chloroform/Ethanol (3:1) erhalten, geeignete Einkristalle von Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) fallen in Form farbloser dünner Nadeln bei der Umkristallisation aus Chloroform/Ethanol (2:1) an.

Tabelle 2: Kristallstrukturdaten von		25	26
Summenformel		C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₃ Br ₂	C ₁₆ H ₁₆ O ₄ S ₁ Br ₂
Molmasse		496.31 g/mol	464.17 g/mol
Bravais-Gitter		monoklin	monoklin
Raumgruppe		P2 ₁ /c (Nr.14, Int.Tab.)	P2 ₁ /c (Nr.14, Int.Tab.)
Zellparameter [pm]		a = 1211.0(2) b = 1961.7(5) c = 794.7(3) β [°] = 100.69(2)	a = 768.44(13) b = 1297.1(2) c = 1776.8(4) β [°] = 93.94(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]		V = 1855.1(9)	V = 1766.8(6)
Zahl d. Formeleinh. i. d. Elementarzelle		Z = 4	Z = 4
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle		F(000) = 984	F(000) = 920
Linearer Absorptionskoeffizient		μ = 8.75 mm ⁻¹	μ = 7.07 mm ⁻¹
Wellenlänge (Cu-K _α -Strahlung) [pm]		λ = 154.17	λ = 154.17
Messtemperatur [K]		T = 293 (2)	T = 293 (2)
Berechnete Dichte [g/cm ³]		d _{calc} = 1.777	d _{calc} = 1.745
2θ-Bereich [°]		3.71 ≤ 2θ ≤ 76.52	4.22 ≤ 2θ ≤ 76.45
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe		3486	3713
Zahl d. signifikanten Reflexe		(F ₀ > 4σ(F ₀))3319	(F ₀ > 4σ(F ₀))3098
Anzahl d. verfeinerten Parameter		229	229
R-Werte	R ₁ = (für signifikante)	0.0496	0.0410
	R = (für symmetrieunabh.)	0.0516	0.0521
	wR ₂	0.1457	0.1236
S (Goodness of Fit)		1.107	1.039

Die asymmetrische Einheit von **25** und **26** enthält jeweils ein vollständiges Molekül.

4.2. Molekülstrukturen

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen die Molekülstrukturen von 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) und Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) zusammen mit dem jeweiligen Nummerierungsschema.

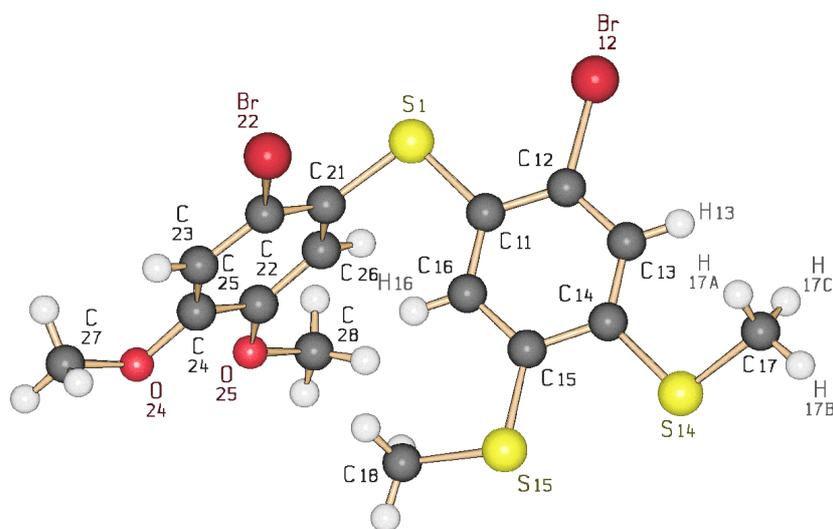


Abb. 24: Molekülstruktur u. Atomnummerierungsschema von 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**)

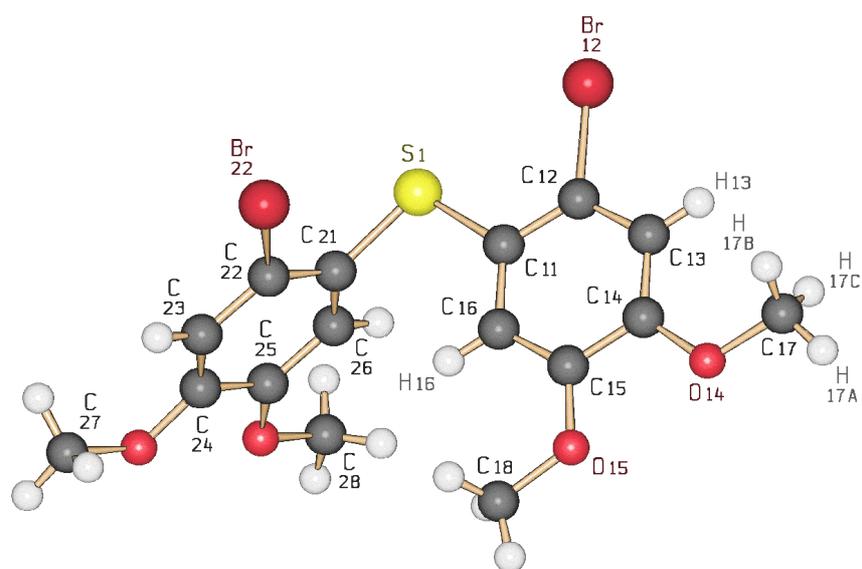


Abb. 25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Bis[2-Brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**)

Die bei den Diarylchalkogeniden möglichen Konformere wurden bereits in Abbildung 23 auf Seite 19 vorgestellt. Im kristallinen Zustand liegen sowohl das 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis-(methylthio)diphenylsulfid (**25**) als auch das Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]-sulfid (**26**) in der Morino-Struktur vor, bei der auf Grund des Substitutionsmusters jeweils zwei verschiedene Lagen für den in der $C_{\text{Aromat}}-S-C_{\text{Aromat}}$ -Ebene liegenden Arylring prinzipiell möglich sind.

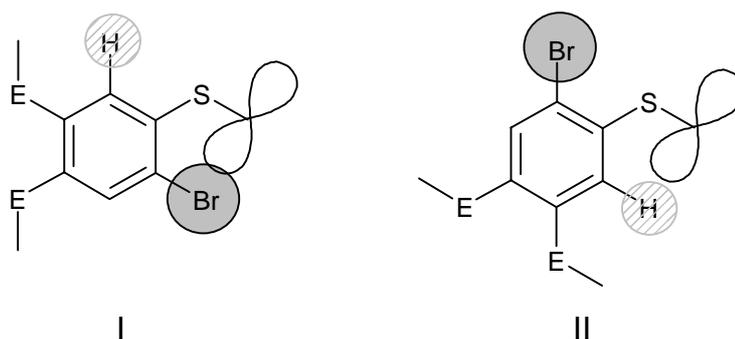


Abb 26: Mögliche Anordnungen des zur CSC-Ebene koplanaren 2-Brom-3,4-bis(methylthio)- bzw. 2-Brom-bis(methoxy)phenylrings in 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) und Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) (E = O, S)

Im Kristall findet man jedoch nur die Konformation II, bei der die sterischen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-ständigen Substituenten des betrachteten Arylrestes und der π -Elektronenwolke des anderen Arylrestes geringer sind als in der Konformation I (siehe Abbildung 26).

Um die Wechselwirkungen zwischen dem nichtbindenden p-Orbital am Schwefelatom eines Diarylsulfids und dem π -System eines Arylrestes mit elektronenschiebenden Substituenten zu minimieren, stellt sich ein solcher Arylrest senkrecht zur $C_{\text{Aromat}}-S-C_{\text{Aromat}}$ -Ebene ein⁵³. Bei der unsymmetrischen Verbindung **25** ist dies der methoxysubstituierte und nicht der methylthiosubstituierte Arylring. Dies zeigt, dass erwartungsgemäß eine Methoxygruppe einen stärkeren (+)M-Effekt ausübt als eine Methylthiogruppe.

Beim 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) ist der Arylring um einen Winkel von $78.3(3)^\circ$, beim Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) um $89.2(3)^\circ$ aus der Ebene herausgedreht.

In beiden Verbindungen führt in dem zur C-S-C-Ebene jeweils senkrecht stehenden Ring die Wechselwirkung zwischen den *ortho*-ständigen Brom- und Schwefelsubstituenten zu einer Aufweitung des Winkels S₁-C₂₁-C₂₂ und als Folge davon zu einer Verkleinerung des Winkels S₁-C₂₁-C₂₆ (Tabelle 3).

Bei dem jeweils zur C-S-C-Ebene koplanar angeordneten Ring kommt zusätzlich noch die Abstoßung zwischen dem Wasserstoffatom an Ring 1 und der π-Elektronenwolke von Ring 2 hinzu, die stärker ist als die zwischen den *ortho*-ständigen Brom- und Schwefelsubstituenten. Als Folge davon ist der Winkel S₁-C₁₁-C₁₂ verkleinert und der Winkel S₁-C₁₁-C₁₆ aufgeweitet (Tabelle 3).

Tabelle 3: Diederwinkel [°] zwischen S-C-C bei 2-Brom-3,4-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) und Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**)

Verbindung 25		Verbindung 26	
S ₁ -C ₂₁ -C ₂₂	123.9(3)	S ₁ -C ₂₁ -C ₂₂	123.1(3)
S ₁ -C ₂₁ -C ₂₆	118.3(3)	S ₁ -C ₂₁ -C ₂₆	118.3(2)
S ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	119.2(3)	S ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	118.1(2)
S ₁ -C ₁₁ -C ₁₆	122.5(3)	S ₁ -C ₁₁ -C ₁₆	123.6(2)

Die zentralen C_{Aromat}-S₁-Bindungslängen beider Verbindungen und der Winkel C₁₁-S₁-C₂₁ liegen im Rahmen der Werte bei vergleichbarer Strukturen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Charakteristische Strukturdaten für **25** und **26** sowie einiger vergleichbarer Diarylsulfide

Namen der Verbindung	C-S-C	S-C [pm]	Ar ₁ /Ar ₂
25	100.5°	177.1	78.3°
26	103.8°	177.6	89.2°
Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid ⁵⁴	103.1°	177.2	87.9°
Bis(4-aminophenyl)sulfid ⁵⁵	103.7°	180.1	81.0°
Bis(4-methylphenyl)sulfid ⁵⁶	109.0°	175.1	56.0°
Bis[2-Brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid ⁵⁷	102.9°	180.0	89.1°
Bis(4-tolylphenyl)sulfid ⁵⁴	103.3°	177.7	82.5°

Der durchschnittliche Bindungswinkel an den Phenylkohlenstoffatomen entspricht mit 120.1° bzw. 119.5° der erwarteten idealen sp²-Hybridisierung der Ringatome. Auch die Bindungslängen in den Phenylringen zeigen im wesentlichen keine außergewöhnlichen Abweichungen im Vergleich zu denen des Benzols⁵⁸.

Davon ausgenommen sind die C-C-Bindungen zwischen den die Methylthio- bzw. die Methoxygruppen tragenden Kohlenstoffatomen. Sie sind aufgrund der Abstoßung zwischen den *ortho*-ständigen Substituenten leicht aufgeweitet, bei den methylthiosubstituierten Bindungen erwartungsgemäß etwas mehr als bei methoxysubstituierten (Tabelle 5).

Tabelle 5: Auffällige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **25** und **26** und vergleichbaren Verbindungen

	25	26	27	22	8	9
C ₁₄ -C ₁₅	141.0(6) pm	140.6(5) pm	143.0(1) pm	146.0(1) pm	141.9(9) pm	136.0(1) pm
C ₂₄ -C ₂₅	140.3(6) pm	140.5(6) pm	142.0(1) pm	141.0(2) pm	141.7(9) pm	143.1(1) pm
C ₁₄ -S ₁₄	176.8(5) pm					
C ₁₅ -S ₁₅	175.5(5) pm			174.0(1) pm		178.1(1) pm
C ₁₇ -C ₁₄	180.0(6) pm					
C ₁₈ -S ₁₅	180.3(6) pm			180.0(1) pm		
C ₁₃ -C ₁₄ -S ₁₄	123.1(3)°			124.0(1)°		113.3(4)°
S ₁₄ -C ₁₄ -C ₁₅	117.2(3)°			120.0(1)°		126.4(4)°
C ₁₄ -C ₁₅ -S ₁₅	118.5(4)°			113.0(1)°		125.2(4)°
S ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆	122.5(3)°			125.1(1)°		
C ₁₃ -C ₁₄ -O ₁₄		125.5(3)°	127.1(10)°		125.7(6)°	
O ₁₄ -C ₁₄ -C ₁₅		114.4(3)°	113.4(9)°		115.4(3)°	
C ₁₄ -C ₁₅ -O ₁₅		114.8(3)°	114.5(10)°		113.7(6)°	
O ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆		125.3(3)°	126.4(10)°		125.4(6)°	
C ₂₃ -C ₂₄ -O ₂₄	125.0(4)°		124.7(10)°			
O ₂₄ -C ₂₄ -C ₂₅	115.2(4)°		113.5(10)°			
C ₁₄ -S ₁₄ -C ₁₇	103.3(2)°			103.2(7)°		104.4(5)°
C ₁₅ -S ₁₅ -C ₁₈	103.1(2)°			102.6(8)°		100.5(3)°
S ₁ -C ₁₁ -C ₁₂	119.2(3)	118.1(2)°		120.1(1)°	121.6(5)°	
S ₁ -C ₂₁ -C ₂₂		123.1(2)°		123.0(1)°	122.4(3)°	
Se ₁ -C ₁₁ -C ₁₂			117.3(7)°			
Se ₂ -C ₂₁ -C ₂₂			121.7(8)°			
C ₁₇ -O ₁₄ -C ₁₄		116.8(3)°			118.2(5)°	
C ₂₈ -O ₂₅ -C ₂₅	117.7(3)°					
C _{Methyl} -O	143.1 pm	141.9 pm				
C _{Aromat} -O	136.1 pm	135.8 pm				

27 = Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]selenid⁵⁹

22 = Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid²²

8 = 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren⁵⁵

9 = 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren⁵⁵

In beiden Verbindungen liegen die Methoxy-Gruppen praktisch in der Ebene der Phenylringe. Die dadurch entstehende „Beinahe“-Koplanarität dieser Substituenten ist für Veratrol-Derivate im festen Zustand charakteristisch^{60,61}. Man kann demnach eine zusätzliche π -Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff der Methoxygruppe und dem Phenylring postulieren, die zu einer Erhöhung der Bindungsordnung der O-C_{Aromat}-Bindung führt.

Allerdings führt auch schon die unterschiedliche Hybridisierung der Valenzorbitale der Kohlenstoffatome (sp^3 für C_{Methyl}, sp^2 für C_{Aromat}) zur Verkürzung der O-C_{Aromat}-Bindung²⁴. Beide Effekte sind zu berücksichtigen und spiegeln sich in den, im Vergleich zu der C_{Aromat}-O-Bindung, längeren C_{Methyl}-O-Bindungslängen wieder. So werden für das Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) mittlere Abstände von 141.9 pm bei C_{Methyl}-O und 135.8 pm bei C_{Aromat}-O sowie für das 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) Abstände von 143.1 pm bzw. 136.1 pm gefunden (Tabelle 5).

Ähnliche Effekte kann man bei den Methylthiogruppen in Verbindung **25** beobachten. Dabei sind diese Effekte bei der Thiomethylgruppe C₁₈-S₁₅ stärker ausgeprägt als bei der Gruppe C₁₇-S₁₄, die um einen Winkel von 21.9(4)° aus der Ringebene herausgeklappt ist. Der im Vergleich zum C_{Aromat}-O-C_{Methyl}-Winkel der Methoxygruppe (im Mittel 117.3°) geringere C_{Methyl}-S-C_{Aromat}-Winkel mit einem Mittelwert von 103.3(2)° lässt die Methylgruppe bei koplanarer Anordnung mit dem Arylproton in Wechselwirkung treten. Diese sterische Abstossung bewirkt die Aufweitung des S-C-C_{exo}-Winkels auf 123.1° und die damit einhergehende Verringerung des dazugehörigen S-C-C_{endo}-Winkels auf 117.2°. Bei der zweiten Methylthiogruppe C₁₇-S₁₄ ist dieser Effekt nicht zu beobachten, da hier die Methylprotonen aufgrund nicht vollständig koplanarer Anordnung zum Arylring von dessen Protonen weit genug entfernt sind. Die C_{Aromat}-S-Bindungslängen sind im Vergleich zu denen der C_{Methyl}-S-Bindung leicht verkürzt (176.8(5) pm für C₁₄-S₁₄ und 175.5(5) pm für C₁₅-S₁₅ gegenüber 180.0(6) pm für C₁₇-S₁₄ und 180.3(6) pm für C₁₈-S₁₅).

Die C-Br-Bindungslängen von 188.8(3) pm (**25**) und 190.6(3) pm (**26**) bei C₁₂-Br₁₂ sowie von 189.7(1) pm (**25**) und 188.6(3) pm (**26**) bei C₂₂-Br₂₂ zeigen im Vergleich zu 1,2,4,5-Tetra-benzol⁶² im Rahmen der Meßgenauigkeiten keine wesentlichen Abweichungen, während in Aro-maten, in denen in *ortho*-Stellung zum Bromatom keine weiteren Substituenten vorhanden sind, Werte zwischen 184-186 pm gefunden werden^{62,63}.

4.3. Kristallstrukturen

Die in den Kristallen von **25** und **26** (Abb.27 und Abb.28) explizit vorliegenden Konformationen stellen natürlich in Abhängigkeit aller sterischer und elektronischer Wechselwirkungen ein Energieminimum dar.

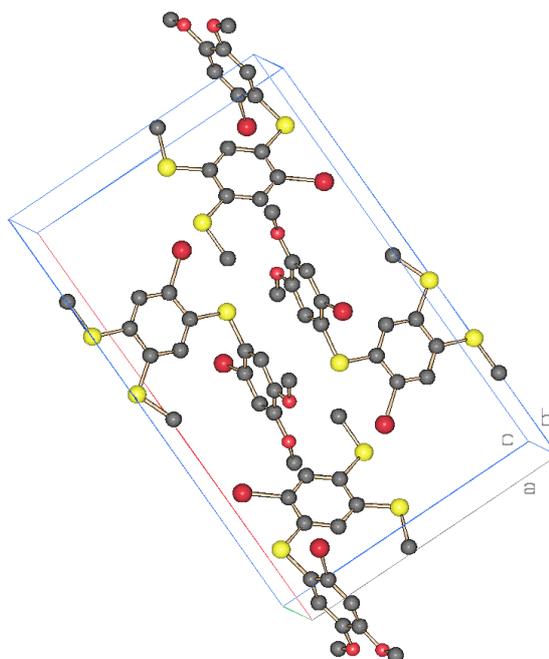


Abb.27: Elementarzelle des 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**)

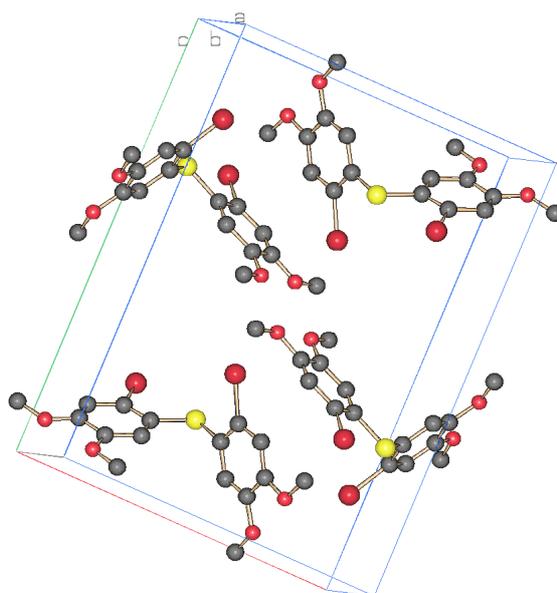


Abb. 28: Elementarzelle des Bis[2-Brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**)

Betrachtet man die Lage der sich in den Elementarzellen befindlichen vier Moleküle Diphenylsulfid innerhalb der Kristallstruktur, so wird deutlich, daß sich die sterische Abstoßung der Bromatome auch auf die Orientierung der Moleküle in der Zelle auswirkt. Man kann erkennen, daß die Bromatome stets den größtmöglichen intermolekularen Abstand zueinander einnehmen, in dem sich die Halogenatome des nächsten Moleküls immer in *anti*-Stellung zu denen des vorangegangenen orientieren (Abb. 29 und Abb.30).

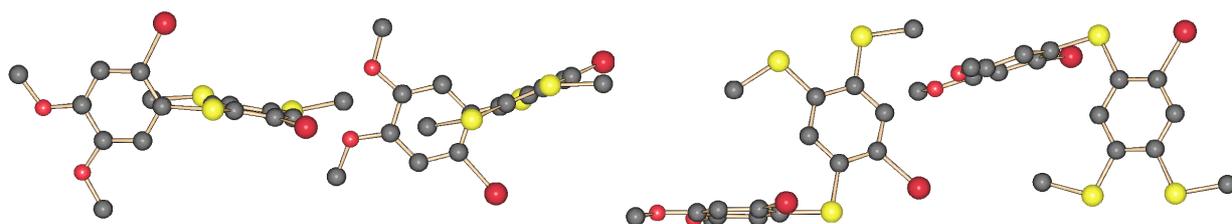


Abb.29: Orientierung der Bromatome im Gitter von **25** (Seitenansicht u. Aufsicht)

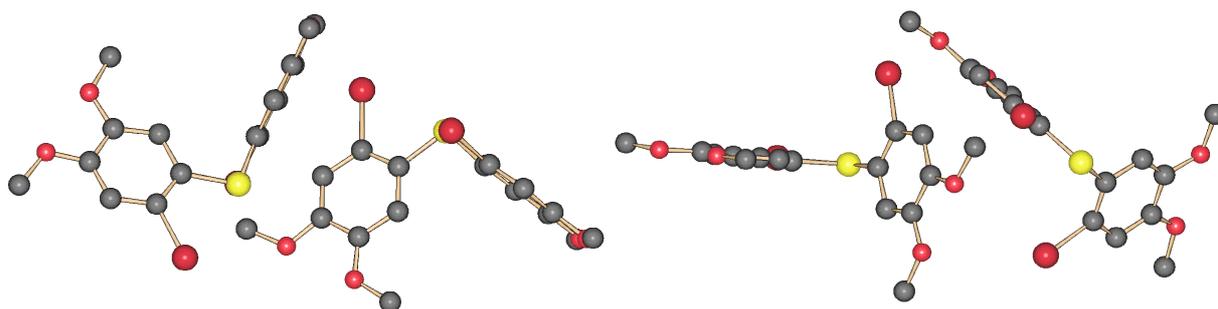


Abb.30: Orientierung der Bromatome im Gitter von **26** (Seitenansicht u. Aufsicht)

In den Gittern der beiden Diarylsulfide findet man jeweils Paare von zwei Molekülen (siehe Abbildung 31). Deren senkrecht zur C-S-C-Ebene stehenden Arylringe sind dabei parallel zueinander ausgerichtet, beim Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) stehen sie sich mit ihren Innenseiten, beim 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) aber mit ihren Außenseiten gegenüber.

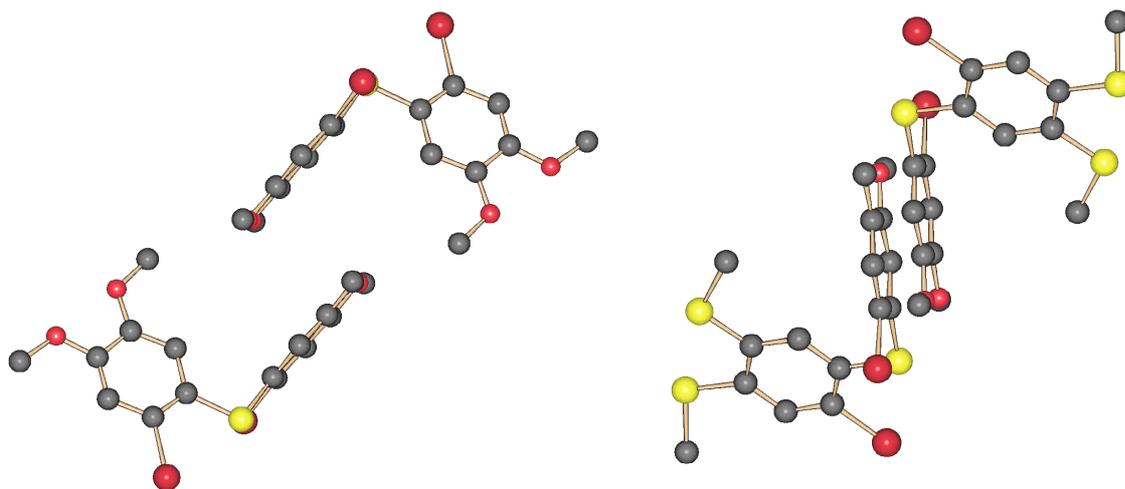


Abb.31: Ausrichtung der methoxysubstituierten Arylringe zueinander bei Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]-sulfid (**26**) (linke Seite) und bei 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) (rechte Seite)

Bei beiden Verbindungen bilden sich im Kristall Stapelstrukturen aus, bei 2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid (**25**) in Richtung der c-Koordinate und bei Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) in Richtung b-Koordinate (Abbildung 32 und 33).

Die einheitliche Ausrichtung der Moleküle beider Verbindungen ist zwar vergleichbar, die unterschiedlich substituierten Arylringe bei der Verbindung **25** erschweren jedoch die Kristallisation offensichtlich, sodass es sehr lange dauerte, bis vermessbare Einkristalle erhalten wurden.

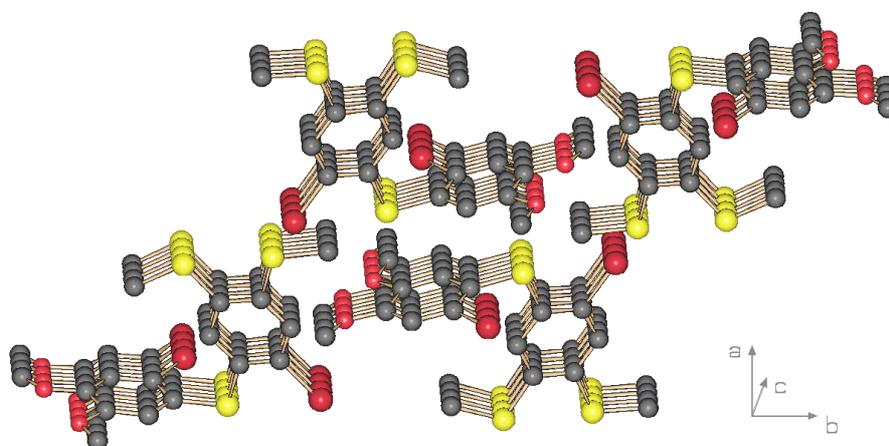


Abb. 32: Stapelbildung im Kristall von **25**

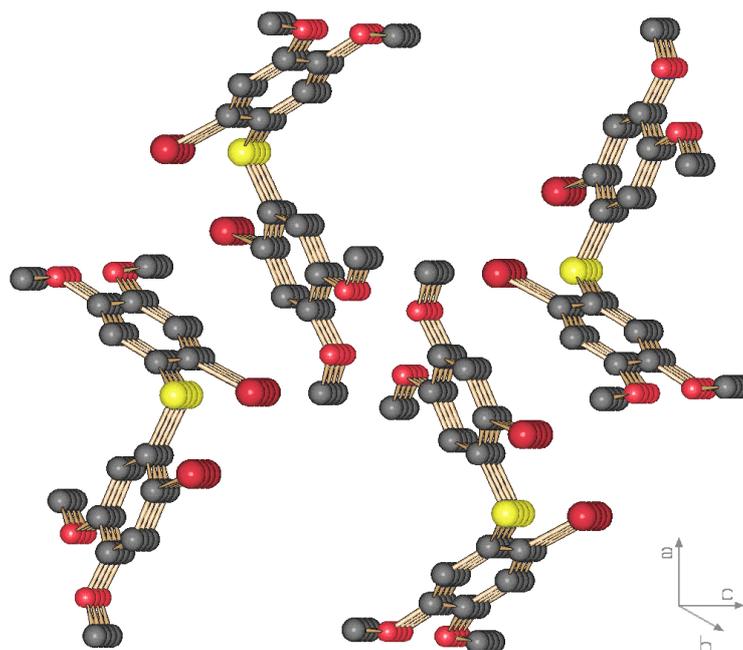


Abb. 33: Stapelbildung im Kristall von **26**

Dies kann eventuell darauf zurückgeführt werden, daß sich die Methoxysubstituenten und die Methylthiosubstituenten in ihren Bindungslängen und –winkel stark unterscheiden, wie man aus Abbildung 34 entnehmen kann.

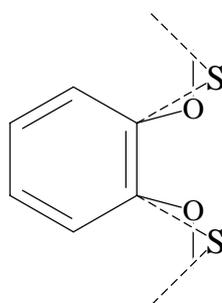


Abb. 34: Vergleich der Bindungsparameter von Methoxy- bzw. Methylthiosubstituenten

Bei der Kristallisation von **25** müssen die methoxy- und methylthiosubstituierten Arylringe immer passend ausgerichtet sein. Dies kann aber nicht wie beim symmetrischen **26** durch Drehung der Arylringe um ihre jeweiligen C-S-Achsen geschehen, vielmehr muss sich das gesamte Molekül ausrichten.

Die wichtigsten Unterschiede sind in der Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6: Vergleich der Bindungswinkel [°] und Bindungslängen [pm] von *ortho*-ständigen Methoxy- bzw. Methylthiosubstituenten bei kopl-
narer Anordnung zu ihrem Arylring

C _{Aromat} -O	135.75 pm	C _{Aromat} -S	176.15 pm
C _{Methyl} -O	141.98 pm	C _{Methyl} -S	180.02 pm
C _{Aromat} -O-C _{Methyl}	117.65 °	C _{Aromat} -S-C _{Methyl}	103.2 °

Der unterschiedliche Raumbedarf der Methoxy- bzw. Thiomethylgruppen erklärt andererseits die verschiedenen Kristallstrukturen von **25** und **26**.

5. Strukturbestimmung von 2, 3,7,8-Tetra(2-propoxy)thianthren als Vertreter der Donatoren

5.1. Strukturdaten

Ein für die Strukturbestimmung geeigneter Einkristall wurde aus einer verdünnten Chloroformlösung durch sehr langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

Tabelle 7: Kristallstrukturdaten von **10**

Summenformel	$C_{24}H_{32}O_4S_2$
Molmasse	448.62 g/mol
Bravais-Gitter	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr.2, Int.Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 1311.96(18) b = 1329.5(4) c = 1497.4(2) β [°] = 76.965(13)
Zellvolumen [10^6pm^3]	V = 2470.7(9)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 4
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 960
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.159 \text{mm}^{-1}$
Wellenlänge (Cu- K_{α} -Strahlung) [pm]	$\lambda = 154.178$
Messtemperatur [K]	T = 293(2)
Berechnete Dichte [g/cm^3]	$d_{\text{calc}} = 1.206$
2θ -Bereich [°]	$3.12 \leq 2\theta \leq 76.39$
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	10369
Zahl d. signifikanten Reflexe	($ F_0 > 4\sigma(F_0)$) 8408
Anzahl d. verfeinerten Parameter	601
R-Werte	$R_1 =$ (für signifikante) 0.0726 $R =$ (für symmetrieunabhängige) 0.0874 $wR_2 = 0.2171$
S (Goodness of Fit)	1.010

5.2. Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen. In Abbildung 35 ist die Molekülstruktur des 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthrens zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben.

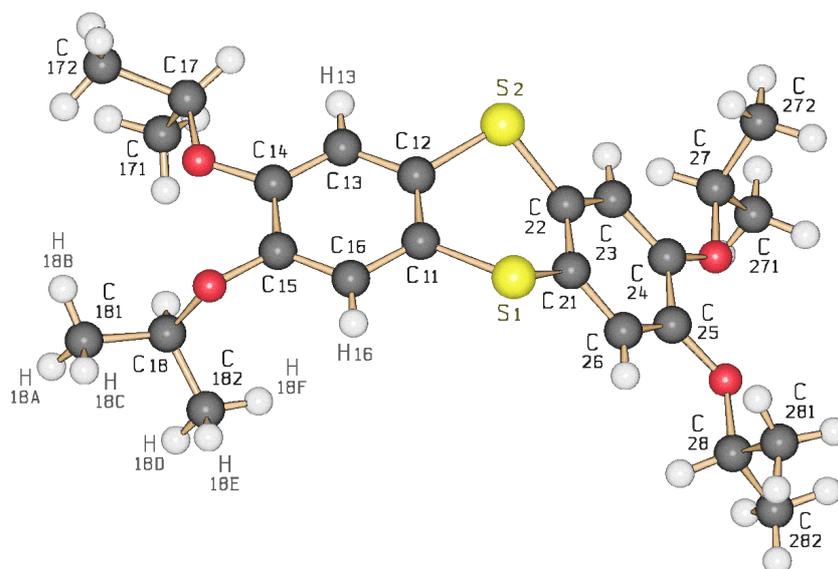
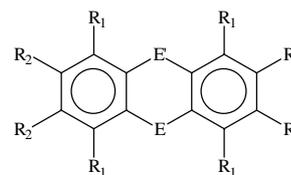


Abb. 35: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren (**10**)

Ein besonders auffälliges Merkmal der meisten Thianthrenderivate ist die Faltung des Moleküls an der S₁-S₂-Achse, um auf diese Weise die für die Diarylsulfide üblichen Bindungsverhältnisse⁵⁴ einhalten zu können. Der Faltungswinkel wird dabei definiert als der Winkel zwischen den Normalen auf den besten Ebenen durch die Phenylringe des Thianthrenderivates. Der Winkel beträgt beim 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren 128.7° und liegt somit im unteren Bereich der für diese Chalkogenanthrene typischen Werte von 125-135°. Tabelle 8 gibt die Faltungswinkel einiger ausgewählter Chalkogenanthrene wieder.

Der CSCC-Diederwinkel im zentralen 1,4-Dithiinring von **10** ist mit 43.5(3)° (C₂₂-S₂-C₁₂-C₁₁ mit 43.9(3)° und C₁₁-S₁-C₂₁-C₂₂ mit 43.6(3)°; C₃₁-S₃-C₄₁-C₄₂ mit 43.1(3)° und C₄₂-S₄-C₃₂-C₃₁ mit 43.3(3)°) vergleichbar mit den für acyclischen Diarylsulfide mit „Schmetterlingskonformation“⁵² typischen Werten wie zum Beispiel 36° für Bis(4-bromphenyl)sulfid⁶⁴ und 34° für Bis(4-methylphenyl)sulfid⁶⁵.

Tabelle 8: Faltungswinkel φ [°] einiger Chalkogenanthrene

E	E'	R ₁	R ₂	Kristallgitter	φ	Mittelwert	Lit.
S	S	H	OC ₃ H ₇	Triklin	127.1;130.3	128.7	
S	S	H	OCH ₃	Monoklin	132.2;133.8;127.0	131.0	66
S	S	F	F	Triklin	126.3		67
S	Se	H	OCH ₃	Tetragonal	130		66
Se	Se	H	OCH ₃	Monoklin	129.1;131.9;126.2	129.1	54
Se	Se	H	OCH ₃	Tetragonal	134.2		54
Se	Se	F	F	Monoklin	126.0		65
Se	Se	F	F	Triklin	130.2		68

Der mittlere C-S-C-Winkel mit 100.9° zeigt keine auffälligen Abweichungen von dem analogen Tetramethoxythianthren⁶⁴ (dort betragen die C-S-C-Winkel im Mittel 100.2°).

Bei den C-C-S-Winkeln sind diejenigen innerhalb des Dithiin-Ringes stets etwas größer als die dazugehörigen exocyclischen Winkel (C-C-S_{endo} im Mittel 121.1°; C-C-S_{exo} im Mittel 119.5°), was wiederum in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei anderen Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Tellur-Derivaten dieses Typs steht⁶⁵⁻⁷⁰.

Die mittlere S-C Bindungslänge liegt mit 176.77 pm in den typischen Bereichen (177.3 pm bei Thianthren⁷¹ bzw. 176.5 pm bei Perfluorthianthren⁶⁷).

Von den zweimal zwei *ortho*-ständigen Propoxysubstituenten liegen drei in der Ebene ihrer dazugehörigen Phenylringe, wobei die jeweiligen Methylgruppen nach außen geklappt sind. Diese Anordnung ist typisch für den kristallinen Zustand und wird bei den methoxy-substituierten Diarylsulfiden wie **25** und **26**, aber auch bei entsprechenden tri- und tetrameren *o*-Phenylensulfiden^{72,73} und ihren Komplexen⁷⁴ gefunden. Die Ausrichtung wird auf Paarungseffekte zurückgeführt, da in Lösung eine nicht-koplanare Konformation⁷⁵ bevorzugt wird. Die Koplanarität des Arylrestes und seiner Isopropoxysubstituenten führt zu merklichen Wechselwirkungen zwischen den nichtbindenden Orbitalen der beiden Sauerstoffatome, aber auch zwischen den Wasserstoffatomen am Phenylring und am mittleren Kohlenstoffatom der Isopropoxygruppe, deren Methylgruppen sich stets oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Phenylrings ausrichten und sich zudem auch noch von diesem weg drehen. Dies findet seinen

Ausdruck in den deutlich verschiedenen O-C_{Aromat}-C_{Aromat}-Winkeln (OCC_{exo}-Winkel im Mittel 123.6°, OCC_{endo}-Winkel im Mittel 116.5°) einerseits und dem aufgeweiteten C(OR)-C(OR)-Abstand im Phenylring (140.8 pm gegenüber im Mittel 138.5 pm bei den übrigen C-C-Abständen im Arylring) andererseits.

Tabelle 9: OCC-Bindungswinkel [°] und CO-Bindungslängen [pm] von **10**

	j = 1	j = 2
C _{j4} -O _{j4}	137.2(4)	136.7(4)
C _{j5} -O _{j5}	136.0(4)	136.5(4)
O _{j4} -C _{j7}	147.6(5)	142.6(5)
O _{j5} -C _{j8}	142.7(5)	138.5(5)
C _{j3} -C _{j4} -O _{j4}	121.1(3)	124.6(3)
O _{j4} -C _{j4} -C _{j5}	119.2(3)	115.5(3)
C _{j4} -C _{j5} -O _{j5}	115.1(3)	116.2(3)
O _{j5} -C _{j5} -C _{j6}	123.0(3)	124.7(3)

Der C_{Aromat}-O-C_{propoxy}-Winkel liegt mit durchschnittlich 119.8° recht genau in der Mitte zwischen den Werten für Dimethyl- und Diphenylether^{76,77} (111° bzw. 124°) und ist somit mit einer sp²-Hybridisierung am Sauerstoff zu vereinbaren. Dadurch wird eine π-Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem Aromaten ermöglicht, die eine Bindungsverkürzung bewirkt (siehe Tabelle 9).

Hervorzuheben ist die Propoxygruppe am Kohlenstoff C₁₅, da diese im Gegensatz zu den übrigen Substituenten nicht koplanar zum Phenylring ausgerichtet ist, vielmehr die Gruppierung O₁₅-C₁₈ um 75.2(3)° aus der Ebene des Ringes herausdreht (siehe nachfolgendes Kapitel, Abb. 38).

5.3. Kristallstruktur

Abbildung 36 zeigt die Elementarzelle in einer perspektivischen Projektion auf die a-Ebene. Sie enthält vier ganze Moleküle, deren S-S-Achsen immer senkrecht zueinander stehen. Dreht man die Zelle entlang der a-Achse um 90°, so kann man erkennen, daß die Moleküle immer versetzt zueinander auf Lücke angeordnet sind (Abbildung 37).

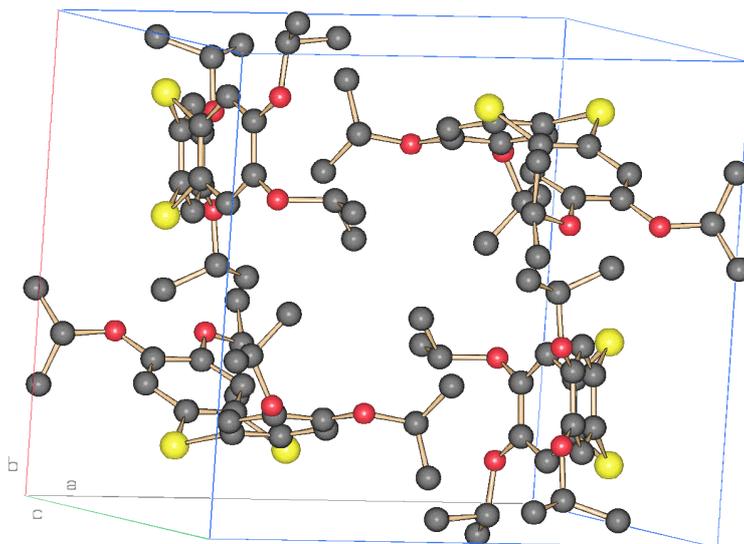


Abb.36: Elementarzelle von 2,3,7,8-Tetra(2-propoxy)thianthren (10)

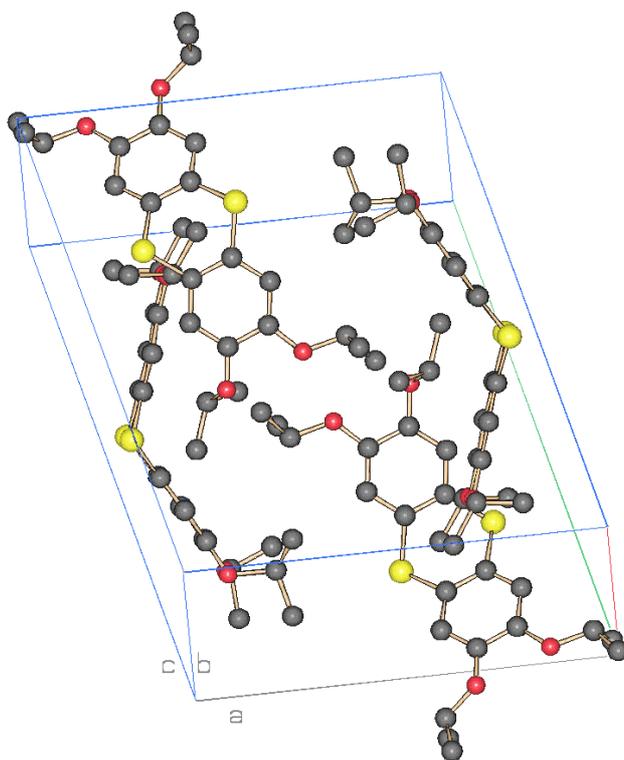
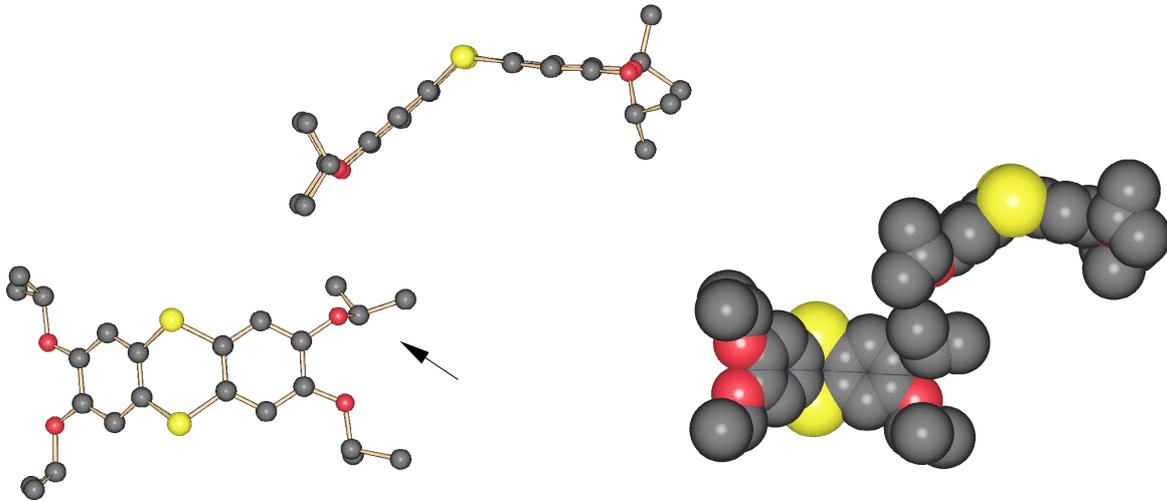


Abb.37: Drehung der Elementarzelle um 90° entlang der a-Achse

Bei Betrachtung der Elementarzelle wird ebenfalls deutlich, weshalb sich die eine Isopropoxygruppe aus der Ringebene herausdreht: so zeigt die koplanare Isopropoxygruppe des anderen Moleküls genau auf diese Gruppe, sodass sich starke sterische Wechselwirkungen ergeben, die zu einer Abstossung der entsprechenden Isopropoxygruppierung führen (siehe Abbildung 38).

a)



b)

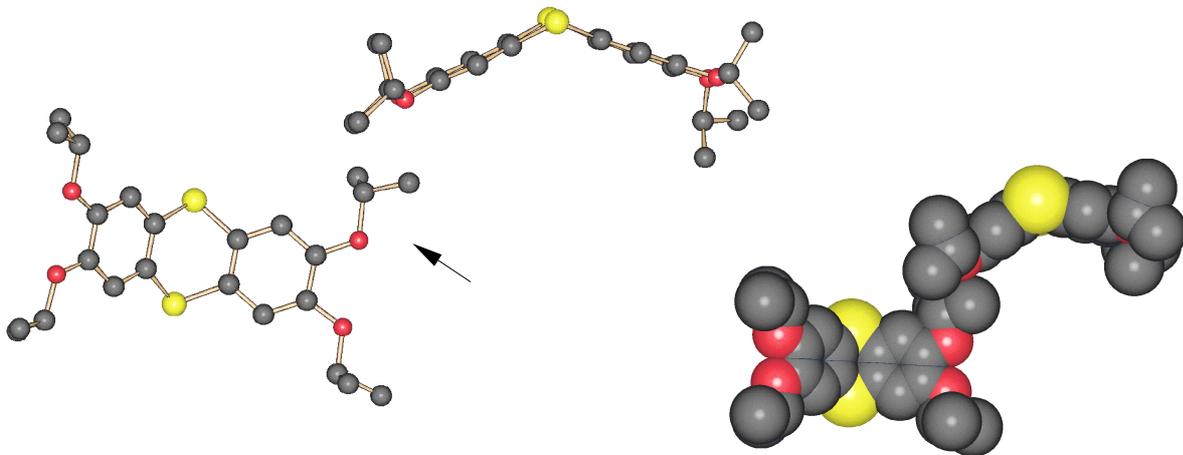


Abb. 38: Erhöhung der sterischen Wechselwirkungen (\leftarrow), wenn –bei sonst gleicher Lage der Moleküle– auch die 4. Isopropoxygruppe koplanar wäre. (links: Kugel/Stäbchen-Modell, rechts: raumfüllendes Modell mit den van-der-Waals-Radien). a) Anordnung d. Moleküle im Kristall, b) Anordnung nach der Einebnung der vierten Isopropoxygruppe.

Wie man der Abbildung 38 entnehmen kann, wäre die Folge des Zurückklappens der ausge-
lenkten Isopropoxygruppe in die Sechsringe Ebene eine starke Annäherung der Kohlenstoff-
atome der beiden benachbarten Substituenten.

Hierdurch würde man einen nichtbindenden C-C-Abstand weit unterhalb des üblichen van-der-Waals-Abstandes von 400 pm^{78,79} erzwingen. Besonders gut sichtbar wird dies unter Verwendung einer Projektion der jeweiligen Moleküle mit ihren van-der-Waals-Radien, die sich bei Koplanarität aller Seitengruppen stark überlappen würden.

6. Strukturbestimmung der CT-Komplexe

6.1. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ) im Verhältnis 1:1

Für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignete Einkristalle wurden in einem U-Rohr erhalten, in dessen -durch eine G4-Fritte voneinander getrennten- Schenkeln die jeweils in Acetonitril gelösten Edukte separat gefüllt wurden. Durch langsame Diffusion der beiden Lösungen ineinander entstanden nach einer Dauer von 10 Tagen Einkristalle des Komplexes 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1) (**28**).

6.1.1. Strukturdaten

Tabelle 11: Kristallstrukturdaten von **28**

Summenformel	(C ₂₄ H ₃₂ O ₄ S ₂)(C ₆ O ₂ N ₂ Cl ₂)
Molmasse	675.62 g/mol
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr.14, Int.Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 1306.7(3) b = 1549.1(3) c = 1626.7(4) β [°] = 98.67(2)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	V = 3255.2(13)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 4
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 1408
Linearer Absorptionskoeffizient	μ = 3.38 mm ⁻¹
Wellenlänge (Cu-K _α -Strahlung) [pm]	λ = 154.48
Messtemperatur [K]	T = 293(2)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	d _{calc} = 1.378
2θ-Bereich [°]	3.42 ≤ 2θ ≤ 76.47
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	6843
Zahl d. signifikanten Reflexe	(F ₀ > 4σ(F ₀)) 4984
Anzahl d. verfeinerten Parameter	535
R-Werte	R ₁ = (für signifikante) 0.0522 R = (für symmetrieunabhängige) 0.0846 wR ₂ = 0.1331
S (Goodness of Fit)	1.038

6.1.2. Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit enthält ein vollständiges 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-Molekül und zwei halbe DDQ-Moleküle; dies entspricht einem Charge-Transfer-Komplex mit der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:1. In Abbildung 39 sind sowohl die Molekülstrukturen als auch das Nummerierungsschema beider Moleküle aufgezeigt.

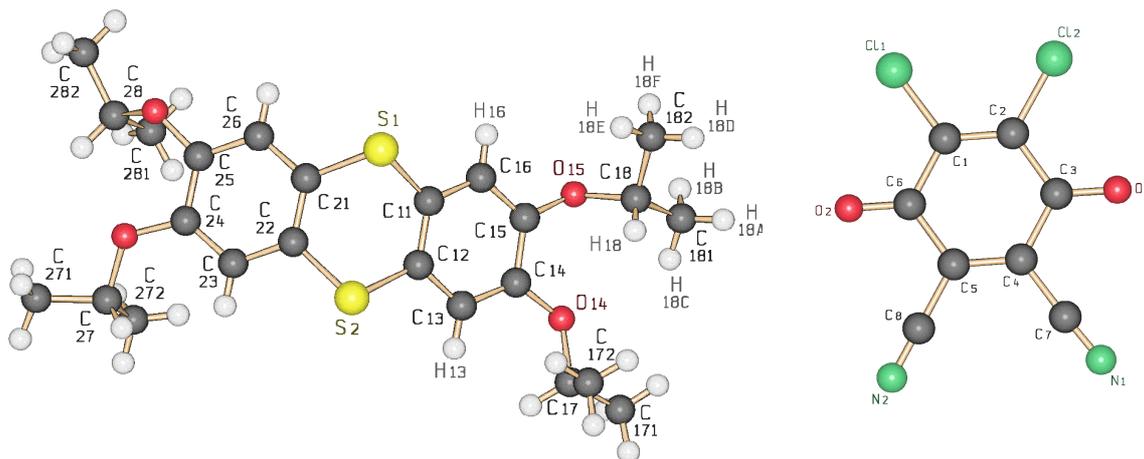


Abb. 39: Molekülstruktur u. Nummerierungsschema des 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ-Komplexes (**28**). Der Übersicht halber ist das DDQ-Molekül als ganzes abgebildet.

Auffälligstes Merkmal der Struktur ist die Fehlordnung der DDQ-Moleküle. Sie nehmen im Kristall zwei Positionen ein, die um 180° gegeneinander verdreht sind. Dies führt dazu, dass in dieser Anordnung im Zentrum der Benzolringe ein Symmetriezentrum erzeugt wird. Als Folge davon werden für die Kohlenstoffatome C₃, C₄ und C₅ jeweils zwei gleichbesetzte Lagen gefunden. Über das Inversionszentrum in der Mitte der fehlgeordneten DDQ-Moleküle konnte die fehlende Hälfte des Akzeptors (C₁, C₂, C₆, O₂, Cl₁, Cl₂) künstlich erzeugt werden.

Durch die Fehlordnung des Akzeptors liegen an einer Stelle immer zwei Moleküle leicht versetzt nebeneinander vor, wobei jeweils die Chloratome und die Stickstoffatome der Cyanogruppe dicht beieinander liegen (Abbildung 40).

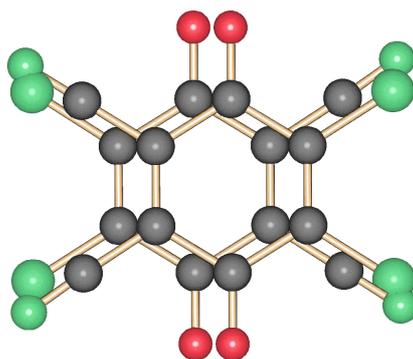


Abb. 40: Fehlordnung des DDQ-Moleküls

Um das Fehlordnungsproblem zu lösen, wurden die Bindungsabstände per Dateneingabe fixiert, daher ist eine Diskussion unter Betrachtung der Bindungswinkel und -abstände im DDQ als Akzeptor im Vergleich zum nicht komplexierten DDQ nicht möglich; insbesondere sind keine Aussagen über seine eventuelle partielle Reduktion möglich.

Das 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren als Donatorkomponente weist die üblichen Strukturmerkmale auf. So ist es an der zentralen S-S-Achse um 131.28° gefaltet; der Winkel ist im Vergleich aber größer als im Kristall des reinen Donators (siehe Kapitel 5). Diese, wenn auch geringe, Einebnung weist auf eine partielle Oxidation (< 1) hin.

Die Bindungen zwischen den die Propoxygruppen tragenden C-Atomen sind im Mittel auf 141 pm aufgeweitet. Die Isopropoxygruppen selber stehen nicht ganz so koplanar, wie sie beim freien Molekül gefunden werden. Sie sind alle wegen der Donator/Akzeptor-Wechselwirkungen aus der Ringebene herausgedreht wie man aus der Tabelle 12 entnehmen kann.

Tabelle 12: Torsionswinkel der Isopropoxygruppen und die dazugehörigen O-C-C_{exo}- bzw. O-C-C_{endo}-Winkel bei dem CT-Komplex **28**

	O ₂₄ C ₂₇	O ₁₄ C ₁₇	O ₂₅ C ₂₈	O ₁₅ C ₁₈
Torsionswinkel	13.6(4)°	27.2(4)°	50.8(3)	70.8(2)°
O-C-C _{exo}	125.0(3)°	124.5(2)°	116.9(2)°	119.9(2)°
O-C-C _{endo}	115.1(2)°	115.9(2)	123.8(3)°	120.2(3)°

War beim unkomplexierten 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren noch eine Aufweitung der O-C-C_{exo}-Winkel, die mit einer Verkleinerung der O-C-C_{endo}-Winkel einherging, zu beobachten, so kann man bei der Verbindung **28** zum Teil eine gegenläufige Tendenz erkennen.

Durch das Herausdrehen der Isopropoxygruppierungen aus der Ringebene werden die Wechselwirkungen mit den Ringprotonen geschwächt, was sich in einer Angleichung der Winkel bemerkbar macht (Tabelle 12). So kann man die stärkste Annäherung bei der Gruppierung O₁₅C₁₈ erkennen, deren Auslenkung mit 70.8° am größten ist (Abbildung 41a).

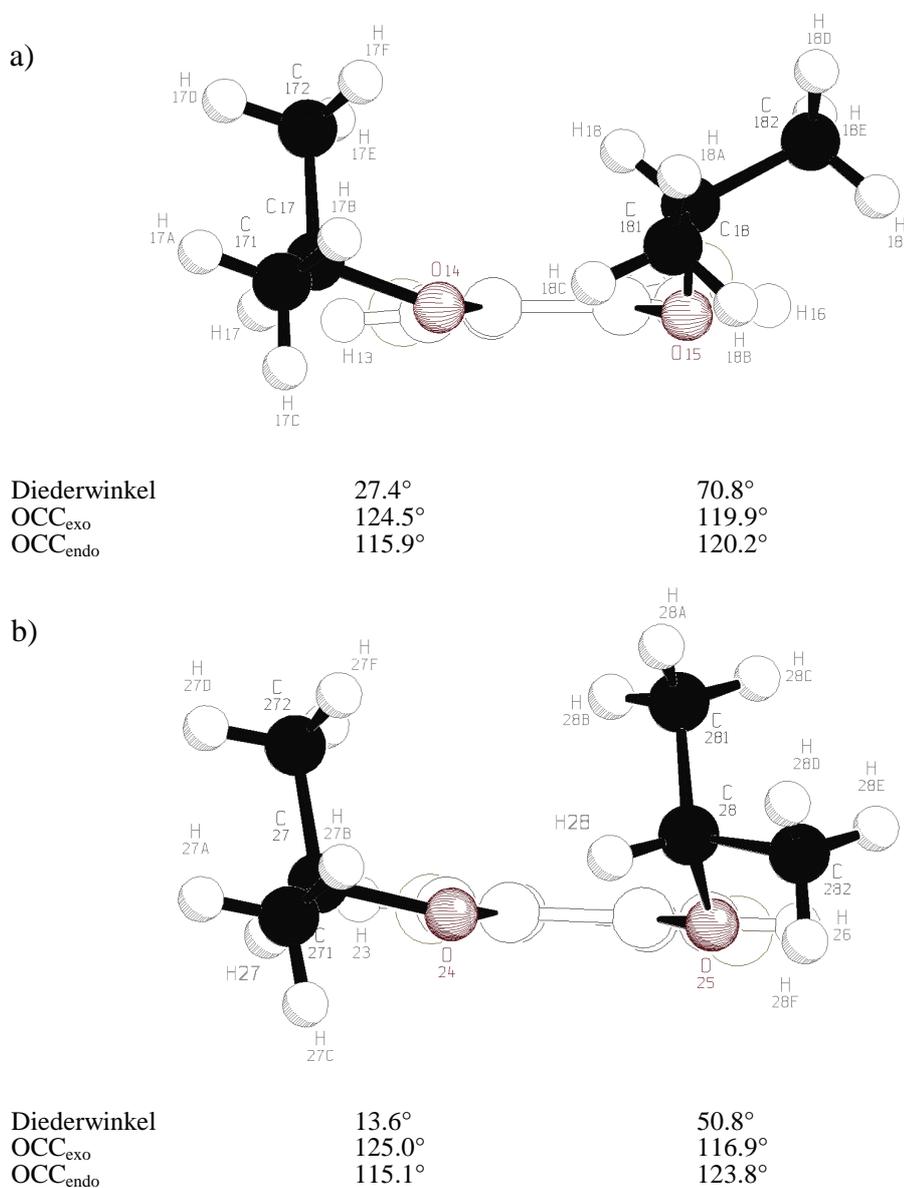


Abb. 41: Lage der Isopropoxysubstituenten zueinander und relativ zu den Arylprotonen mit Blickrichtung zur Ringebene

Bei den am stärksten aus der Ringebene herausgedrehten Isopropoxygruppen O₁₅C₁₈ bzw. O₂₅C₂₈ kommt es zu einer Annäherung zwischen den Wasserstoff- und den Sauerstoffatomen der jeweils benachbarten Isopropoxygruppen (H_{18C} zu O₁₄ mit 231 pm und H₂₈ zu O₂₄ mit 234 pm). Durch diese schwachen Wasserstoffbrücken werden an den betreffenden Isopropoxy-

gruppen die OCC_{exo} -Winkel verkleinert und demzufolge die OCC_{endo} -Winkel vergrößert (Abbildung 41).

Die $\text{C}_{\text{Aromat}}\text{-O-C}_{\text{isopropoxy}}$ -Winkel sind mit im Mittel 118.7° im typischen Bereich⁶⁰, ebenso wie die $\text{O-C}_{\text{Aromat}}$ -Bindungslängen, die im Mittel mit 136.8 pm kürzer als die $\text{O-C}_{\text{isopropoxy}}$ -Längen sind (145.9 pm). Die mittleren Winkel und Bindungslängen innerhalb des Dithiin-Ringes ($100.8(12)^\circ$ bzw. $177.1(3) \text{ pm}$) unterscheiden sich nicht von denen des freien 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthrens (für $\text{S-C}_{\text{Aromat}}$ mit im Mittel $176.7(3) \text{ pm}$ bzw. für den Winkel $\text{C}_{\text{Aromat}}\text{-S-C}_{\text{Aromat}}$ $101.0(1)^\circ$). Auffällig sind jedoch die unterschiedlichen $\text{S}_2\text{-C}_{12}\text{-C}_{11}$ - und $\text{S}_2\text{-C}_{12}\text{-C}_{13}$ -Winkel mit $120.4(2)^\circ$ und $117.6(2)^\circ$ die im Gegensatz zu den entsprechenden $\text{S}_1\text{-C}_{12}\text{-C}_{11}$ -Winkeln mit $120.9(3)^\circ$ bzw. $\text{S}_1\text{-C}_{11}\text{-C}_{16}$ mit $119.6(2)^\circ$ voneinander abweichen und somit eine leichte Verzerrung des Dithiinsringes anzeigen, die auf die Wechselwirkung des Donators mit dem Akzeptor zurückgeführt wird.

6.1.3. Kristallstruktur

Innerhalb des Kristallverbandes (Abbildung 42) sind die asymmetrischen Einheiten so angeordnet, dass innerhalb eines Stapels die 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren- und DDQ-Moleküle, also die Donator- und Akzeptor-Systeme, jeweils alternieren. Dieses Bauprinzip ist charakteristisch für Nichtleiter⁸¹ und lässt auf niedrige Leitfähigkeiten schließen.

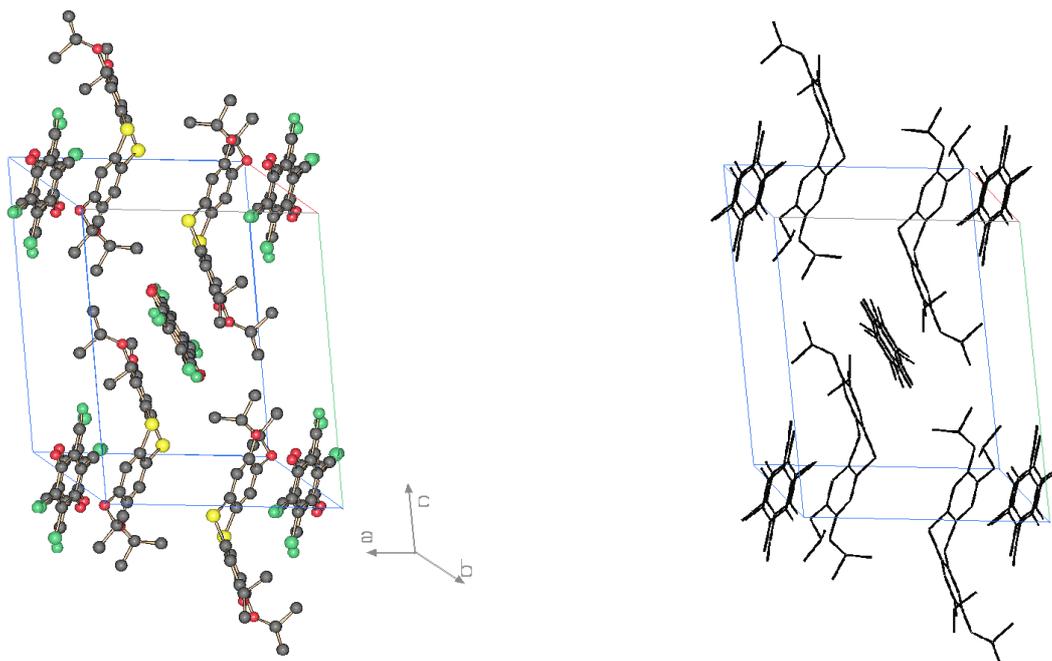


Abb. 42: Elementarzelle von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1) (**28**)

In der Abbildung 42 sind die Moleküle ferner auch im Stick-Modell wiedergegeben, um die relative Lage der fehlgeordneten DDQ-Moleküle zueinander anschaulicher werden zu lassen.

Eine weiteres auffälliges Merkmal ist die unterschiedliche Anordnung der Akzeptor-Moleküle.

So liegt das zentrale Molekül innerhalb der Elementarzelle genau zwischen den Außenseiten zweier Thianthren-Moleküle. Zwischen dem DDQ und den Phenylringen der beiden Chalko-genanthrenen kommt es durch den geringen Abstand (im Mittel 328 pm, was unterhalb der van-der-Waals-Abstände liegt, wenn man für die halbe Dicke eines Benzolrings 185 pm zugrunde legt⁸²⁾) untereinander zu starken sterischen Wechselwirkungen, weshalb die Isopropoxy-gruppierungen deutlich sichtbar vom Akzeptor weggedreht sind.

Die restlichen vier DDQ-Moleküle zur Blickrichtung sind leicht herausgedreht, liegen aber immer noch parallel zum anderen Phenylring eines benachbarten Thianthrens. Im Gegensatz zum zen-tralen Molekül sind diese jedoch zwischen den Innenseiten zweier Phenylringe mit einem ähnlich kurzen Abstand von 332 pm eingebettet (Abbildung 43).

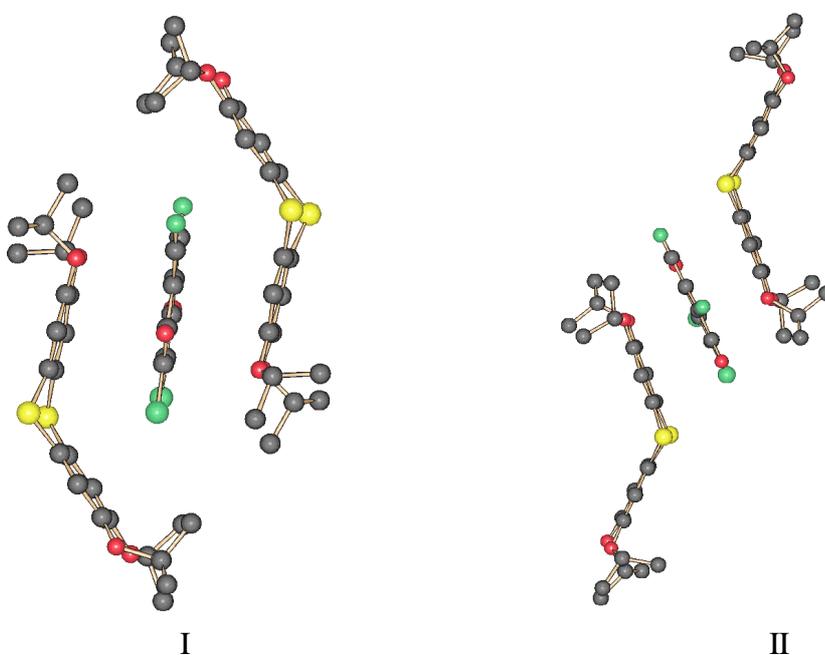


Abb. 43: Lage der DDQ-Moleküle zwischen den Phenylringen des 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthrens. (I) DDQ-Molekül auf den Kanten der Zelle, (II) DDQ-Molekül im Zentrum der Zelle. Der Übersicht halber wird nur eine von zwei möglichen Lagen des Akzeptors wiedergegeben.

Aufgrund der Fehlordnung führen die in Abbildung 42 wiedergegebenen Einbettungsmöglichkeiten des 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinons zu insgesamt zwei verschiedenen Anordnungen zu den jeweiligen Phenylringen der Thianthren-Moleküle (Abbildung 44 und 45).

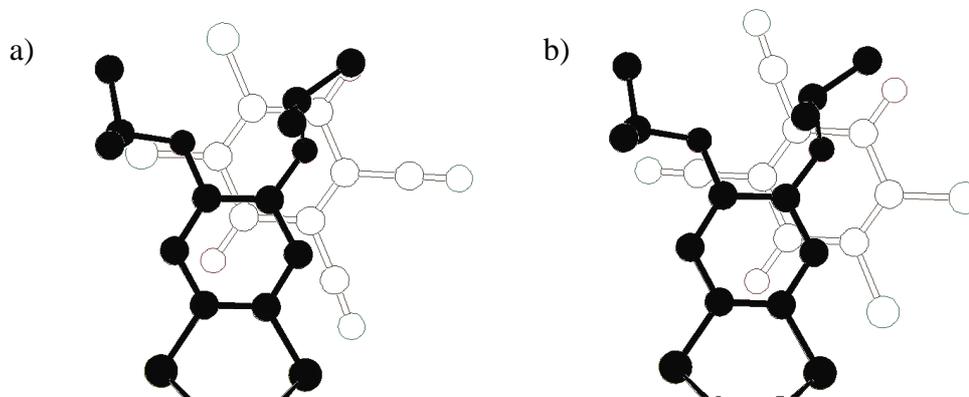


Abb. 44: Anordnung der Donator- und Akzeptor-Moleküle der Verbindung **28** in der Formation (I) relativ zueinander. (Projektion der oberen Thianthrenhälfte auf das DDQ-Molekül)

Für die relative Anordnung der DDQ-Moleküle auf den Zellkanten, ergeben sich folgende Anordnungen (Abbildung 45).

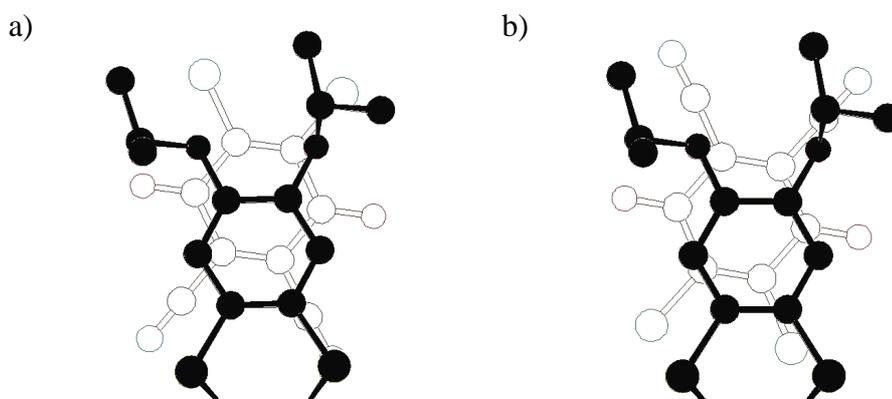


Abb. 45: Anordnung der Donator- und Akzeptor-Moleküle der Verbindung **28** in der Formation (II) relativ zueinander. (Projektion der oberen Thianthrenhälfte auf das DDQ-Molekül)

Die Projektionen in Abbildung 45 haben eins gemeinsam, nämlich die Ausrichtung der Sauerstoffatome der DDQ-Moleküle: Ihre O··O-Achsen liegen annähernd parallel zu den S··S-Achsen der Thianthren-Moleküle. Dabei kommt es zu einer Annäherung eines der DDQ-Sauerstoffatome an die Isopropoxygruppe (Abbildung 45) mit einem Abstand O_1-H_{28F} von 238 pm, der auf eine Wasserstoffbrückenbindung innerhalb des Festkörpers deutet⁸³. Gleichzeitig kann man ebenfalls eine starke Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom O_{25} und dem Carbonyl-Kohlenstoffatom C_1 des Akzeptors mit einem Abstand $O_{25}-C_1$ von 288.6 pm erkennen.

In dieser Anordnung sind die Chloratome des DDQ in Richtung der Isopropoxygruppierungen ausgerichtet, während ein Stickstoffatom einer Cyanogruppierung fast deckungsgleich zu einem Schwefelatom liegt.

Auffällig bei der Anordnung der Akzeptormoleküle in Abbildung 44 ist, dass die DDQ-Ringe mit denen des Thianthrens kaum zur Deckung kommen, sondern fast gänzlich in Richtung der Ringsubstituenten verschoben sind. Hinzu kommt, dass im Gegensatz zur anderen Anordnung, die beiden Chalkogenanthrene in diesem Fall versetzt voneinander angeordnet sind wie man gut aus der Abbildung 46 entnehmen kann.

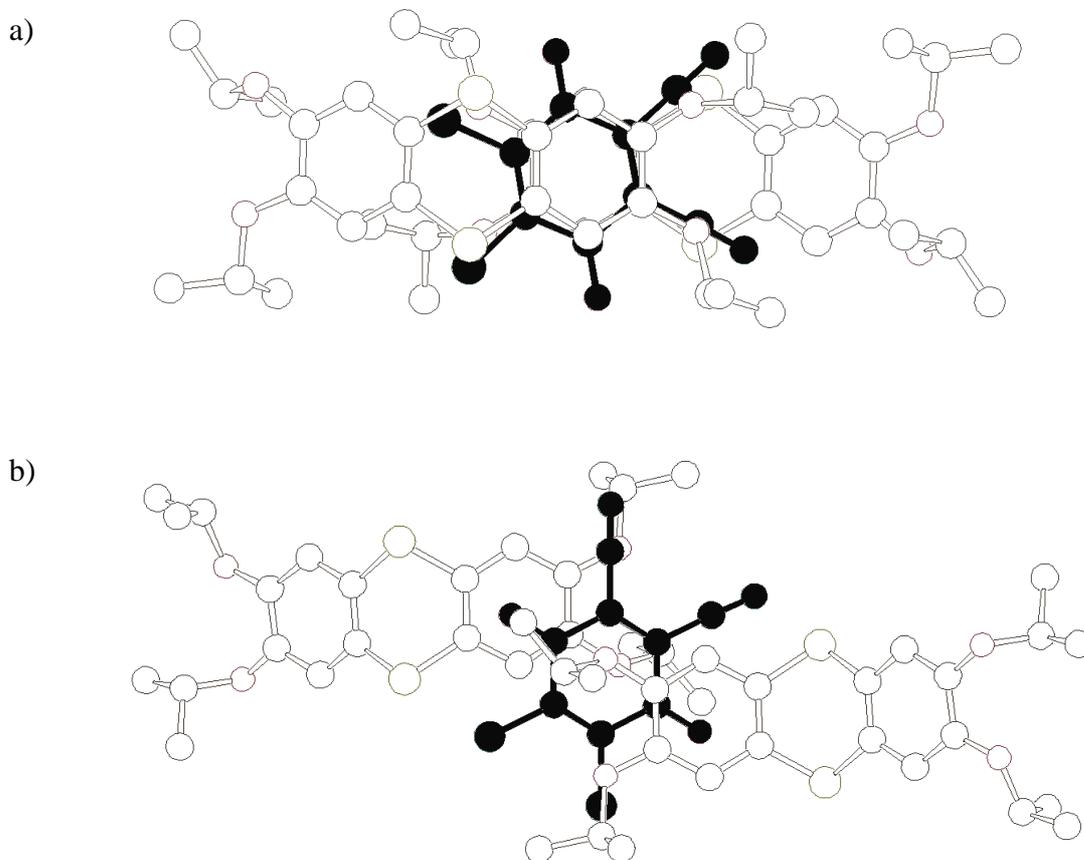


Abb. 46: Lage der DDQ-Moleküle und der 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-Moleküle und den Lagen seiner Phenylringe zueinander. a) DDQ-Molekül auf den Kanten der Zelle; b) DDQ-Molekül im Zentrum der Zelle. (Der Übersichtlichkeit halber wird nur eine von zwei möglichen Lagen des Akzeptors wiedergegeben)

Auf die CT-Wechselwirkungen des 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinons mit den Thianthren-Molekülen wird ferner noch im Rahmen von MO-Betrachtungen im nachfolgenden Kapitel 8 eingegangen.

6.2. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren und 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) im Verhältnis 1:2

Für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignete Kristalle des CT-Komplexes (**29**) in Form von schwarzen dünnen Nadeln wurden beim langsamen Eindampfen einer verdünnten Lösung der Komponenten in Chloroform erhalten.

6.2.1. Strukturdaten

Tabelle 13: Kristallstrukturdaten von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren–2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon-Chloroform (1/2/1)(**29**)

Summenformel	(C ₁₆ H ₁₆ S ₆)(C ₈ O ₂ N ₂ Cl ₂) ₂ (CHCl ₃)
Molmasse	974.02 g/mol
Bravais-Gitter	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n (Nr.14, Int.Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 1859.1(8) b = 727.0(5) c = 2988.8(13) β [°] = 102.35(4)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	V = 3946.1(36)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 4
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 1960
Linearer Absorptionskoeffizient	μ = 7.94 mm ⁻¹
Wellenlänge (Cu-K _α -Strahlung) [pm]	λ = 154.18
Messtemperatur [K]	T = 293(2)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	d _{calc} = 1.639
2θ-Bereich [°]	4.67 ≤ 2θ ≤ 76.49
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	8287
Zahl d. signifikanten Reflexe	(F ₀ > 4σ(F ₀)) 5471
Anzahl d. verfeinerten Parameter	494
R-Werte	R ₁ = (für signifikante) 0.0506 R = (für symmetrieunabhängige) 0.0846 wR ₂ = 0.2026
S (Goodness of Fit)	1.141

6.2.2. Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit des CT-Komplexes **29** enthält neben einem 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-Molekül und zwei vollständigen Molekülen des 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinons noch ein Molekül Chloroform. In Abbildung 47 wird die Molekülstruktur zusammen mit dem Nummerierungsschema wiedergegeben (das Chloroformmolekül und das zweite DDQ-Molekül wurde nicht abgebildet; die räumlichen Anordnungen sind der Abbildung 48 zu entnehmen).

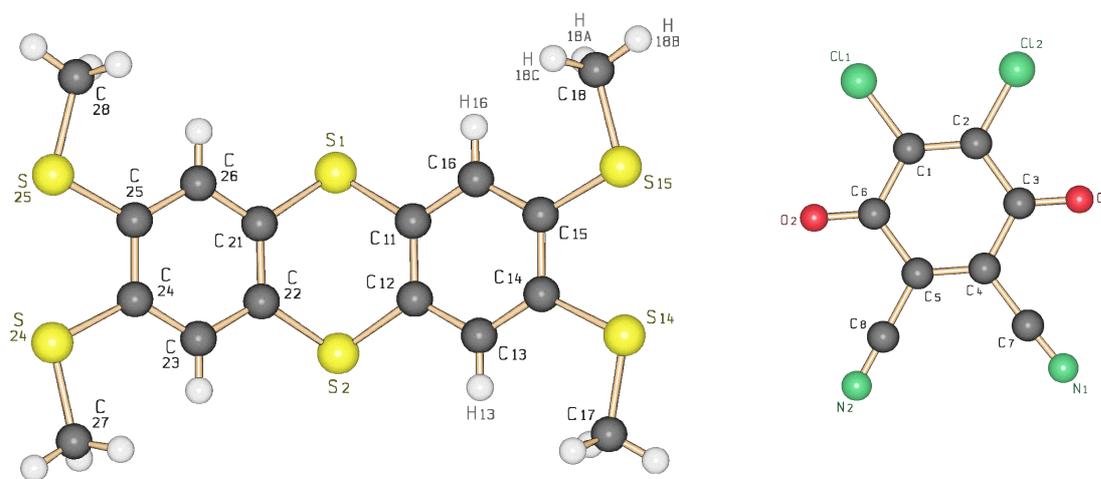


Abb.47: Nummerierungsschema des CT-Komplexes 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-Chloroform (1/2/1) (**29**)

Im vorangegangenen Kapitel wurde auf Veränderungen der Bindungslängen und -winkel innerhalb der Moleküle als Folge der Bildung eines CT-Komplexes hingewiesen. Im vorliegenden Fall sind die Veränderungen beim Donatormolekül jedoch nur geringfügig. Weiterhin erweist sich eine Diskussion der Bindungslängen und -winkel aufgrund der zum Teil erheblichen Standardabweichungen bei Vergleichstrukturen als schwierig, weshalb zum Vergleich nur das freie Tetrakis(methylthio)thianthren herangezogen wird.

Das Thianthren-Molekül als Donorkomponente weist die typischen Strukturmerkmale auf. So ist es an der zentralen S₁-S₂-Achse um 128.0(4)° gefaltet, womit der Winkel nur geringfügig kleiner als im freien Molekül mit 129.7° ist. Beide C-C-Bindungen zwischen den Methylthio-substituenten tragenden Kohlenstoffatomen sind im Gegensatz zum reinen 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren, in dem nur die C₂₄-C₂₅-Bindung eine längere Bindung als die anderen

aromatischen C-C-Bindungen aufweist, im Mittel auf 141.8(4) pm aufgeweitet. Die Planarität der Methylthiogruppen ist bis auf die Bindung S₁₅-C₁₈, die nur geringfügig um 6.9(1)° verdreht ist, streng erfüllt und die übrigen Diederwinkel zeigen Werte von 0.2° über 0.7° und 1.7°. Die S-C-C_{exo}-Winkel betragen im Mittel 123.6(8)°, die dazugehörigen *endo*-Winkel liegen mit im Mittel 116.9(7)° ebenfalls in den typischen Bereichen des freien Thianthren-Moleküls (Tabelle 14). Der mittlere Winkel an den peripheren Schwefelatomen weist mit 103.7(5)° einen ähnlich großen Wert wie im freien Molekül auf. Ebenso sind die S-C_{Aromat}-Bindungslängen mit 176.4(10) pm im Mittel kürzer als die S-C_{Methyl}-Bindungen (Mittelwert 179.9(10)pm).

Die Tabelle 14 stellt die eben diskutierten Unterschiede zwischen dem freien Donor-Molekül und dem CT-Komplex gegenüber.

Tabelle 14: Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] im 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren²² (FM = freies Molekül) und dem CT-Komplex (**29**)

	29	FM		29	FM
C ₁₄ -C ₁₅	142.0(14)	136.(1)	C ₂₃ -C ₂₂ -S ₂	119.5(8)	119.5(1)
C ₂₄ -C ₂₅	141.6(14)	143.0(1)	C ₂₂ -C ₂₁ -S ₁	122.8(7)	120.8(1)
C ₁₄ -S ₁₄	176.7(10)	180.0(1)	C ₁₄ -S ₁₄ -C ₁₇	104.1(5)	104.4(5)
C ₁₅ -S ₁₅	174.5(10)	178.0(1)	C ₁₅ -S ₁₅ -C ₁₈	104.0(5)	105.2(7)
C ₁₇ -S ₁₄	180.0(11)	184.0(1)	C ₁₃ -C ₁₄ -S ₁₄	122.8(8)	121.3(8)
C ₁₈ -S ₁₅	179.4(10)	178.1(1)	S ₁₄ -C ₁₄ -C ₁₅	116.0(7)	117.4(9)
S ₁ -C ₂₁	178.4(9)	180.0(1)	C ₁₄ -C ₁₅ -S ₁₅	118.4(9)	117.6(9)
S ₁ -C ₁₁	176.2(10)	177.0(1)	S ₁₅ -C ₁₅ -C ₁₆	123.5(8)	122.0(10)
S ₂ -C ₂₂	174.7(10)	179.0(1)	C ₂₃ -C ₂₄ -S ₂₄	123.7(8)	121.0(10)
S ₂ -C ₁₂	176.9(11)	179.0(1)	S ₂₄ -C ₂₄ -C ₂₅	116.6(7)	116.0(10)
C ₁₆ -C ₁₁ -S ₁	118.0(8)	119.4(1)	C ₂₄ -C ₂₅ -S ₂₅	116.6(7)	117.9(9)
C ₁₂ -C ₁₁ -S ₁	121.6(7)	120.8(1)	S ₂₅ -C ₂₅ -C ₂₆	124.5(8)	125.3(9)
C ₁₃ -C ₁₂ -S ₂	118.6(9)	119.8(1)	C ₁₁ -S ₁ -C ₂₁	100.2(5)	99.6(5)
C ₁₁ -C ₁₂ -S ₂	121.2(8)	120.0(1)	C ₁₂ -S ₂ -C ₂₂	101.2(5)	98.8(5)
C ₂₂ -C ₂₁ -S ₁	120.1(7)	120.1(1)	C ₂₄ -S ₂₄ -C ₂₇	104.4(5)	103.7(6)
C ₂₆ -C ₂₁ -S ₁	117.2(8)	120.8(1)	C ₂₅ -S ₂₅ -C ₂₈	102.6(5)	104.3(6)

Im Gegensatz zum Donatormolekül kann man im DDQ-Molekül eine Änderung der Bindungswinkel und -abstände erkennen, die auf einen neuen Ladungszustand hinweisen. Um die Werte besser deuten zu können, wurde das DDQ in dem CT-Komplex mit den Messdaten des neutralen⁸⁴ bzw. eines einfach negativ geladenen DDQ-Moleküls verglichen. Als Modell

für das 2,3-Dichlor-5,6-di-cyan-*p*-benzochinon-Anion wurde das Tetraethylammoniumsalz des Radikalanions⁸⁵ gewählt und dessen Bindungslängen und Bindungswinkel in der folgenden Tabelle 15 dem ungeladenen sowie dem in CT-Komplex enthaltenen Molekül gegenübergestellt.

Tabelle 15: Charakteristische Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] im DDQ bei unterschiedlichen Ladungszuständen und einigen Vergleichsverbindungen (die Winkel werden in Mittelwerten wiedergegeben)

	29 (Mittelw.)	DDQ ⁰	NEt ₄ ⁺ DDQ ⁻¹	PH·DDQ ⁸⁵	BiarS·DDQ ⁸⁰
C ₁ -Cl ₁	169.2(10)	169.5(3)	171.4(3)	171.5	169.1(3)
C ₂ -Cl ₂	169.4(11)	169.8(3)	171.7(3)	170.7	170.0(2)
C ₁ -C ₂	134.4(14)	133.9(4)	136.3(4)	135.0	135.4(4)
C ₁ -C ₆	149.8(14)	148.1(4)	147.1(4)	148.4	147.8(4)
C ₂ -C ₃	149.9(15)	148.3(4)	145.5(4)	149.9	135.4(4)
C ₃ -O ₁	121.7(12)	120.6(3)	124.4(4)	120.6	122.1(4)
C ₃ -C ₄	149.4(8)	149.1(4)	145.1(4)	150.2	147.2(4)
C ₄ -C ₇	144.1(14)	144.2(4)	142.5(5)	146.0	143.8(4)
C ₇ -N ₁	114.0(13)	113.3(4)	113.5(4)	112.7	113.2(4)
C ₄ -C ₅	135.7(13)	134.3(4)	138.6(4)	133.4	135.8(4)
C ₅ -C ₈	145.3(14)	142.9(4)	143.5(5)	143.9	142.8(4)
C ₈ -N ₂	110.6(13)	113.5(4)	114.4(4)	114.4	113.4(4)
C ₅ -C ₆	149.8(12)	150.2(4)	143.7(4)	149.9	147.6(4)
C ₆ -O ₂	120.2(12)	119.9(3)	124.8(4)	122.2	121.5(3)
Cl-C = C	122.8(8)	122.8(2)	121.8(2)	122.6	122.3(2)
Cl-C-C	115.6(8)	115.5(2)	115.7(2)	115.7	116.1(2)
C _(Cl) = C _(Cl) -C	122.8(9)	121.7(2)	122.6(3)	121.7	121.7(2)
O = C-C _(CN)	120.7(10)	119.8(2)	122.6(3)	120.9	120.7(2)
O = C-C _(Cl)	122.0(10)	123.3(2)	122.6(3)	122.8	122.5(2)
C-C _(O) -C	116.9(9)	117.0(2)	114.9(3)	116.4	116.7(2)
N-C-C	178.1(13)	178.5(3)	178.7(4)	178.0	179.3(2)
C _(CN) -C-C	120.7(9)	115.9(2)	116.8(3)	116.0	116.4(2)
C _(CN) -C = C	121.4(10)	122.8(2)	120.7(3)	122.2	122.0(2)
C _(O) -C _(CN) = C _(CN)	120.0(9)	121.3(2)	122.6(3)	121.9	121.6(2)

In dem vorliegenden CT-Komplex **29** zeigt das DDQ-Molekül tendenziell eine Veränderung -ähnlich der des Radikalanions- in Form einer Aufweitung der Doppelbindungen bei C₁-C₂ mit 134.4(14) pm und bei C₄-C₅ mit 135.7(13) pm, die gleichzeitig von einer Kontraktion der Einfachbindungen (Mittelwert 149.8(12) pm) begleitet wird (Tabelle 15). Die mittleren Bindungswinkel liegen für den Charge-Transfer-Komplex 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ (1/2) (**29**) zwischen denen des neutralen und des negativ geladenen Akzeptormoleküls. Eine Ausnahme bildet der mittlere Bindungswinkel C_(CN)-C-C, der mit 120.7° deutlich

über dem des neutralen DDQs ($115.9(2)^\circ$) und dem des Radikalanions ($116.8(3)^\circ$) liegt. Ebenfalls kann eine deutliche Verkürzung der Bindung C_8-N_2 mit $110.6(13)$ pm gefunden werden, die weder mit dem ungeladenen ($113.5(4)$ pm) noch mit dem geladenen DDQ ($114.4(4)$ pm) in Einklang gebracht werden kann.

Für die *endo*-cyclischen Winkel an den chinoiden Kohlenstoffatomen werden im Mittel $122.0(9)$ pm gefunden, während der Winkel am Sauerstoff tragenden C-Atom nur $116.9(9)^\circ$ pm beträgt. Der Grund hierfür liegt in einer Deformation des aromatischen Sechsrings, bei dem die Carbonylkohlenstoffatome leicht aus der Ringebene herausragen, weswegen die Carbonylbindung auch um 3.7° bzw. 4.0° verdreht ist. Die Sauerstoffatome sind weiterhin zu den Cyanogruppen hin ausgerichtet; letztere wiederum zu den Sauerstoffen hin. Auch die Halogenatome zeigen eine Ausrichtung auf die Chalkogenatome hin (Tabelle 15). Diese Verzerrung -auch als „shallow twist-boat conformation“ bekannt- wird ebenfalls im neutralen DDQ-Molekül gefunden⁸⁴ und ist damit unabhängig von der Einbindung in den Komplex, sodass eine Beeinflussung der Molekülstruktur des 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren als nicht messbar und der des DDQs als sehr gering angesehen werden muß.

6.2.3. Kristallstruktur

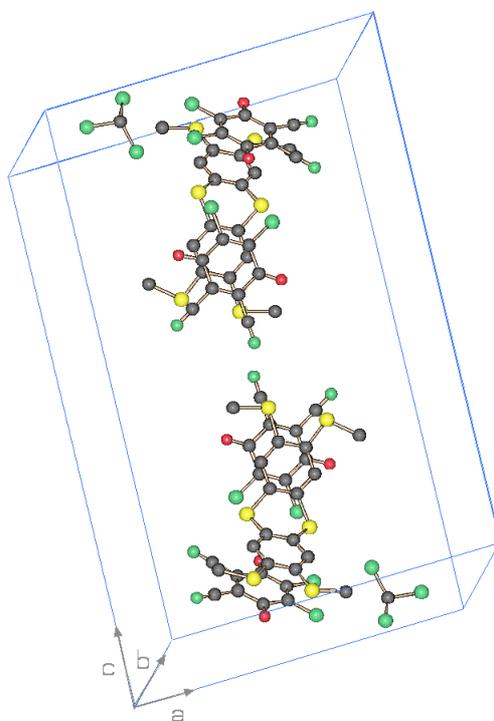


Abb. 48: Elementarzelle des CT-Komplexes 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ (1/2) (**29**).

In der Abbildung 48 ist die Elementarzelle des 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-CT-Komplexes (**29**) wiedergegeben, aus der die Positionen der Akzeptormoleküle als auch die der zwei Lösungsmittelmoleküle Chloroform gut erkennbar sind.

Die DDQ-Moleküle sind dabei mit einem Abstand von 349.2(5) pm bzw. 361.3(8) pm parallel zu den aromatischen Ringen des Thianthrens angeordnet und nehmen im Hinblick auf die Substituenten zwei unterschiedliche Orientierungen ein. So zeigen die Sauerstoffatome des am dichtesten zum Thianthren liegenden Akzeptormoleküls von der Längsachse des Donormoleküls weg, während sie bei größerem Abstand zu ihr hin ausgerichtet sind (Abbildung 49).

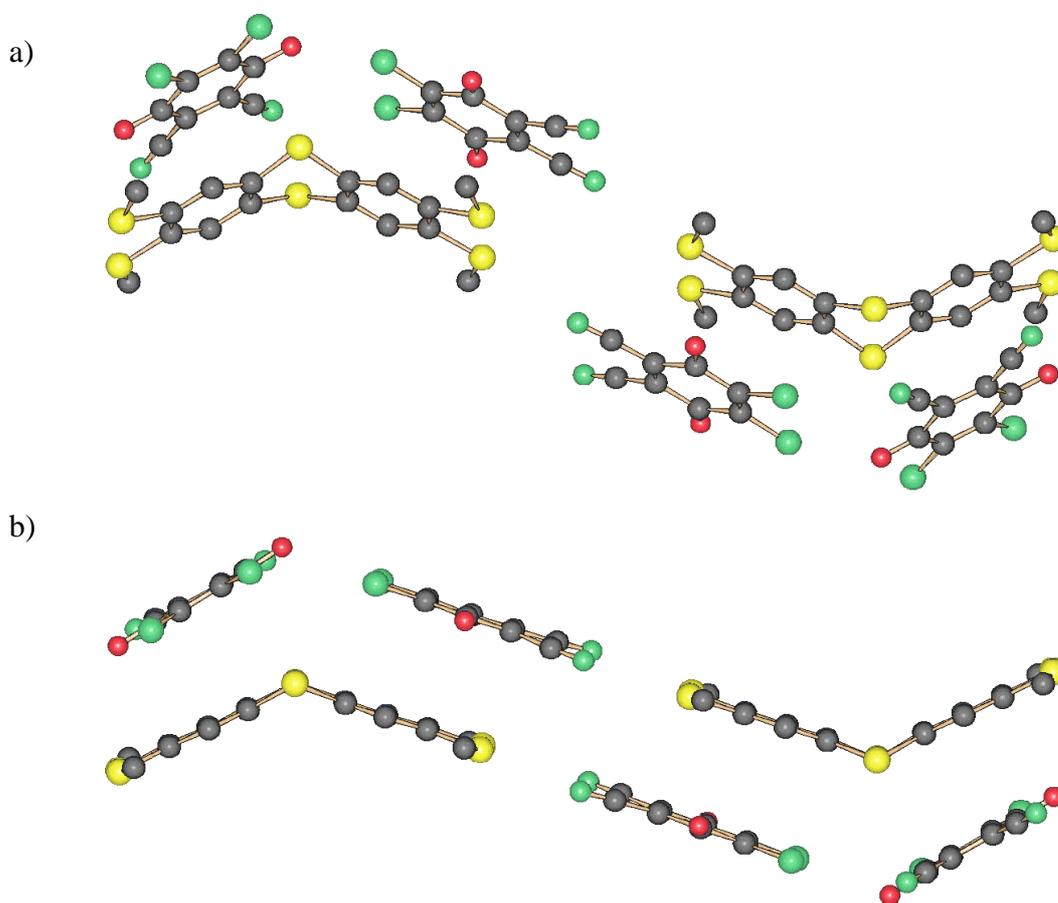


Abb. 49: Ausrichtung der DDQ-Moleküle zu den Arylringen des 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthrens und Orientierung der Sauerstoffatome im Hinblick auf die Längsachse des Donormoleküls in **29**. a) Drehung um 20° um die c-Achse mit Blickrichtung auf die b-Achse b) Seitenansicht mit Blick in b-Richtung. (Lösungsmittelmoleküle wurden der Übersicht halber weggelassen)

Dabei kommt es durch die Ausrichtung der Sauerstoffatome senkrecht zur Längsachse zu einer starken Annäherung des Sauerstoffs (Abbildung 50) an die Wassertoffatome der Methylthiosubstituenten (Mittelwert 258.3(8) pm), die auf mögliche Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen hinweisen können⁸³.

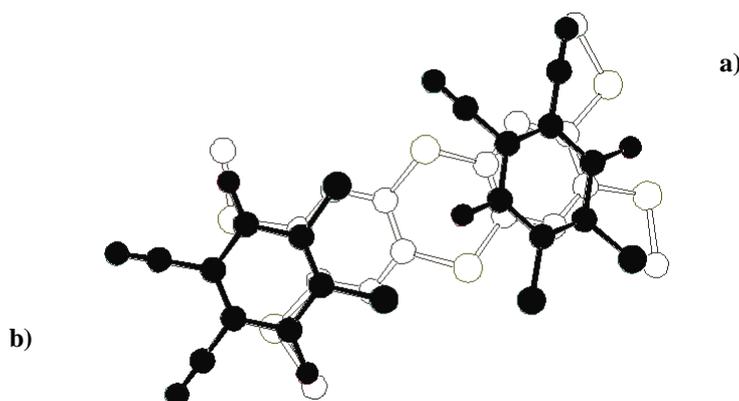


Abb. 50: Unterschiedliche Ausrichtung der Sauerstoffatome der DDQ-Moleküle zur Längsachse des 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthrens in **29**: a) parallel b) senkrecht zur Längsachse.

Weiterhin kommen in dieser Anordnung die Halogenatome mit den zentralen Schwefelatomen zur Deckung. Hierbei betragen die Abstände Cl_1-S_1 359.5(5) pm und Cl_2-S_2 369.7(5) pm, und liegen somit etwas oberhalb der Summe der van-der Waals-Radien (355 pm). Das gesamte Molekül ist dabei so angeordnet, dass seine C_1-C_2 -Bindung direkt oberhalb der Bindung zwischen den Methylthiosubstituenten tragenden C-Atome liegt.

Das zweite DDQ-Molekül ist dazu im Gegensatz über dem Phenylring angeordnet, steht allerdings „auf Lücke“ mit ihm. Ferner nähert sich ein Stickstoffatom bis auf 267 pm dem Wasserstoffatom H_{27A} und unterschreitet damit den van-der-Waals-Radius um 3 pm. Der Abstand zwischen dem Halogenatom und einem Wasserstoffatom der Methylthiogruppe beziffert sich auf 307 pm.

Bei Betrachtung mehrerer Elementarzellen (Abbildung 51) in einer perspektivischen Projektion auf die *ac*-Ebene zeigt sich auch hier eine Stapelbildung. In den einzelnen Stapeln alternieren die 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-Moleküle mit den DDQ-Molekülen, wobei jeweils zwei Akzeptormoleküle zwischen zwei Donormolekülen zum liegen kommen.

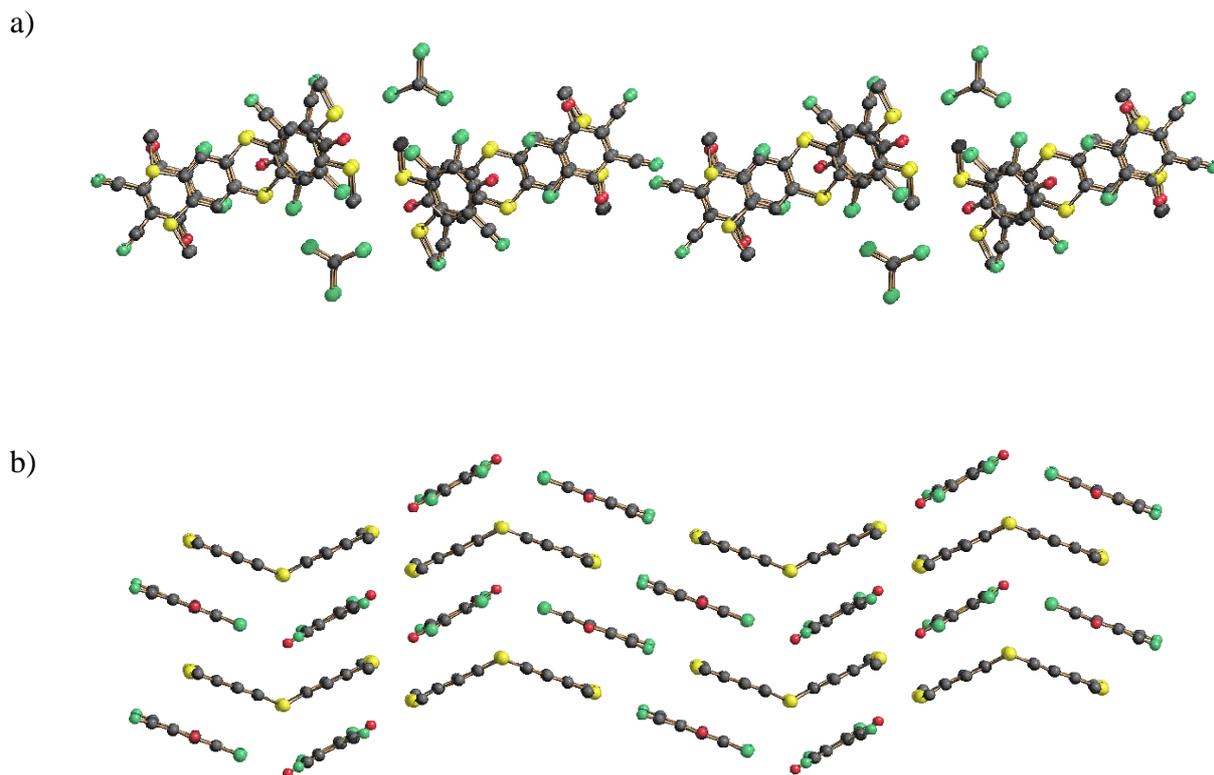


Abb. 51: In c-Richtung verdoppelte Elementarzelle des CT-Komplexes 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ (1/2). Um die Lage der Lösungsmittelmoleküle besser zu dokumentieren wurde jeweils die Hälfte der benachbarten Zelle mit abgebildet. a) Aufsicht auf die Stapel. b) Seitenansicht der Stapel (die Chloroform-Moleküle wurde der Übersichtlichkeit halber nicht wiedergegeben).

Bei Betrachtung der Abbildung 51a fällt einem sofort die gleichmäßige Einlagerung der Solvensmoleküle auf. Die Ursache für die bevorzugte Einlagerung der Chloroform-Moleküle am jeweiligen Ende einer Elementarzelle (Abbildung 48) liegt an dem starken Einfluß der Chlor-Chalkogen-Kontakte. So beträgt hier der mittlere Abstand 327.0(5) pm dem der van-der Waals-Kontakt von 355 pm gegenübersteht.

6.3. CT-Komplex aus 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und 2-Dicyanmethylenindan-1,3-dion im Verhältnis 1:1

Die Umsetzung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren mit dem Akzeptor 2-Dicyanmethylenindan-1,3-dion (DCID) führt zu einem schwarzen kristallinen Charge-Transfer-Komplex mit einem stöchiometrischen 1:1-Verhältnis von Donor und Akzeptor. Für die Röntgenstruktur geeignete Einkristalle wurden wiederum aus einer Lösung der beiden Komplexkomponenten in Chloroform erhalten.

6.3.1. Strukturdaten

Tabelle 16: Kristallstrukturdaten von **30**

Summenformel	$(C_{16}H_{16}S_2O_4)_2(C_{12}H_4O_2N_2)_2$
Molmasse	1088.68 g/mol
Bravais-Gitter	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr.2, Int.Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 1076.45(9) b = 1507.0(2) c = 1680.9(4) β [°] = 97.579(8)
Zellvolumen [10^6pm^3]	V = 2499.4(7)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 2
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 1116
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 2.34 \text{mm}^{-1}$
Wellenlänge (Cu-K α -Strahlung) [pm]	$\lambda = 154.18$
Messtemperatur [K]	T = 293(2)
Berechnete Dichte [g/cm^3]	$d_{\text{calc}} = 1.439$
2θ -Bereich [°]	$2.84 \leq 2\theta \leq 76.39$
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	10492
Zahl d. signifikanten Reflexe	($ F_0 > 4\sigma(F_0)$) 8653
Anzahl d. verfeinerten Parameter	726
R-Werte	$R_1 =$ (für signifikante) 0.0441 $R =$ (für symmetrieunabhängige) 0.0557 $wR_2 = 0.1391$
S (Goodness of Fit)	1.059

6.3.2. Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit des CT-Komplexes besteht aus jeweils zwei Donor- sowie zwei Akzeptormolekülen. Abbildung 52 zeigt die Molekülstruktur der Komponenten und das Nummerierungsschema der Verbindung **30**.

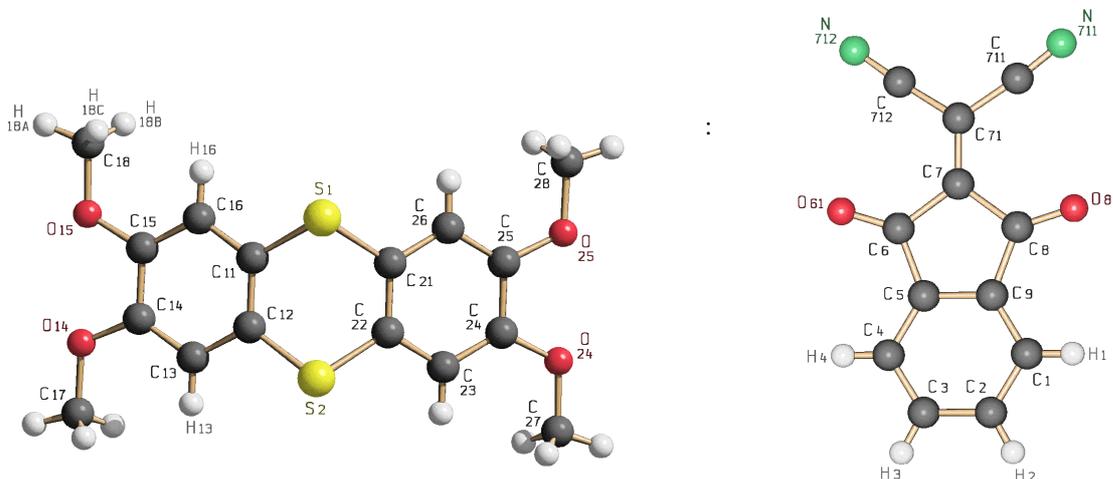


Abb.52: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von je einem Donator- und Akzeptormolekül in **30**

Das komplexierte 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren ist ebenso wie das freie Thianthren⁶⁰ entlang der S...S-Achse gefaltet und zeigt innerhalb der Messgenauigkeit keine Auffälligkeit, die auf einen neuen Oxidationszustand hinweisen könnte. Desweiteren bilden die zwei Arylringe mit den zentralen Schwefelatomen des 1,4-Dithiinringes eine Ebene. Der Faltungswinkel liegt mit einem mittleren Wert von 128.2(3)° unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit im Bereich der Faltungswinkel anderer Ringsysteme mit 1,4-Dithiineinheiten, ist jedoch im Vergleich zum freien Thianthren um 3° weniger stark geknickt. Die Faltungswinkel einiger Thianthrenderivate sind zum Vergleich in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Faltungswinkel [°] im 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren²³, dem CT-Komplex **30** sowie einiger Thianthrenderivate

Verbindung	Faltungswinkel [°]
Thianthren ⁸⁷	128.3
2,3,7,8-Tetramethoxythianthren ⁶⁰	127.0, 132.2, 133.8
2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-5-oxid ⁸⁸	124.1(2)
2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren ²²	129.7
2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren ⁵⁶	134
1,3,5,7-Tetramethoxydithieno[3,4-b;3',4'-e][1,4]dithiin ⁸⁹	127.1
30	128.1(3), 128.4(3)

Wie schon mehrfach betont, ist die weitgehend koplanare Anordnung der Methoxygruppen charakteristisch für Verbindungen mit methoxysubstituierten Arylringen^{60,66,90-93} (Abbildung 53). Ebenso stimmen die mittleren Bindungslängen O-C_{Aromat} mit 136.9(2) pm und die O-C_{Methyl}-Längen mit durchschnittlich 142.3(3) pm sowie der C-O-C-Bindungswinkel (Mittelwert 117.4(2)°) des im CT-Komplex gebundenen 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren im Rahmen der Messgenauigkeiten mit den Werten der entsprechenden freien Verbindung überein.

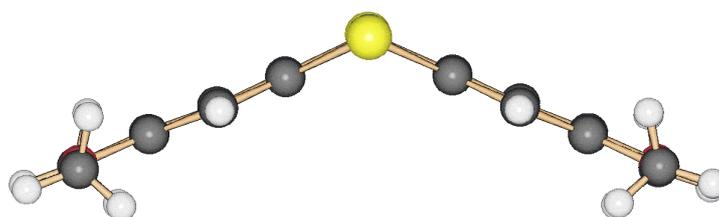


Abb. 53: Seitenansicht vom 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren im CT-Komplex **30** zur Veranschaulichung der Koplanarität der Methoxysubstituenten

Aufgrund der sterischen Abstoßung zwischen den Wasserstoffatomen der Methoxygruppierung und den Phenylringen ist der mittlere O-C-C_{exo}-Winkel mit 125.2(2)° ebenso wie beim freien Molekül (im Mittel 125.1(5)°) aufgeweitet. Diese Aufweitung geht mit einer Verkleinerung des O-C-C_{endo}-Winkels (im Mittel 115.1(2)°) einher. Eine detaillierte Gegenüberstellung der mittleren Messdaten des 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren im freien als auch im komplexierten Zustand wird in der Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Vergleich der mittleren Bindungslängen [pm] und –abstände [pm] des komplexierten (**30**) und freien 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (FM)

	30	FM ⁶⁰ [*]
S-C _{Aromat}	176.6(2)	177.6
C _{Aromat} -O	136.9(2)	136.9
C _{Methyl} -O	142.3(3)	142.5
C _{Aromat} -C _{Aromat}	138.9(3)	139.7
C ₄ -C ₅ *	141.1(3)	141.0
C-S-C	101.0(9)	100.2
C-O-C	117.4(2)	117.6
C-C-S	120.1(7)	120.1
C-C-O _{exo}	125.1(5)	125.2
C-C-O _{endo}	115.1(2)	115.2

* Mittelwerte

Gleiches gilt auch für die C-S-C- und S-C-C-Winkel (Mittelwert $101.0(9)^\circ$ bzw. $120.1(7)^\circ$) im zentralen Dithiinring, da diese normalerweise direkt von dem Faltungswinkel des Moleküls beeinflusst werden. So werden diese Winkel als Folge einer zunehmenden Einebnung des Thianthrederivates aufgeweitet, während in der gefalteten Einheit die natürlichen Bindungswinkel eingenommen werden können. Nimmt man an, dass sich der ideale S-C-C-Winkel von 120° ändert, so muss auch zwangsläufig der C-S-C-Winkel eine Veränderung erfahren. Ist letzterer kleiner als 120° , so muss der S-C-C-Winkel dementsprechend größer als der Idealwert von 120° werden. Dieser Zusammenhang wurde bereits für das freie 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und seine Oxidationsprodukte festgestellt⁹⁴.

Bei einer erfolgreichen Reduktion des DCID-Moleküls kommt es zu einer gleichzeitigen Isomerisierung des Akzeptormoleküls¹⁵, so dass beim vorliegenden CT-Komplex **30** nur eine geringe partielle Ladungsübertragungen vorliegen kann, die sich aber an der tiefen Farbe der Verbindung zu erkennen gibt.

Die mittlere C-C-Bindungslänge von $138.5(4)$ pm des aromatischen Ringsystems zeigt keine nennenswerte Unterschiede zu denen im Benzol⁸². Lediglich die Winkel $C_2-C_1-C_9$ und $C_3-C_4-C_5$ sind mit $117.3(3)^\circ$ bzw. $117.5(3)^\circ$ deutlich spitzer als die übrigen dazugehörigen Bindungswinkel (Mittelwert $121.2(3)^\circ$). Diese Unterschiede lassen sich mit einer Dehnung des Benzolringes in Richtung der C_1C_4 -Achse erklären, die sich in den vergleichsweise geringfügig verkleinerten sowie in den entsprechend vergrößerten Winkeln äußern.

Die gefundenen mittleren Bindungslängen C_9-C_8 ($147.1(3)$ pm) und C_5-C_6 ($146.8(3)$ pm) sind entsprechend einer Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen kleiner als die normale CC-Einfachbindung zwischen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen (154 pm) und liegen im üblichen Bereich.

Der mittlere C_7-C-O -Bindungswinkel beträgt $126.8(3)^\circ$, wobei der $C_{\text{Aromat}}-C-O$ -Winkel um 1.5° größer als der dazugehörige Gegenwinkel ausfällt, wodurch die Sauerstoffatome zu den Cyanogruppierungen hin ausgerichtet sind. Die beiden Chalgokenatome unterscheiden sich ebenfalls durch ihre unterschiedliche Lage in Bezug auf die $C_7-C_{71}-C_{711}-C_{712}$ -Ebene. So liegt der Sauerstoff O_{81} im Mittel $2.9(4)^\circ$ oberhalb und O_{61} mit einem Mittelwert von $4.4(4)^\circ$ unterhalb der definierten Ebene.

Die Tabelle 19 gibt noch einmal die Bindungsabstände und -winkel im komplexierten und im freien DCID-Molekül wieder.

Tabelle 19: Bindungslängen [pm] und –winkel [°] des komplexierten (**30**) und des freien 2-Dicyanomethylen-indan-1,3-dion (FM)

	30	FM ¹⁵		30	FM ¹⁵
C ₁ -C ₂	139.4(4), 138.3(4)	138.1(4)	C ₂ -C ₃ -C ₄	121.7(3), 120.8(3)	121.5(3)
C ₁ -C ₉	138.9(3), 139.0(3)	138.9(3)	C ₂ -C ₁ -C ₉	117.6(3), 117.3(3)	117.5(3)
C ₂ -C ₃	137.5(5), 138.4(5)	139.2(4)	C ₃ -C ₄ -C ₅	117.5(3), 118.4(3)	117.5(3)
C ₃ -C ₄	137.1(4), 137.3(4)	137.8(4)	C ₄ -C ₅ -C ₆	128.3(2), 128.4(2)	128.8(3)
C ₄ -C ₅	139.7(3), 139.1(3)	139.0(3)	C ₄ -C ₅ -C ₉	121.2(2), 120.8(2)	121.0(3)
C ₅ -C ₉	139.1(3), 139.0(3)	139.8(3)	C ₅ -C ₆ -C ₇	105.8(2), 105.4(2)	106.1(2)
C ₅ -C ₆	146.6(3), 147.0(3)	148.3(3)	C ₅ -C ₆ -O ₆₁	127.5(2), 128.1(2)	128.6(2)
C ₆ -O ₆₁	121.5(3), 121.0(3)	121.4(3)	C ₅ -C ₉ -C ₈	110.4(2), 110.3(2)	110.4(2)
C ₆ -C ₇	150.2(3), 150.3(3)	150.3(4)	C ₆ -C ₇ -C ₇₁	126.1(2), 125.8(2)	126.3(2)
C ₇ -C ₇₁	134.0(3), 134.3(3)	134.1(3)	C ₆ -C ₇ -C ₈	107.4(2), 107.7(2)	107.5(2)
C ₇₁ -C ₇₁₁	143.9(3), 143.7(3)	143.8(3)	C ₆ -C ₅ -C ₉	110.5(2), 110.8(2)	110.2(2)
C ₇₁ -C ₇₁₂	143.8(3), 143.4(3)	143.7(3)	C ₇ -C ₈ -C ₉	105.7(2), 105.8(2)	105.8(2)
C ₇₁₁ -N ₇₁₁	113.7(3), 113.5(3)	113.9(3)	C ₇ -C ₈ -O ₈₁	126.0(2), 126.2(2)	125.9(2)
C ₇₁₂ -N ₇₁₂	113.9(3), 113.2(3)	113.3(3)	C ₇ -C ₆ -O ₆₁	126.7(2), 126.5(2)	125.3(2)
C ₇ -C ₈	150.0(3), 149.8(3)	150.0(4)	C ₇ -C ₇₁ -C ₇₁₁	123.5(2), 123.6(2)	122.8(3)
C ₈ -C ₉	147.2(3), 147.0(3)	147.8(3)	C ₇ -C ₇₁ -C ₇₁₂	122.2(2), 123.3(2)	121.9(3)
C ₈ -O ₈₁	120.8(3), 121.5(3)	120.8(3)	C ₇₁ -C ₇ -C ₈	126.4(2), 126.5(2)	126.3(2)
C ₁ -C ₂ -C ₃	121.6(3), 121.7(3)	121.4(3)	C ₇₁₁ -C ₇₁ -C ₇₁₂	114.3(2), 113.1(2)	115.3(2)
C ₁ -C ₉ -C ₅	120.7(3), 120.7(2)	121.1(3)	C ₇₁ -C ₇₁₁ -N ₇₁₁	174.5(3), 173.7(3)	177.1(2)
C ₁ -C ₉ -C ₈	128.8(2), 128.9(2)	128.6(3)	C ₇₁ -C ₇₁₂ -N ₇₁₂	176.9(3), 174.0(2)	178.1(2)

Erstaunlicherweise weisen die C-C-N-Winkel nicht die erwarteten 180° auf, sondern nur einen Mittelwert von 174.9(3)°, so dass die C-N-Bindungen leicht aufeinander zuzeigen. Diese Deformierung kann auf Packungseffekte im Kristallverband oder auf eine starke intramolekulare Wechselwirkung zwischen den besetzten p-Orbitalen des Sauerstoffatoms und dem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom der Cyanogruppe zurückzuführen sein. Der mittlere Abstand zwischen diesen beiden Atomen beträgt 289.6(3) pm und weist damit einen deutlich geringeren Wert als die Summe der van-der-Waalsradien (322 pm) auf.

Betrachtet man das potentielle Akzeptor-Molekül von der Seite, so kann man erkennen, dass die Ebene des Phenylrings um 2.7° von der Ebene des Fünfringes abgeknickt ist (Abbildung 54 a).



Abb. 54: Ansichten des DCID-Moleküls. a) Seitenansicht b) Vorderansicht.

6.3.3. Kristallstruktur

Die Elementarzelle von **30** beinhaltet je vier 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren- und 2-Dicyanmethylen-indan-1,3-dion-Moleküle (Abbildung 55).

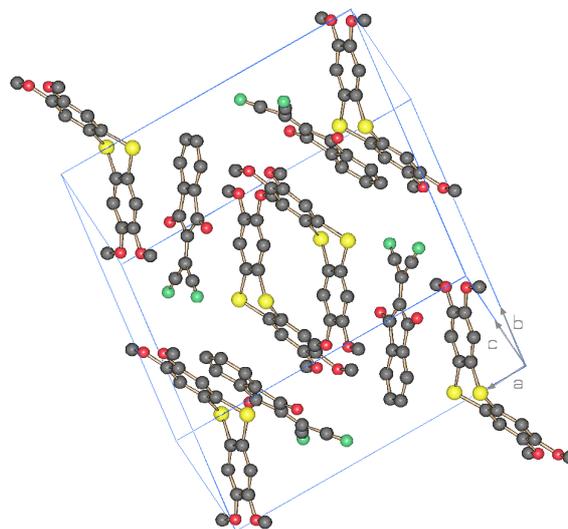


Abb. 55: Elementarzelle von **30**

Innerhalb des Kristalls existieren zwei räumliche Lagen der Thianthren-derivate, so dass die Öffnungswinkel der Moleküle entgegengesetzt zueinander ausgerichtet sind (Abbildung 56). Der Abstand zwischen den beiden Phenylringen beträgt dabei 336.9(3) pm und liegt somit knapp unter der Summe der van-der-Waals-Radien.

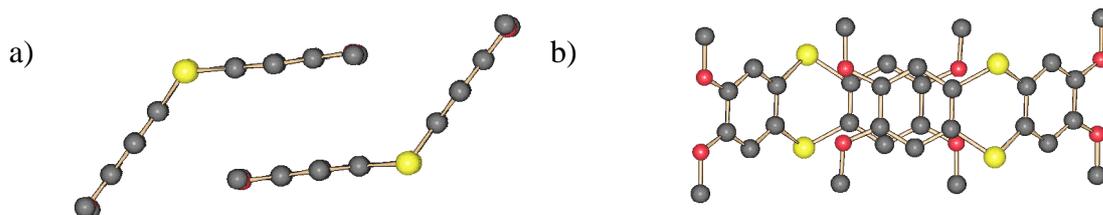


Abb. 56: Relative Lage der 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrenmoleküle zueinander. a) Seitenansicht. b) Aufsicht.

Diese „Zweier-Blocks“ werden von vier DCID-Moleküle eingerahmt und somit von den anderen „Zweier-Blöcken“ abgegrenzt. Die DCID-Moleküle richten sich jeweils parallel zu den Phenylringen des 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrens aus (Abbildung 57). Auf diese Weise wird eine Schichtstruktur aufgebaut.

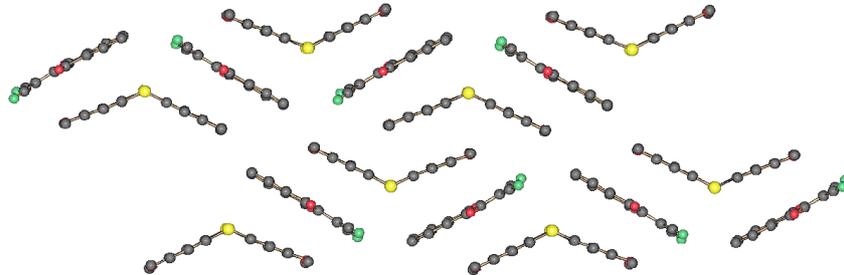


Abb. 57: Umgebung zweier ineinander verschachtelter 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrenmoleküle im CT-Komplex **30**

Parallel zu der in Abb. 57 dargestellten Fläche verläuft eine identisch aufgebaute Schicht, allerdings sind sie beide gegeneinander verschoben (Abbildung 58, 59).

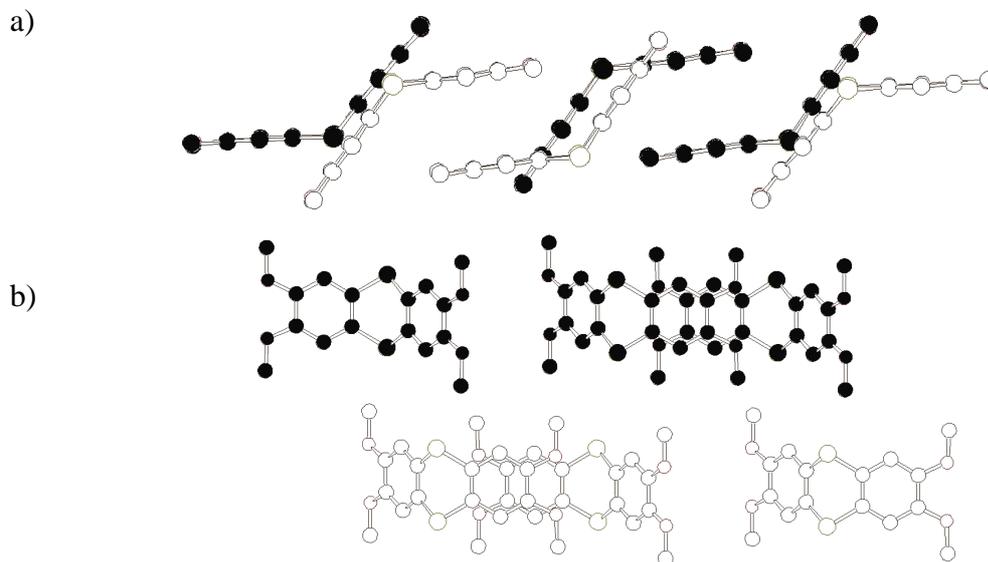


Abb. 58: Relative Lage zweier parallel verlaufender Molekülschichten zueinander. a) Seitenansicht. b) Aufsicht. (schwarz: hintere Schicht, weiß: vordere Schicht; zur besseren Übersicht wurden die DCID-Moleküle nicht mit abgebildet)

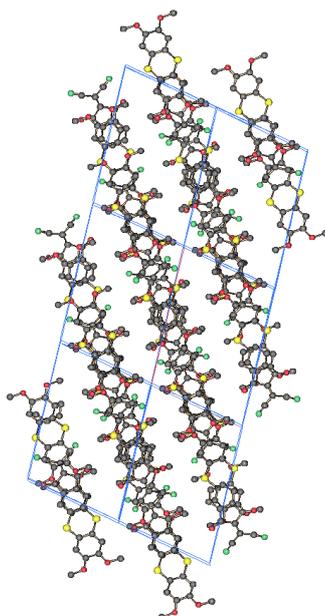


Abb. 59: Schichtstruktur innerhalb des Kristallverbandes von **30**

Wie man aus der Abbildung 57 entnehmen kann, existieren zwei verschiedene Orientierungen der zu den Phenylringen des 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren parallel ausgerichteten Moleküle des 2-Dicyanmethylen-indan-1,3-dion. So sind die Cyanogruppierungen einmal in Richtung der zentralen Schwefelatome ausgerichtet, zum anderen zeigen sie auf die Methoxysubstituenten (Abbildung 60). Beide Anordnungen haben eines gemeinsam: der größte Abstand mit 351.6(3) pm (Distanz N₇₁₁-S₂) sowie 355.9(3) pm (Distanz C₃-S₁) zum aromatischen Ring des Thianthrens wird immer in der Nähe der Schwefelatome gemessen. In Richtung zu den Ringsubstituenten nähern sich die Akzeptormoleküle dann wieder bis auf 316.8(3) pm (Abstand O₁₄-C₉) bzw. 316.7(3) pm (O₂₅-C₇₁), wobei der van-der-Waals-Kontaktabstand von 322 pm deutlich unterschritten wird.

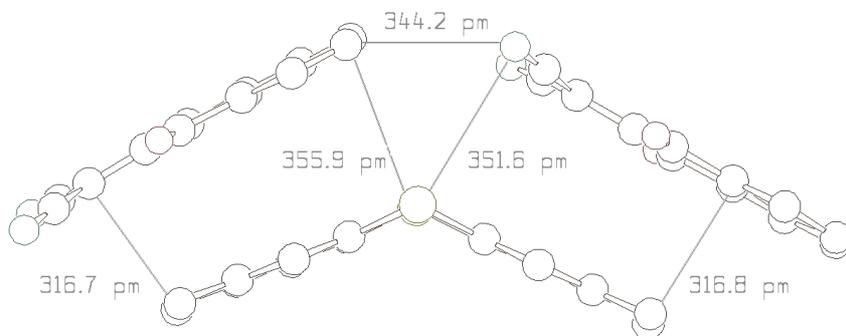


Abb. 60: Abstände der DCID-Moleküle zum 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und untereinander.

Um die Lage der DCID-Moleküle zu den Phenylringen noch besser zu veranschaulichen, wird in der nachfolgenden Abbildung 61 noch einmal obige Darstellung in der Aufsicht wiedergegeben.

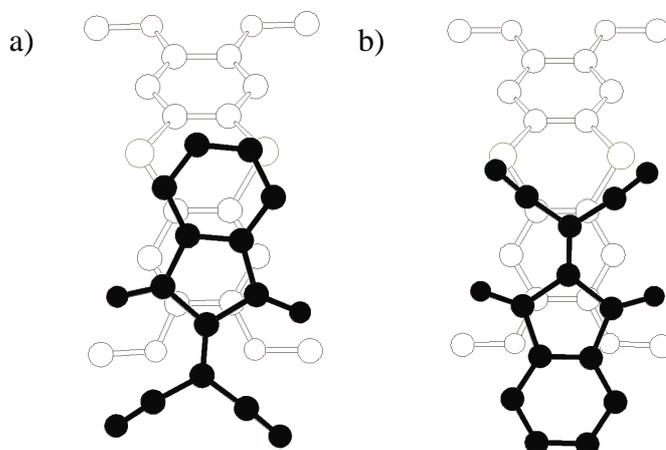


Abb. 61: Relative Lage der DCID-Moleküle zu den Phenylringen des 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrens

Beide DCID-Moleküle sind entlang der Längsachse des Tetramethoxythianthrens ausgerichtet, wobei das Molekül, dessen Cyanogruppierungen sich in Richtung der Methoxysubstituenten ausrichten, leicht gegen die Achse verdehnt ist. Dabei kommt es zu einer Annäherung eines Stickstoffatoms an die Methylprotonen der Methoxygruppe mit 258.4(2) pm. Dieser Abstand liegt 16.6 pm unterhalb der gemeinsamen van-der-Waals-Radien, so dass man hier eine Wechselwirkung zwischen beiden Atomen postulieren kann⁸³, mit der man die leichte Verdrehung von der Längsachse weg erklären kann.

7. Strukturbestimmung der Radikalkationen

7.1. 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid

Für die röntgenstrukturanalytische Untersuchung geeignete Kristalle des 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid (**31**) in Form von blauviolett dünnen Nadeln wurden beim langsamen Eindampfen einer verdünnten Lösung des Thiaselenins und Iod in Chloroform erhalten.

7.1.1. Strukturdaten

Tabelle 20: Kristallstrukturdaten von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid (**31**)

Summenformel	(C ₁₆ H ₁₆ O ₄ SSe)(I ₃) ₂
Molmasse	764.01 g/mol
Bravais-Gitter	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr.2, Int. Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 778.11(2) b = 1136.47(2) c = 1219.49(2) β [°] = 96.83(10)
Zellvolumen [10 ⁶ pm ³]	V = 1041.66(4)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 2
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 706
Linearer Absorptionskoeffizient	μ = 6.37 mm ⁻¹
Wellenlänge (Cu-K _α -Strahlung) [pm]	λ = 154.18
Messtemperatur [K]	T = 173(2)
Berechnete Dichte [g/cm ³]	d _{calc} = 2.436
2θ-Bereich [°]	1.69 ≤ 2θ ≤ 27.50
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	4676
Zahl d. signifikanten Reflexe	(F ₀ > 4σ(F ₀)) 4190
Anzahl d. verfeinerten Parameter	234
R-Werte	R ₁ = (für signifikante) 0.0434 R = (für symmetrieunabhängige) 0.0488 wR ₂ = 0.111
S (Goodness of Fit)	1.182

7.1.2. Molekülstruktur

Die vorliegende asymmetrische Einheit des Komplexes **31** ist aus einem 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenium-Ion und zwei halben Triiodid-Molekülen zusammengesetzt. Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema der Verbindung ist in Abbildung 62 dargestellt.

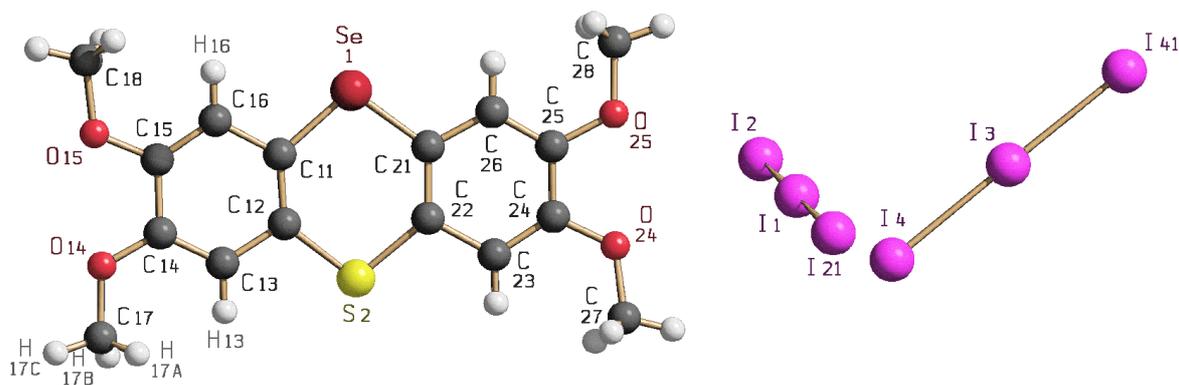


Abb. 62: Nummerierungsschema von $[\text{Vn}_2\text{SSe}]\text{I}_3$

Aufgrund des unsymmetrischen Aufbaus des Radikalkations war ein Fehlordnungsproblem zu lösen. Da die Bindungsradien von Selen und Schwefel nur um ca. 10% auseinanderliegen, gibt es für ein 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin-Molekül auf jedem Gitterplatz zwei Anordnungen, die sich in der Lage der Arylringe kaum unterscheiden, bei denen aber die Schweratomlagen entweder von Schwefel oder von Selen besetzt werden können. Dadurch konvergieren die alternativen Schwefel- bzw. Selenlagen zu identischen Chalkogenlagen, so dass man nur mittlere Kohlenstoff/Chalkogenabstände erhält, wodurch diese Bindungslängen im einzelnen nicht diskutiert werden können. Zur Berechnung der Struktur wurde sowohl auf alternative als auch auf nicht zentrosymmetrische Raumgruppen geprüft. Als Grundlage für die Diskussion wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe benutzt.

Wie schon beim 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-Ion⁸⁸ ist das vorliegende Radikalkation mit einem Faltungswinkel von $169.7(2)^\circ$ nahezu planar. Weiterhin sind die Ebenen der Phenylringe lediglich um 0.6° gegeneinander verdrillt.

Die Bindungswinkel und –abstände sind mit denen im Selenanthrenium-Ion vergleichbar. Dazu gehört unter anderem die mit der Einebnung des Moleküls einhergehende Aufweitung des C-S/Se-C-Winkels von mittleren 98.8(4)° im Vn₂SSe auf 101.7(3)°. Auch der S/Se-C-C_{endo}-Winkel wird, wie erwartet, von 121.3(6)° (Mittelwert) auf 128.6(4)° vergrößert.

Die Methoxygruppen zeigen die üblichen Differenzen in den C_{Aromat}-O- und C_{Methyl}-O-Abständen⁹⁵, die im Mittel 135.7(7) pm und 143.7(7) pm betragen. Dies kann wieder als Wechselwirkung eines *p*-Orbitals am Sauerstoff mit dem π -System des Phenylringes gedeutet werden. Die Wechselwirkung der Sauerstoffatome untereinander und der Methoxysubstituenten mit den Phenylwasserstoffprotonen führen auch in dieser Verbindung zu der Tendenz eines im Verhältnis zum O-C-C_{endo}-Winkel (Mittelwert 114.9(5)°) größeren O-C-C_{exo}-Winkels (Mittelwert 125.1(5)°). Die Methoxygruppierungen sind geringfügig aus der Ebene herausgedreht, wobei für alle etwa die gleiche Abweichung erkennbar ist. Diese geht von 1.2° über 1.3° und 3.5° bis zu maximal 7.8°.

Die Bindungsabstände und –winkel von **31** sind in Tabelle 21 im Vergleich zu Tetramethoxyselelanthren und dem gemischten 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaselenin sowie einigen vergleichbaren CT-Komplexen aufgeführt.

Tabelle 21: Mittlere Bindungslängen [pm] und –winkel [°] von **31** und Vergleichsverbindungen (Vn₂S₂ = **8**, Vn₂Se₂ = **12**)

	31	[Vn ₂ Se ₂][I ₃] ⁸⁸	[Vn ₂ S ₂][I ₃] ⁹⁰	Vn ₂ Se ₂ /TCNQ (1/1) ³⁸	Vn ₂ SSe ⁹⁵
C-E	186.2(6)	187.6(7)	172.8(5)	191.4(7)	185.5(9)
C _{Aromat} -O	135.7(7)	134.6(8)	134.2(6)	136.1(10)	137.0(1)
C _{Methyl} -O	143.7(7)	143.1(10)	143.8(7)	142.0(11)	146.0(1)
C _{j1} -C _{j2}	139.6(8)	140.2(10)	140.5(7)	137.4(10)	140.0(1)
C _{j1} -C _{j6}	141.1(8)	140.3(9)	140.2(7)	139.8(11)	137.1(1)
C _{j5} -C _{j6}	138.1(8)	137.1(11)	137.3(7)	137.2(11)	139.0(1)
C _{j4} -C _{j5}	142.2(8)	141.9(10)	142.9(8)	141.5(11)	142.0(1)
φ [°]	169.7(2)	170.6(3)	172.2(5)	136.5(5)	130.0
C-E-C	101.7(3)	106.0(3)	107.0(3)	100.3(3)	98.8(4)
E-C-C _{endo}	128.6(4)	126.6(3)	126.2(4)	122.2(5)	121.3(6)
E-C-C _{exo}	111.4(4)	113.7(5)	113.9(4)	118.0(5)	118.8(6)
O-C-C _{endo}	114.9(5)	114.7(7)	114.7(5)	115.4(6)	114.9(9)
O-C-C _{exo}	125.1(5)	125.5(7)	125.3(5)	125.1(7)	125.5(10)
C-O-C	117.4(5)	117.8(6)	117.9(4)	118.1(8)	116.8(1)
C _{j6} -C _{j1} -C _{j2}	119.7(5)	119.5(6)	120.0(5)	118.8(7)	119.4(8)
C _{j5} -C _{j6} -C _{j1}	120.3(5)	120.6(7)	120.0(5)	121.1(7)	121.6(9)
C _{j4} -C _{j5} -C _{j6}	120.0(5)	119.7(6)	120.1(5)	119.3(7)	117.0(10)

7.1.3. Kristallstruktur

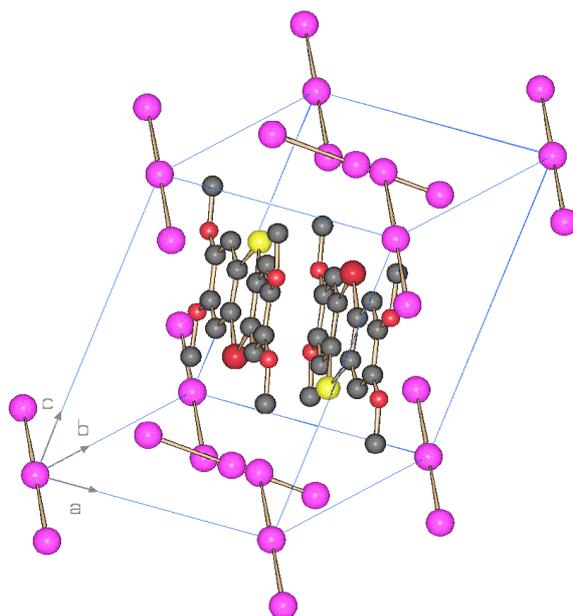


Abb. 63: Elementarzelle von 31

Das 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid kristallisiert in einer Kolumnarstruktur koplanar gestapelter Kationen (Abbildung 63), deren Stapelachse parallel zur der Diagonalen zwischen der a- und b-Achse verläuft. Innerhalb eines Stapels sind die Radikalkation-Moleküle nicht äquidistant, sondern bilden vielmehr Dimere mit einem intermolekularen $S \cdots Se$ -Kontakt von nur 316.1 pm. Diese Distanz ist wesentlich kleiner als der intramolekulare $S \cdots Se$ -Abstand von 373.1 pm oder die Summe der van-der-Waals-Radien (370 pm).

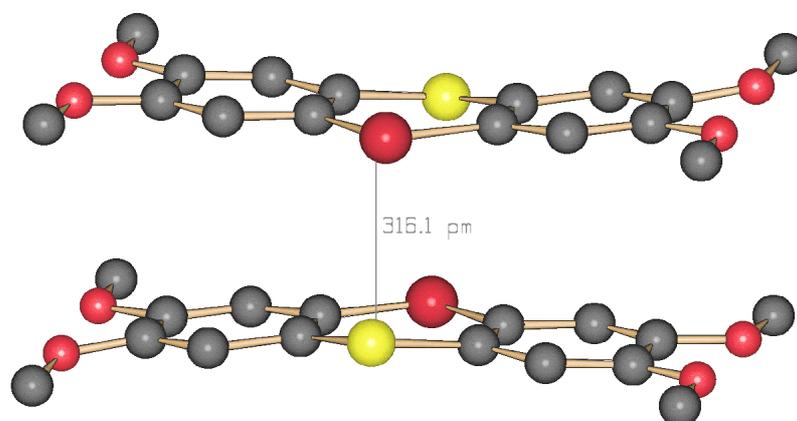


Abb. 64: Dimeres des 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaselenin-Radikalkations

Aus Abbildung 64 sowie Abbildung 65 ist die leichte Faltung der Moleküle sichtbar. Möglicherweise ist dies auf den dichten intermolekularen Chalkogen-Kontakt zurückzuführen, der eine starke Annäherung der aromatischen Systeme nach sich zieht, der sich die Phenylringe zu entziehen versuchen. Die Bildung solcher Molekülanordnungen ist unter anderem auch vom Arsan-thren⁹⁶ bekannt.

Im Kristallverband sind die 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-Ionen so zwischen die Triiodid-Schichten eingelagert, dass ihre Molekülebenen beinahe senkrecht zu ihnen stehen. Dadurch kommt es zu einer stufenförmigen Anordnung der Stapel aus den Dimer-einheiten (Abbildung 65). Der Abstand zwischen den benachbarten Radikalkation-Dimeren beträgt im Mittel 360 pm und liegt somit noch im Bereich der van-der-Waals-Kontakte von 380 pm.

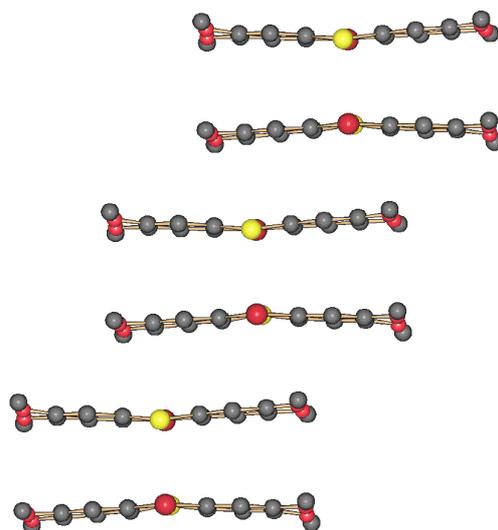


Abb. 65: Stapelung der $[(Vn_2SSe)_2]^{2+}$ -Kationen von **31**

Die Triiodid-Anionen sind in den Ecken der Elementarzelle und im Zentrum der Fläche zwischen der b- und der c-Koordinate angeordnet. Sie sind ferner aus der Ebene herausgedreht, so dass eine wellenförmige Schicht entsteht, die stark an die Ausrichtung der einzelnen Moleküle im elementaren Iodgitter⁹⁷ erinnern. Die Anionen liegen jeweils auf einem Inversionszentrum und besitzen deshalb ideale $D_{\infty h}$ -Symmetrie. Die intermolekularen Abstände der einzelnen Schichten betragen 1219.5 pm (van-der-Waals-Abstand 430 pm). Innerhalb einer Triiodid-Schicht beträgt der geringste Abstand I_2-I_4 423.9 pm und der größte Abstand zwischen I_1-I_4 435.8 pm, womit schwache intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Triiodid-Ionen innerhalb einer Schicht postuliert werden können. Die intramolekularen I-I-Ab-

stände liegen mit 293.7(5) pm (Mittelwert) in einem Bereich, der auch in den schwefel- (292.4 pm)³⁷ und selen-homologen (293.1 pm)⁸⁸ Verbindungen gefunden wird.

Die Triiodid-Schichten trennen innerhalb des Kristalls die aus den Radikalkationen gebildeten Kolumnarstrukturen in der Weise, dass sie immer zwischen den Längsseiten der Aromaten des 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaselenin eingelagert sind (Abbildung 66).

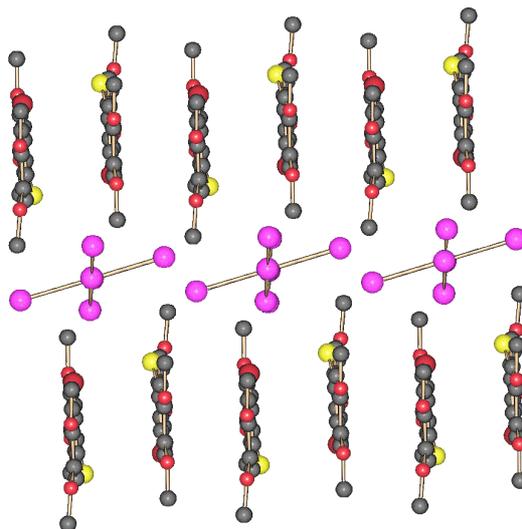


Abb. 66: Einbettung der Triiodid-Schichten zwischen den Radikalkationen-Stapeln

Zwischen den Iodid-Schichten und den Kationenstapeln existieren lediglich schwache Wasserstoffbrückenbindungen. Diese H-I-Brücken werden unter anderem zwischen I₂ und H₁₃ mit 310.5(5) sowie zwischen I₄ und H₂₆ mit 306.3(2) pm ausgebildet (van-der-Waals-Kontakt 318 pm).

7.2. 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat-Ameisensäure (1/1)

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch langsames Ineinanderdiffundieren der Lösungen von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-5-oxid und Tetrafluoroborsäure in Ameisensäure in einem U-Rohr, dessen Schenkel durch eine G4-Fritte voneinander getrennt waren.

7.2.1. Strukturdaten

Tabelle 22: Kristallstrukturdaten von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat (32)

Summenformel	$(C_{16}H_{16}O_4Se_2)(BF_4)(CH_2O_2)$
Molmasse	562.8 g/mol
Bravais-Gitter	triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr.2, Int. Tab.)
Zellparameter [pm]	a = 727.44(14) b = 1120.7(2) c = 1370.0(3) β [°] = 105.36(15)
Zellvolumen [$10^6 pm^3$]	V = 1002.4(3)
Zahl d. Formeleinheiten in d. Elementarzelle	Z = 2
Zahl d. Elektronen in d. Elementarzelle	F(000) = 554
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 5.27 mm^{-1}$
Wellenlänge (Cu-K α -Strahlung) [pm]	$\lambda = 154.18$
Messtemperatur [K]	T = 173(2)
Berechnete Dichte [g/cm^3]	$d_{calc} = 1.865$
2 θ -Bereich [°]	$3.50 \leq 2\theta \leq 76.38$
Zahl d. symmetrieunabhängigen Reflexe	4204
Zahl d. signifikanten Reflexe	($ F_0 > 4\sigma(F_0)$) 3600
Anzahl d. verfeinerten Parameter	280
R-Werte	$R_1 =$ (für signifikante) 0.0317 $R =$ (für symmetrieunabhängige) 0.0407 $wR_2 = 0.0836$
S (Goodness of Fit)	1.020

7.2.2. Molekülstruktur

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält ein ganzes Tetramethoxyselenanthren-Kation, ein Tetrafluorborat-Anion sowie ein Lösungsmittelmolekül Ameisensäure. Abbildung 67 zeigt die Molekülstrukturen und die Nummerierungsschemata von **32**.

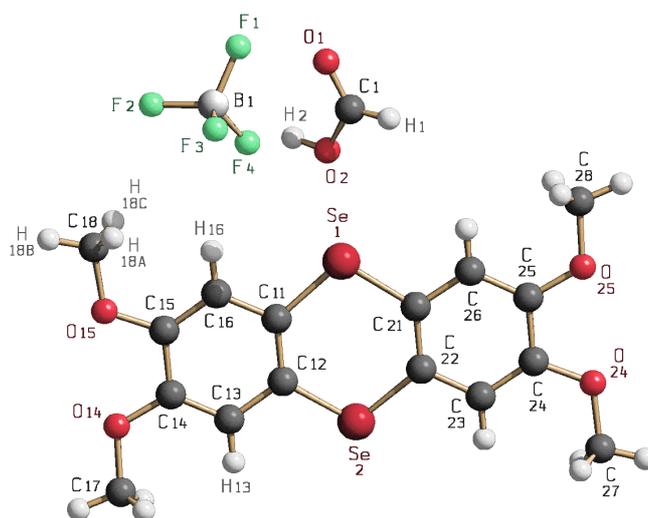


Abb.67: Molekülstruktur und Nummerierungsschema der asymmetrischen Einheit von **32**

Wie man aus der Darstellung in Abbildung 68 erkennen kann, ist das 2,3,7,8-Tetramethoxy-selenanthrenium-Molekül nahezu planar. Die Abweichung von der 180°-Anordnung der drei Ringe beträgt lediglich 9.8(1)°. Die zentralen Chalkogenanthrenatome kommen dabei 1.2° (Se1) bzw. 7.4° (Se2) über der Ebene der Phenylringe zu liegen.

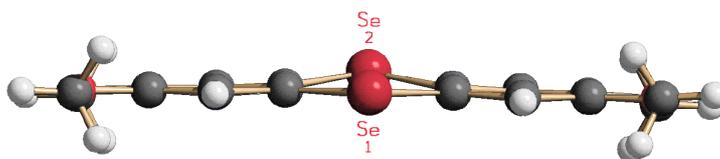


Abb. 68: Seitenansicht des 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-Kations

Die Bindungslängen und –winkel innerhalb der Phenylringe besitzen die üblichen Werte. So weisen die C-C-Abstände im Mittel 139.8(4) pm und die C-C-C-Winkel im Mittel 120.0(3)° auf.

Im zentralen Diseleninring betragen die Bindungslängen C-Se im Mittel 187.3(3) pm und zeigen somit eine Verkürzung gegenüber 192.1(15) pm im neutralen Molekül⁹⁵ auf. Sie ist auf die Ausbildung chinoider Formen zurückzuführen, die beim Radikalkation aufgrund seiner Einebnung möglich werden; sie sind schon beim entsprechenden Thianthreniumkation diskutiert worden⁸⁹. Der C-Se-C-Winkel ist mit 105.1(12)° bzw. 105.8(12)° aufgrund der Einebnung des Moleküls etwas größer als im freien 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren²² (im Mittel 97.1°). Das gleiche gilt für den mittleren Se-C-C_{endo}-Winkel von 126.9(2)° (im Gegensatz zu 122° im neutralen Selenanthren²²).

Die Methoxysubstituenten sind, wie aus Abbildung 68 ersichtlich wird, koplanar zu den Ebenen der Phenylringe angeordnet. Im Kation-Molekül beträgt die größte Abweichung 6.7(4)° (O₂₄-C₂₇) bei einem Mittelwert von 3.6(4)°. Mit der vorliegenden Koplanarität der Methoxygruppen ist eine Aufweitung der Bindungen zwischen den Methoxysubstituenten tragenden Kohlenstoffatomen C₁₄-C₁₅ mit 142.7(4) pm und C₂₄-C₂₅ mit 142.2(4) pm verbunden. Ebenso gilt auch hier O-C-C_{exo} > O-C-C_{endo} (124.9(3)° gegenüber 115.0(2)°; Mittelwerte). Dies ist wiederum auf die schon diskutierten sterischen und elektronischen Wechselwirkungen der Methoxygruppierungen untereinander und mit den Phenylprotonen zurückzuführen. Die mittleren C_{Ar}-O-Bindungslängen sind daher wie erwartet kürzer als die mittleren C_{Methyl}-O-Längen (134.8(4) pm gegenüber 143.7(4) pm).

Die mittleren Bindungslängen und -winkel des 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-Kation sind in Tabelle 23 denen im neutralen Molekül gegenübergestellt.

Tabelle 23: Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] im 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (FM = freies Molekül) und dem Kation in **32**

	32	FM ⁵⁵		32	FM ⁵⁵
C _{j4} -C _{j5}	142.5(4)	138.0(3)	C-C-Se _{exo}	113.2(10)	118.0(2)
C _{j1} -C _{j2}	139.7(4)	135.0(3)	O-C-C _{endo}	115.0(2)	116.0(2)
C _{j1} -C _{j6}	141.0(4)	143.0(3)	O-C-C _{exo}	124.9(3)	123.0(2)
C _{j5} -C _{j6}	137.7(4)	141.0(3)	C-O-C	117.3(2)	119.0(2)
C _{Aromat} -O	134.8(4)	138.0(3)	C-Se-C	105.5(12)	97.1(9)
C _{Methyl} -O	143.7(4)	141.0(3)	C _{j6} -C _{j1} -C _{j2}	119.4(2)	121.0(2)
Se-C	187.3(3)	193.0(2)	C _{j5} -C _{j6} -C _{j1}	120.3(2)	119.0(2)
C-C-Se _{endo}	126.9(2)	122.0(2)	C _{j4} -C _{j5} -C _{j6}	120.0(2)	120.0(2)

7.2.3. Kristallstruktur

Die Elementarzelle von **32** beinhaltet je zwei 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium- und zwei Tetrafluoroborat-Moleküle sowie zwei zusätzliche Solvatmoleküle Ameisensäure (Abbildung 69).

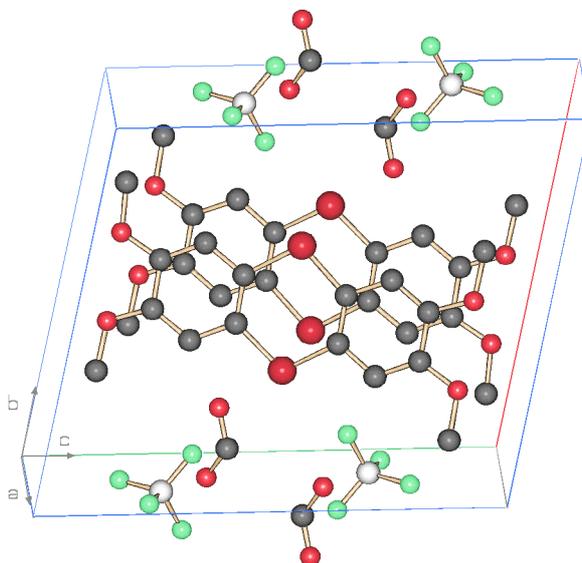


Abb. 69: Elementarzelle von **32**

Wie schon beim 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid kristallisieren die Kationen des 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren ebenfalls in einer Kolumnarstruktur, wobei es wieder zur Ausbildung von Dimeren kommt. Die einzelnen Einheiten dieser Zweiergruppierungen sind wiederum so zueinander angeordnet, dass ein treppenartiger Aufbau entsteht, wie er in Abbildung 70 wiedergegeben wird.

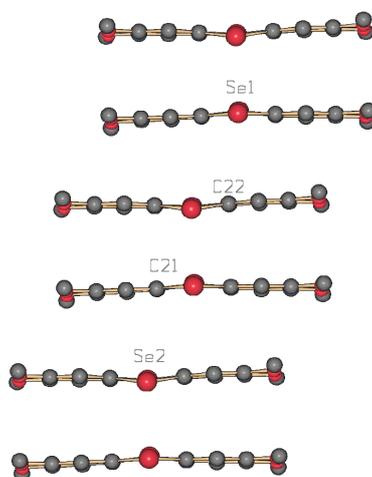


Abb. 70: Stapelung der 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-Kationen von **32**

Im Gegensatz zum 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-Kation sind die Dimere in der Verbindung **32** nicht so stark versetzt gestapelt. So kommen die zentralen Chalkogenatome immer über dem nächstliegenden Kohlenstoffatom zum liegen. Aus der vorangegangenen Abbildung 70 bzw. Abbildung 71 ist ersichtlich, dass jeweils das Se₁- über dem C₂₂-Atom und das Se₂- über dem C₂₁-Atom zur Deckung kommt.

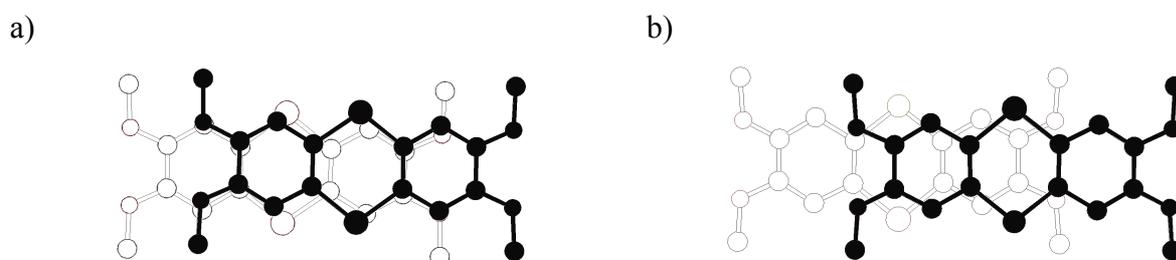


Abb. 71: Aufsicht auf die gegeneinander versetzten Kation-Moleküle zwischen zwei „Treppenstufen“.

a) [Vn₂Se₂]BF₄ . b) [Vn₂SeS]I₃. (Vn₂Se₂ = **12**, Vn₂SSe = **13**)

Innerhalb der Dimer-Bausteine bestehen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Selenatomen, deren Abstand nur 321.4 pm beträgt. Damit ist dieser Kontakt wesentlich kleiner als der intramolekulare Se···Se-Abstand von 372.3 pm. Der Abstand der Phenylebenen beträgt für das Dimer 346.5 pm und ist damit ebenfalls kürzer als der van-der-Waals Abstand (halbe Dicke eines aromatischen Kerns: 185 pm⁹⁸). Die intermolekulare Abstand zwischen den Dimeren beträgt 371.8 pm zwischen den Phenylringen, während die Selenatome vom nächsten Kohlenstoffatom 411.9 pm entfernt liegen (Abbildung 72).

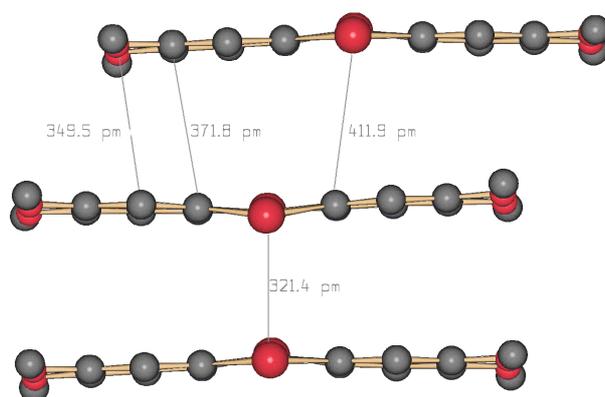


Abb. 72: Inter- und intramolekulare Abstände zwischen den Dimereinheiten von **32**

Der kürzeste Abstand zwischen den Dimerbausteinen wird zwischen den Sauerstoffatomen der Methoxygruppierungen und den Methoxygruppen tragenden Kohlenstoffatomen mit einem Mittelwert von 349.5 pm gemessen.

Zwischen den einzelnen Kolumnarstrukturen sind die Tetrafluorborat-Ionen eingelagert, in deren unmittelbarer Nähe sich auch die Solvatmoleküle befinden (Abbildung 73).

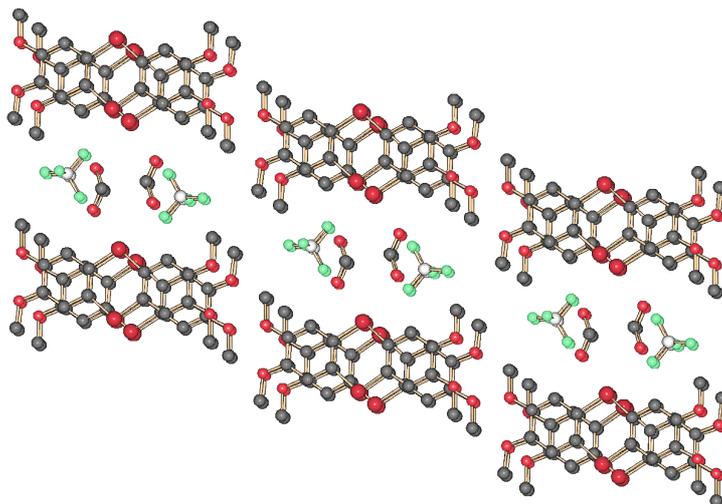


Abb. 73: Einlagerung der Tetrafluorborat-Ionen und Solvatmoleküle zwischen den Kolumnarstrukturen der 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-Ionen

Zwischen dem Anion und dem am nächsten liegenden Solvatmolekül bestehen starke intermolekulare Wechselwirkungen. So beträgt der Abstand F_3-H_2 nur 191.5(2) pm (van-der-Waals-Kontakt 267 pm), so dass in diesem Fall eine klassische Wasserstoffbrückenbindung vorliegt. Desweiteren können ebenfalls Wechselwirkungen zwischen den Fluoratomen und den Selenatomen (F_4-Se_2 mit 315.4(3) pm; van-der-Waals-Kontakt 337 pm) sowie den Methoxyprotonen (F_2-H_{17C} mit 256.3(7) pm; van-der-Waals-Kontakt 267 pm) beobachtet werden. Interessant ist auch die Wechselwirkung zwischen dem Solvatmolekül und den Wasserstoffatomen der Phenylringe des 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-Kations. So wird zwischen dem Sauerstoffatom O_1 und dem Arylwasserstoffatom H_{26} nur eine Distanz von 239.4(3) pm gemessen, die somit 32.6 pm unter der Summe beider van-der-Waals-Radien liegt.

8. Molekülorbital-Betrachtungen zu den Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen in den CT-Komplexen

Um ein tieferes Verständnis für die in CT-Komplexen auftretenden Wechselwirkungen zwischen Donator- und Akzeptormolekülen zu bekommen, ist eine Betrachtung der beteiligten Grenzorbitale sehr hilfreich.

Die Ergebnisse der Molekülorbitalberechnungen sollten den kristallinen Aufbau der diskutierten Komplexe verständlich machen.

Die bei dem Ladungsübergang beteiligten Grenzorbitale gehören in aller Regel zum π -Typ. Bei genügend kleinem Abstand besitzen die senkrecht zur Molekülebene stehenden p_π -Orbitale ideale Voraussetzungen für eine optimale Überlappung der zumeist parallel zueinander angeordneten Bindungspartner des CT-Komplexes. Damit es zu einer Elektronenübertragung vom HOMO (highest occupied molecular orbital) des Elektronendonators auf das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) des Akzeptors kommen kann, müssen zwei wesentliche Grundvoraussetzungen erfüllt sein. So ist für die Stärke der auftretenden Wechselwirkung einerseits eine energetisch ähnliche Lage beider Orbitale von großer Bedeutung (je ähnlicher die energetische Lage beider Orbitale ist, umso stärker sind die vorhandenen Wechselwirkungen ausgeprägt), andererseits ist aber auch die Übereinstimmung ihrer Symmetrie maßgeblich ausschlaggebend. Ist eine dieser beiden Prämissen nicht erfüllt, so ist ein Charge-Transfer zwischen den Orbitalen nicht möglich.

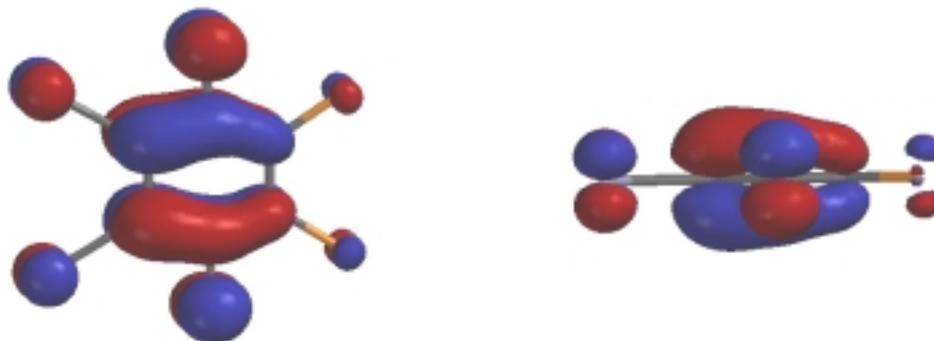
Zur Berechnung der Molekülorbitale wurde das Computerprogramm SPARTAN⁹⁹ verwendet.

Mit diesem Programm wurden die Molekülorbital-Berechnungen für die CT-Komplexe 2,3,7,8-Tetra-kis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1) (**28**), 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-CHCl₃ (1/2/1) (**29**) sowie 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-DCID (1/1) (**30**) sowohl semiempirisch nach der MNDO-Methode^{100,101} als auch zum Vergleich ab-initio nach Hartree-Fock⁹⁹ durchgeführt.

8.1. 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1)

In Abbildung 74 werden das LUMO des 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinons (DDQ) und das HOMO des 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthrens wiedergegeben.

a)



b)

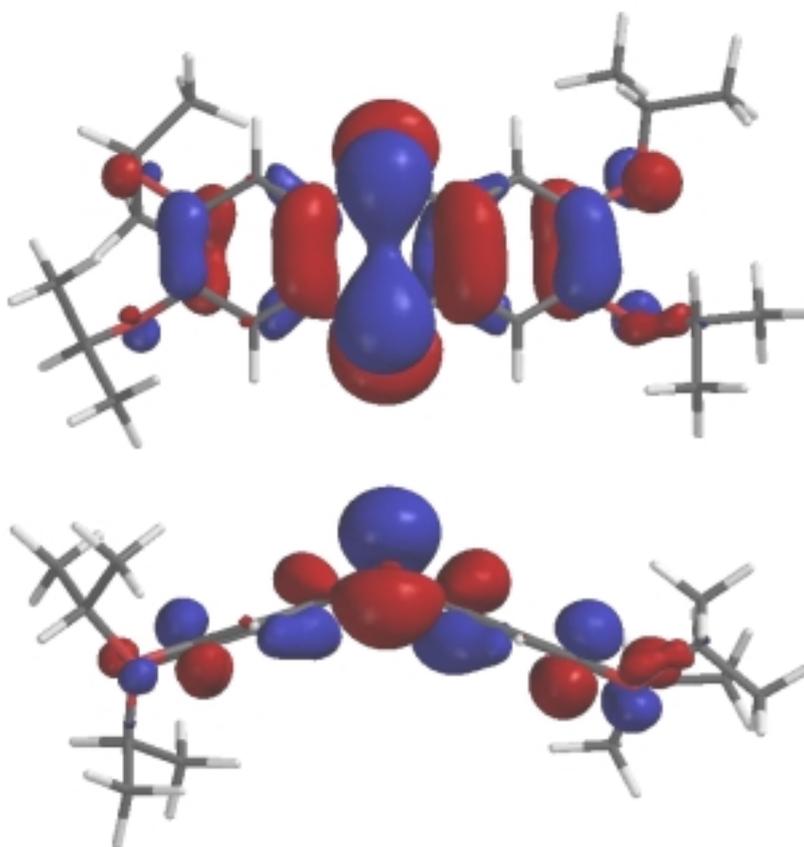


Abb. 74: Grafische Darstellung (in Aufsicht und als Seitenansicht) des LUMO's von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (a) und des HOMO's von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren (b)

Die Moleküle von DDQ und des Thianthrenderivates besitzen jeweils C_{2v} -Symmetrie. Bei ihrer Kombination im Komplex **28** ergibt sich (idealisiert) die niedrigere C_s -Symmetrie. Dabei verläuft die Spiegelebene (σ) senkrecht zu der Molekülebene durch die jeweiligen Bindungen C_1-C_2 sowie C_4-C_5 des Akzeptors bzw. $C_{14}-C_{15}$ und $C_{24}-C_{25}$ des Donators.

Bezogen auf die vorliegende Spiegelebene ist das LUMO des Akzeptors ein anti-symmetrisches, das HOMO des Donators ein symmetrisches Molekülorbital.

Daraus folgt, dass das HOMO des Donators nicht die erforderliche Symmetrie für die Überlappung mit dem LUMO des DDQ aufweist. Geeignet ist vielmehr erst das energetisch tieferliegende „HOMO -2“ des Akzeptors (Abbildung 75).

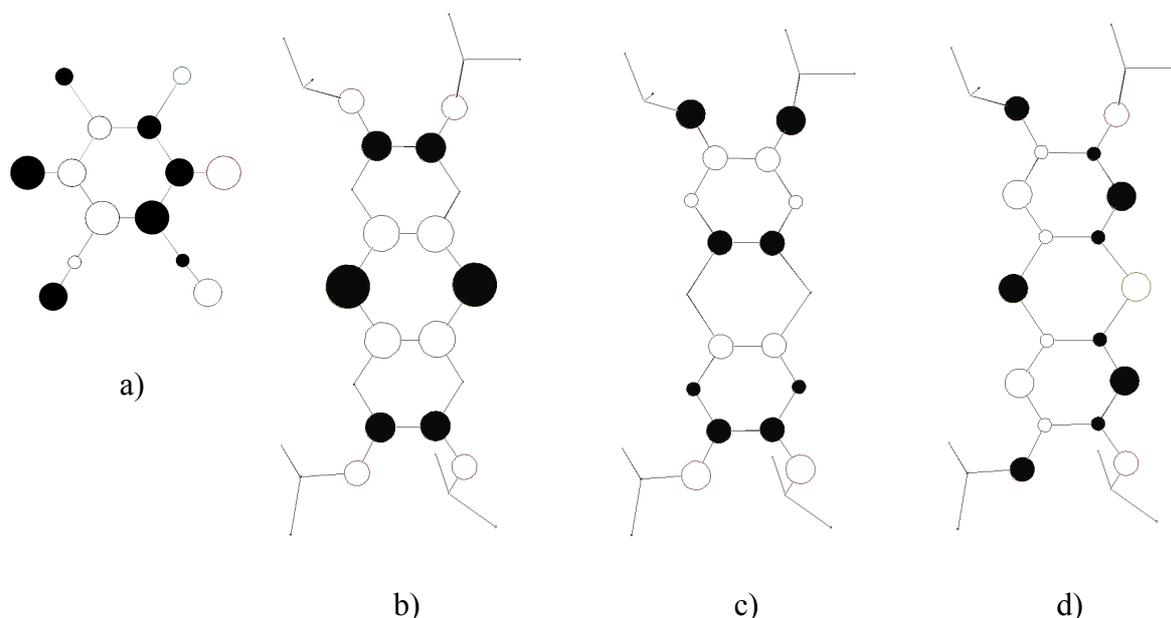


Abb. 75: Schematische Darstellung der Grenzorbitale in **28**. a) LUMO von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon b) HOMO von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren c) „HOMO -1“ von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren d) „HOMO -2“ von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren

Die tatsächliche Anordnung der Donor- und Akzeptorpaare im Kristallverband von **28** erfolgt offensichtlich so, dass die Überlappung des LUMO's von DDQ mit dem „HOMO -2“ von 2,3,7,8-Tetra(2-propoxy)thianthren optimiert ist (Abbildung 76).

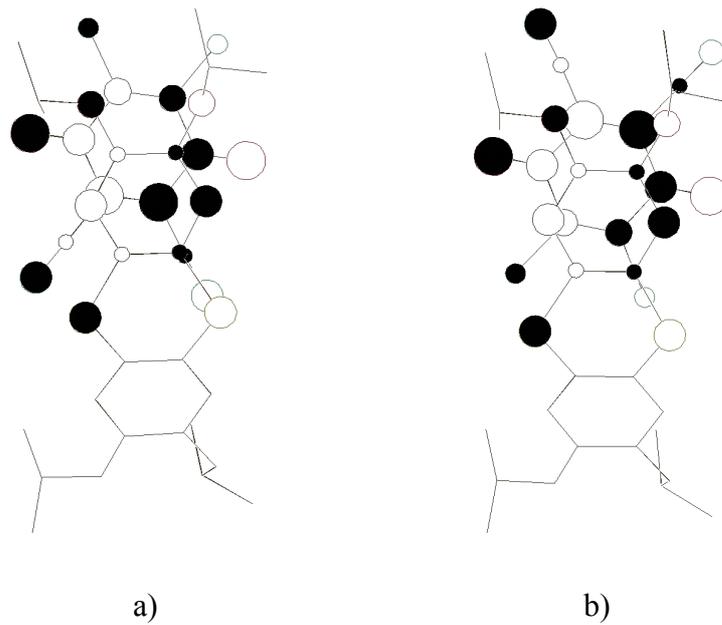


Abb. 76: Überlappung der Molekülorbitale im Kristall von **28**. Jeweilige Projektion der oberen Thianthrenmolekülhälfte auf das DDQ-Molekül unter Berücksichtigung der Fehlordnung des DDQ-Moleküls.

8.2. 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-CHCl₃ (1/2/1)

In Abbildung 77 und 78 sind die HOMO's des Donormoleküls, die Anordnungen von Donor und Akzeptor im Kristall und die resultierenden Überlappungen der Grenzorbitale wiedergegeben.

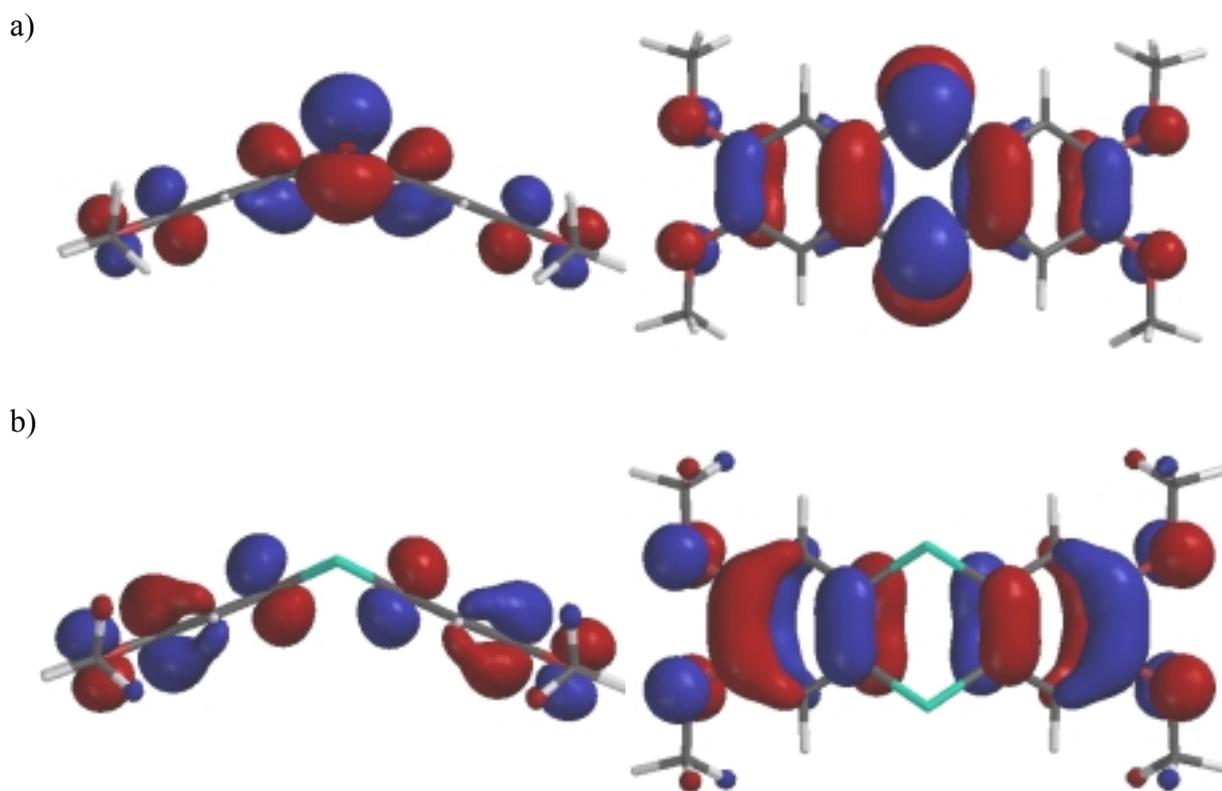


Abb. 77: Grafische Darstellung der mit dem Programm SPARTAN⁹⁹ errechneten Molekülorbitale von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren. a) HOMO b) „HOMO-1“

Eine Vergleich der HOMO's mit dem in Abbildung 77a) dargestellten LUMO des DDQ zeigt die möglichen Wechselwirkungen zwischen beiden auf: nicht nur die reine Grenzorbitalwechselwirkung von HOMO und LUMO, sondern auch eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen dem LUMO und dem „HOMO-1“ muss in Betracht gezogen werden. Auch hier wird die röntgenografisch ermittelte Struktur des Komplexes **29** durch die optimale Überlappung der Donor- und Akzeptororbitale bestimmt (siehe Kapitel 6.2.2., Seite 49).

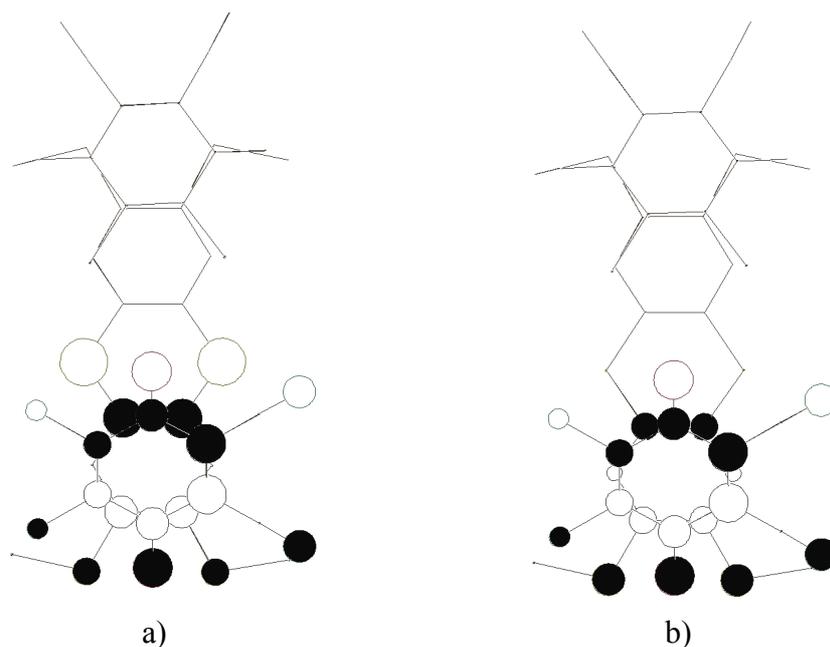


Abb. 78: Überlappung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren und DDQ im Kristall. a) HOMO-LUMO
b) „HOMO -1“-LUMO

8.3. 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrenthianthren-DCID (1/1)

Ähnlich wie beim Tetrakis(methylthio)thianthren ist auch beim Tetramthoxythianthren die Energiedifferenz zwischen dem „HOMO“ und dem „HOMO -1“ sehr gering, so dass sich wiederum zwei mögliche Wechselwirkungen ergeben.

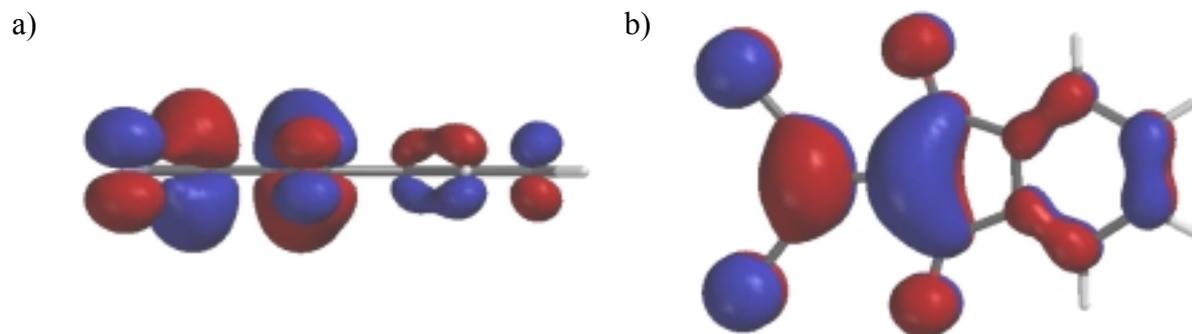


Abb. 79: Molekülorbitale von DCID. a) Seitenansicht des LUMO. b) Aufsicht des LUMO.

Im Komplex **30** findet man zwei Lagen für DCID in Bezug auf das Donatormolekül. Beide Lagen sind wieder derart, dass die Wechselwirkungen zwischen dem LUMO des DCID und

dem HOMO wie auch dem „HOMO -1“ des Donators ein Optimum erreichen, wobei den Wechselwirkungen mit dem letzteren ein höherer Stellenwert zuzuordnen ist. (Abb. 80 d).

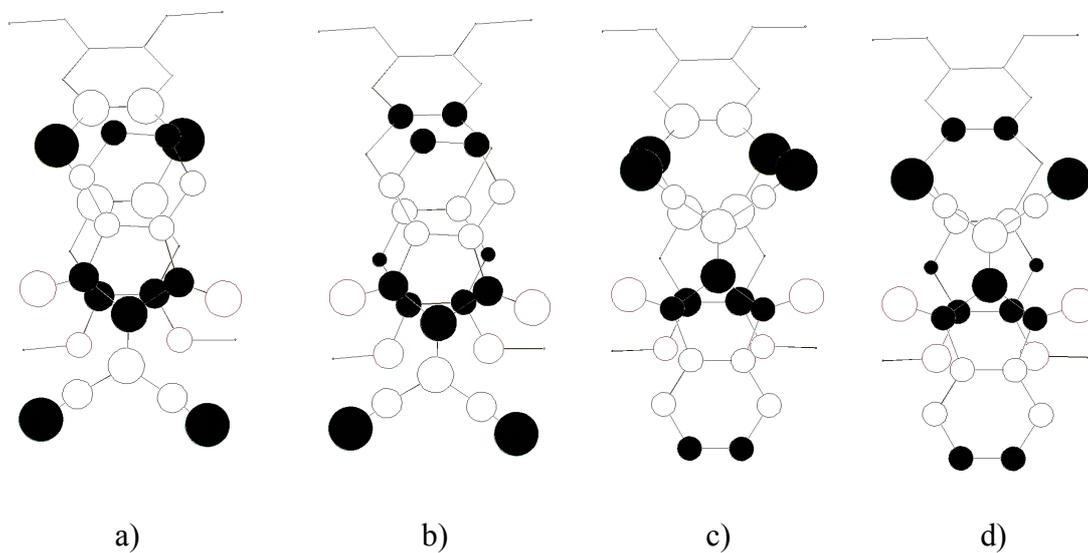


Abb. 80: Überlappung der Molekülorbitale von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und DCID im Kristall. a) und c); HOMO-LUMO-Wechselwirkungen ; b) und d): „HOMO -1“-LUMO- Wechselwirkungen im Kristall

9. Zusammenfassung

Eine Reihe organischer Leiter basiert auf partiell oxidierten Chalkogenverbindungen, von denen hier die Tetrachalkogenafulvalene als Beispiele genannt werden sollen.

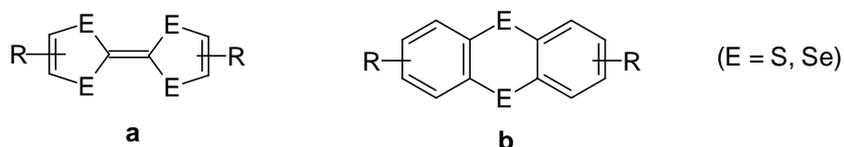


Abb.81: a) Tetrachalkogenafulvalene b)Chalkogenanthrene

Auch elektronenreiche Chalkogenanthrene lassen sich partiell oxidieren, wie in vorangegangenen Arbeiten^{22,59,73,88,89} schon gezeigt werden konnte. Dabei wurden einerseits mit geeigneten Akzeptoren Charge-Transfer-Komplexe, andererseits mit passenden Oxidationsmitteln Radikalkationen erhalten.

Während die bisherigen Untersuchungen sich vorwiegend mit den *symmetrisch substituierten* Chalkogenanthrenen **8**, **9** und **12** befassten, war es eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zunächst das unsymmetrische 2,3-Di(methoxy)-7,8-di(methylthio)thianthren (**11**) zu studieren.

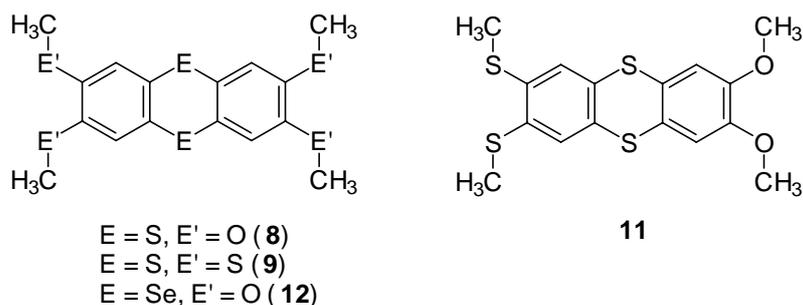
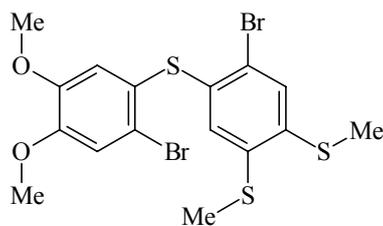


Abb. 82: Symmetrisch substituiertes (links) Chalkogenanthren und unsymmetrisches 2,3-Di-(methoxy)-7,8-di(methylthio)thianthren (rechts)

Für **11** musste eine Synthese ausgearbeitet werden, die über die Zwischenstufe 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-di(methylthio)diphenylsulfid (**25**) führte.



25

Abb 83: Als Zwischenstufe benötigtes 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-di(methylthio)diphenylsulfid (**25**)

Von **25** und dem symmetrischen Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid (**26**) als Vergleichssubstanz wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Zur Minimierung der Wechselwirkungen zwischen dem nichtbindenden p-Orbital des Schwefelatoms eines Diarylsulfids und dem π -System eines Arylrestes mit elektronenschiebenden Substituenten stellt sich einer der Arylreste senkrecht zur $C_{\text{Aromat}}\text{-S-C}_{\text{Aromat}}$ -Ebene ein. Dies wird bei **25** und **26** gefunden, bei **25** ist es aber ausschließlich der methoxysubstituierte Arylring. Dies zeigt, dass, wie zu erwarten, die Methoxygruppe einen stärkeren (+)M-Effekt ausübt als die Methylthiogruppe.

Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Effekte nehmen in **25** die beiden unterschiedlichen Arylreste genau definierte Positionen ein. Daher lässt sich **25** noch kristallisieren, auch wenn die Kristallisation im Vergleich zu **26** deutlich länger braucht.

Bei **11** dagegen –dies zeigen die schon früher beschriebenen Strukturanalysen von **8**⁶⁶, **9**²² und **12**⁵⁴ –nehmen im Kristall die Methoxy- und Methylthiosubstituenten wohl gleichwertige Positionen relativ zu ihren Arylringen ein, wobei sich ihr Raumbedarf nur geringfügig unterscheidet. Anscheinend ist dieser Unterschied zu klein, um eine der beiden möglichen Lagen für jedes Molekül von **11** zu bevorzugen, was zur Bildung von Einkristallen erforderlich wäre. Es gelang daher nicht, **11** durch eine Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren.

Weiterhin wurden neuartige CT-Komplexe von Thianthrenderivaten untersucht. Dabei wurde zum einen der Alkoxy substituent am Thianthren, zum anderen der Akzeptor variiert.

Als bisher noch unbekanntes Thianthren wurde das 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren (**10**) synthetisiert, das im Vergleich zum Tetramethoxyderivat bessere Löslichkeit zeigt. Allerdings sind im Kristall wegen des Raumanspruches die jeweils *ortho*-ständigen Isopropoxygruppen nicht mehr durchweg koplanaar zu den dazugehörigen Ringebenen angeordnet.

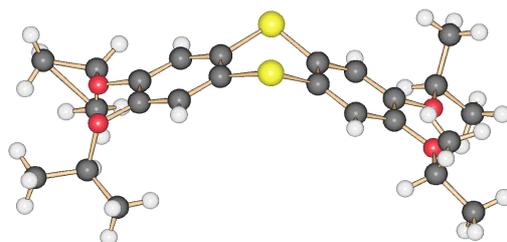


Abb. 84: Beim 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren (**10**) sind die *ortho*-ständigen Isopro-poxygruppen nicht mehr durchweg koplanar zu den dazugehörigen Ringebenen angeordnet

Dadurch wird die Stapelfähigkeit herabgesetzt. Es gelang dennoch einen CT-Komplex mit DDQ (**28**) herzustellen. Er besitzt eine Kolumnarstruktur mit Stapeln, in denen die Donator- und Akzeptormoleküle alternieren. Das Akzeptormolekül ist fehlgeordnet.

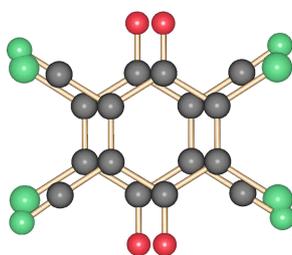


Abb. 85: Fehlordnung des DDQ im CT-Komplex mit **10**

Dabei kommt es zu starken sterischen Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Donators und Akzeptors, die sich in den Ausrichtungen der Isopropoxygruppierungen deutlich widerspiegeln. Ebenfalls interessant ist die relativ kurze Distanz von 238 pm zwischen einem Wasserstoffatom der Isopropoxygruppe und dem Sauerstoffatom des DDQ, die auf eine vorhandene Wasserstoffstoffbrücke innerhalb des Festkörpers hindeutet.

Mit 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und dem bisher noch nicht verwendeten DCID wurde ein 1:1-CT-Komplex **30** erhalten. Auch **30** zeigt Stapelstruktur mit alternierend angeordneten Donator- und Akzeptormolekülen.

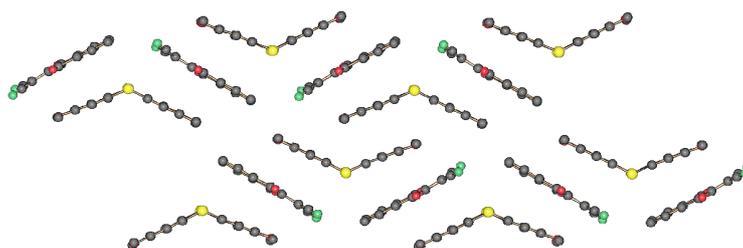


Abb.86: Stapelstrukturen in **30** mit alternierend angeordneten Donator- und Akzeptormolekülen

Die tiefe Farbe der Komplexe (schwarze Nadeln) zeigt an, dass ein Ladungstransport von den jeweiligen Donator- an die Akzeptormoleküle erfolgte. Dieser kann aber nicht sehr groß sein, weil sich die Strukturen der Donatormoleküle in den Komplexen nur wenig von denen der reinen Donatoren unterscheiden. Bei den Akzeptoren dagegen liegen die Strukturdaten zwischen denen der ungeladenen Moleküle und denen ihrer Radikalanionen, zeigen also einen gewissen Ladungstransfer an.

Schließlich wurden auch noch Radikalkationen der Chalkogenanthrene **12** und **13** untersucht. Zunächst wurde die Struktur des Triiodids des 2,3,7,8-Tetramethoxythieselenium-Ion (**31**) röntgenographisch charakterisiert. Die Struktur des Derivates dieses *unsymmetrischen* Chalkogenanthrens erwies sich als isotyp zu denen der entsprechenden *symmetrischen* Chalkogenanthrene 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und -selenanthren.

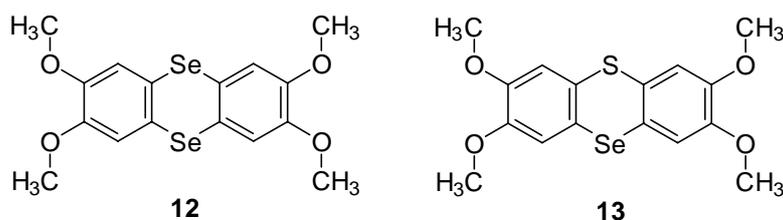


Abb. 87: Zur Darstellung von Radikalkationen verwendete Chalkogenanthrene

Bisher wurden die Radikalkationen durch *Oxidation* der entsprechenden Chalkogenanthrene dargestellt. Es wurde nun gezeigt, dass das 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-Ion auch durch *Reduktion* des 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-5-oxids (**33**) zugänglich ist.

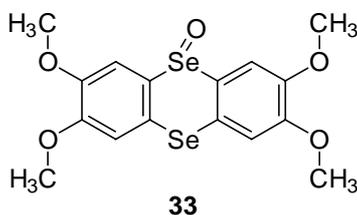


Abb. 88: 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-5-oxid (**33**)

Dies gelang durch Lösen von **33** in reiner Ameisensäure (die gleichzeitig als Reduktionsmittel wirkt) in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure.

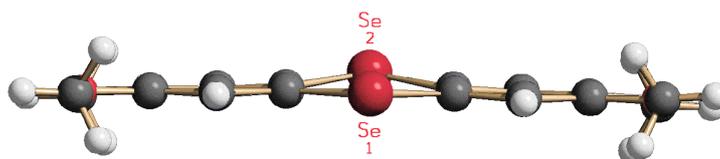


Abb. 89: Seitenansicht des Radikalkations in **32**

Das Radikalkation ist weitgehend eingeebnet und zeigt –in Einklang mit der Valenzschreibweise– verkürzte Se-C- und Se-O-Bindungsabstände.

Im Kristall kommt es zur Ausbildung separater Kationen- und Anionenketten. Allerdings kristallisiert die Verbindung mit einem zusätzlichen Solvatmolekül Ameisensäure aus. Zwischen dem Anion und dem am nächsten liegenden Ameisensäuremolekül bestehen starke intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Fluor- und Wasserstoffatomen in Form von klassischen Wasserstoffbrücken. Interessant sind auch die auftretenden Wechselwirkungen zwischen dem Solvatmolekül und den Wasserstoffatomen der Phenylringe des Donatormoleküls.

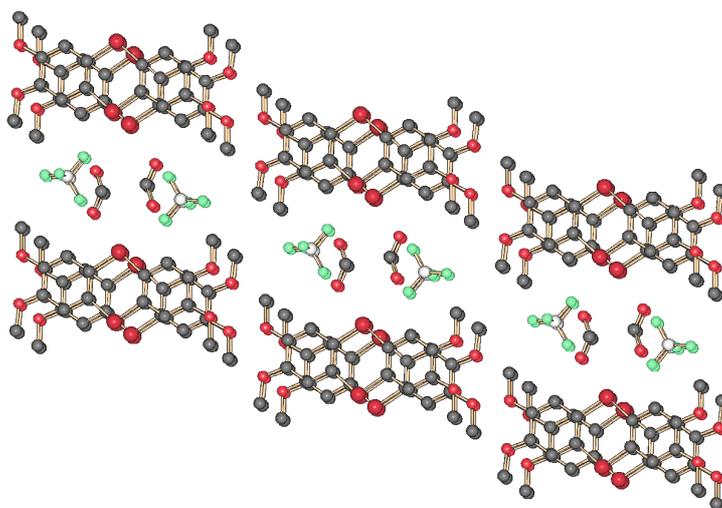


Abb. 90: Einlagerung der Tetrafluorborat-Ionen und Solvatmoleküle zwischen den Kolumnarstrukturen der 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-Ionen im Salz **32**

Im letzten Kapitel wurden schließlich Molekülorbital-Berechnungen der Donatoren und Akzeptoren vorgestellt. Danach lässt sich die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung in den verschiedenen Strukturen als Grenzorbitalwechselwirkung verstehen und die relative Anordnung von Donator und Akzeptor im Kristall folgt aus der Symmetrie der beteiligten π -Molekülorbitale gemäß dem Prinzip der maximalen Überlappung, wie beispielhaft für den Komplex von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren mit DCID (**30**) gezeigt werden soll:

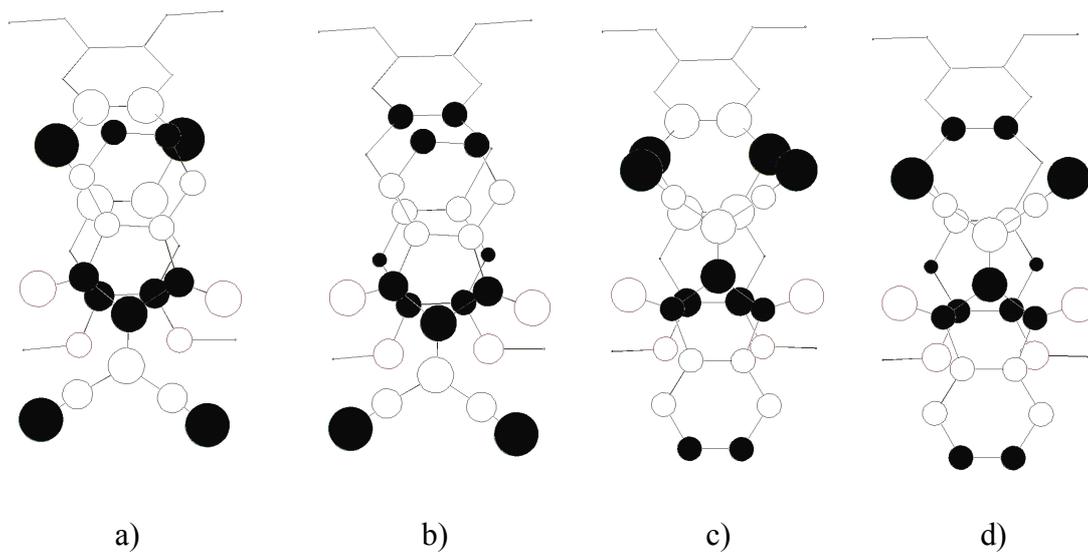


Abb. 91: Überlappung der Molekülorbitale von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und DCID im Kristall. a) und c): HOMO-LUMO-Wechselwirkungen ; b) und d): „HOMO -1“-LUMO- Wechselwirkungen im Kristall

10. Experimenteller Teil

10.1. Arbeitsmethoden und analytische Verfahren

10.1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Umsetzungen mit *n*-Butyllithium wurden unter Schutzgas (N₂) durchgeführt. Das *n*-Butyllithium wurde als 1.6 molare Lösung in Hexan (handelsübliche Konzentration der Firma MERCK) eingesetzt.

Tetrahydrofuran wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung und Acetonitril über Phosphor-pentoxid getrocknet. Die Trocknung von halogenierten Lösungsmitteln erfolgte über Calciumchlorid und anschließender Destillation unter Schutzgas (N₂). Alle anderen Umsetzungen und Umkristallisationen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Lösungsmitteln der Qualitätsstufe „zur Synthese“ ausgeführt.

Als Füllmaterial zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel 60 mit einer Korngröße von 0.04-0.063 mm (mesh 230-400) und Aluminiumoxid, neutral, der Firma MERCK verwendet. Die Dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurden mit DC-Aluminiumfolien „Kieselgel 60 F₂₅₄“ der Firma MERCK durchgeführt.

10.1.2. Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung des Instituts für Anorganische und Angewandte Chemie durchgeführt. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach der Methode der Mikroverbrennung mit dem Gerät CHN-O-Rapid der Firma Heraeus bestimmt. Die Analyse der Elemente Chlor, Brom, Iod und Schwefel erfolgte nasschemisch nach Schöniger¹⁰².

10.1.3. Kernresonanz-Spektroskopie

Sämtliche kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ¹H-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Varian Modell Gemini 200BB bei einer Messfrequenz von 199.98 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ mit 1% TMS als interner Standard verwendet.

10.1.4. Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Electrothermal Modell IA 9100 vermessen. Es handelt sich bei den angegebenen Temperaturen um nicht korrigierte Werte.

10.2. Synthese der Donatoren

10.2.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren

Bei der Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren wird nach der Vorschrift von *T. Weiß*^{18,19} verfahren.

Zu 10.8 g (78 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol in 100 ml Essigsäure wird langsam unter Rühren eine Lösung von 12.2 g (118 mmol) Schwefeldichlorid in 50 ml Essigsäure hinzuge tropft und die Reaktionsmischung nach beendeter Zugabe noch für weitere 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der ausfallende blaugrüne Niederschlag wird abgesaugt, dreimal mit je 20 ml Essigsäure gewaschen, in einer wässrigen Methanollösung suspendiert und schließlich solange mit Zinndichlorid versetzt, bis der Niederschlag eine hellgelbe Farbe annimmt. Zur weiteren Aufarbeitung filtriert man den Feststoff ab, extrahiert ihn zweimal mit je 150 ml Aceton und entfernt anschließend am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel vollständig. Nach der Umkristallisation aus Ethanol erhält man 8.3 g (24.5 mmol, 63.2%) des Thianthrens.

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{16}O_4S_2$			
	ber. [%]	C: 57.12	H: 4.79	S: 19.06
	gef. [%]	C: 56.96	H: 4.48	S: 19.09

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ [ppm] = 7.01 (s, 1 H, $\text{H}_{1,4,6,9}$), 3.87 (s, 3 H, OCH_3).

Schmp. 181°C

10.2.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren

Die Synthese von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren erfolgte analog der Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren nach *T. Weiß*^{18,19} und *W. Hinrichs*⁵⁶.

12.5 g (64 mmol) 1,2-Di(2-propoxy)benzol in 100 ml Acetonitril werden tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 10.1 g (96.8 mmol) Schwefeldichlorid in 50 ml Acetonitril umgesetzt. Nach Beenden der Zugabe läßt man für weiter 1.5 Stunden rühren. Dann wird der ausgefallene dunkelgrüne Niederschlag abgesaugt, dreimal mit je 20 ml Acetonitril gewaschen, in wässrigem Methanol aufgenommen und schließlich solange mit Zinndichlorid versetzt, bis er eine beige Farbe angenommen hat. Nach dem Abtrennen des Feststoffes wird dieser mit 300 ml Aceton extrahiert, der Acetonextrakt vollständig eingengt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert (9.2 g, 63.8%, farblose Plättchen).

Elementaranalyse: $C_{24}H_{32}O_4S_2$
ber. [%] C: 64.25 H: 7.19
gef. [%] C: 64.07 H: 7.21

Schmp. 104 °C

10.2.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren

Die Darstellung erfolgte analog zu einer Vorschrift von *T. Weiß, Nitsche, Boehnke und Klar*¹⁹.

20 g (144 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol, 8 g (72 mmol) Selendioxid und 1.5 ml (83 mmol) destilliertes Wasser werden in einem offenen Kolben über einen Zeitraum von 20 Stunden auf 140-160°C erhitzt. Der entstandene Schmelzkuchen wird mit Toluol erschöpfend digeriert und die so erhaltene Lösung über 100 g Aluminiumoxid (neutral, aktiv) filtriert und anschließend mit Toluol nacheluiert. Der nach dem Einengen zurückbleibende Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert und ergab 4.2 g (26%) farblose Plättchen.

Elementaranalyse: $C_{16}H_{16}O_4Se_2$
ber. [%] C: 53.14 H: 5.95
gef. [%] C: 53.16 H: 5.91

Schmp. 170 °C

10.2.4. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin

Darstellung von 3,4-Di(methoxy)brombenzol

Bei der Darstellung von 3,4-Di(methoxy)brombenzol wird nach einer Vorschrift von *W.M. Whaley* und *C. White*¹⁰³ verfahren.

Man löst 20 g (140 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol in 400 ml Chloroform und lässt bei Raumtemperatur eine Lösung von 22.5 g (141 mmol) Brom in 100 ml Chloroform hinzu tropfen. Nach erfolgter Zugabe rührt man 20 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird überschüssiges Brom durch Ausschütteln mit Natriumsulfit-Lösung zersetzt, die organische Phase mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird im Ölpumpenvakuum über eine kleine Vigreuxkolonne fraktionierend destilliert.

Das Produkt tritt bei 105 °C und einem Druck von 2 Torr über (22.6 g, 72%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 7.69 (dd, 1 H, H₆), 7.45 (s, 1 H, H₂), 7.02 (d, 1 H, H₅), 3.90, 4.0 (s, 2x3 H, OCH₃).

Darstellung von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid

Bei der Darstellung von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid wird nach einer Vorschrift von *M. Dötze*²² verfahren.

Zu einer Lösung von 10 g (46 mmol) 3,4-Di(methoxy)brombenzol in 250 ml Tetrahydrofuran tropft man bei -78°C unter Rühren langsam 29.3 ml (47 mmol) *n*-Butyllithium. Nach 20 Minuten gibt man 7.2g (23 mmol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 60 Minuten hinzu, wobei kräftig gerührt wird. Nach weiteren 2 Stunden Rühren läßt man auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, man nimmt den Rückstand in 400 ml Dichlormethan auf und schüttelt die gelb-orange Suspension mit 3-proz. Natronlauge aus. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig abgezogen, wobei der Rückstand kristallisiert und nochmals aus Ethanol umkristallisiert wird (7.6 g, 54%).

Schmp. 94 °C

Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin

Die Umsetzung von Bis(3,4-dimethoxyphenyl)sulfid zu 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin erfolgt analog der Vorschrift zur Synthese von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (s. Kapitel 9.2.3) durch Umsetzung mit Selendioxid bei 150 °C (9.5 g, 51%).

Einwaage: 15 g (48 mmol) 3,4-Di(methoxyphenyl)sulfid
2.4 g (22 mmol) Selendioxid

Schmp. 178 °C

10.2.5. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren

Das 1,2-Di(methylthio)benzol wird in einer dreistufigen Eintopfsynthese nach *M.Dötze*²² erhalten. Die weiteren Umsetzungen werden ebenfalls nach einem von ihm entwickelten Syntheseweg durchgeführt.

Herstellung von Lithium-(2-lithiothiophenolat)

In eine auf 0°C abgekühlte Reaktionslösung aus 122 ml (815 mmol) TMEDA, 500 ml (800 mmol) *n*-Butyllithium und 600 ml Cyclohexan wird langsam unter Rühren eine Lösung von 43.8 g (400 mmol) Thiophenol in 75 ml Cyclohexan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und man lässt über 24 Stunden bei Raumtemperatur weitererrühren. Das Produkt wird als weiß-graue Suspension erhalten, die ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt wird.

Herstellung von Dithiolithium-(benzol-1,2-dithiolat)

Nun erfolgt die Zugabe von 12.5 g (400 mmol) fein gepulvertem Schwefel unter starkem Rühren zu der nach obiger Vorschrift erhaltenen milchigen Suspension und man erhitzt für eine Dauer von 8 Stunden unter Rückfluss. Abschließend wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der verbleibende braunrote Rückstand wie nachfolgend beschrieben weiterverarbeitet.

Darstellung von 1,2-Di(methylthio)benzol

Man löst den nach vorstehender Vorschrift erhaltenen Rückstand in 500 ml 10-proz. Natronlauge und tropft langsam 50 ml (270 mmol) Dimethylsulfat hinzu. Nach beendeter Zugabe wird das Gemisch noch für 1 Stunde in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die wässrige Reaktionslösung viermal mit je 200 ml Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Das Rohprodukt wird zur Reinigung bei 2 Torr fraktioniert und tritt bei 97-100 °C über (35 g, 57%).

$$n_D^{20} = 1.6413$$

Darstellung von 3,4-Di(methylthio)brombenzol

20 g (117.2 mmol) 1,2-Dimethylthiobenzol werden in 400 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 18.9 g (118.3 mmol) Brom in 100 ml Dichlormethan hinzuge tropft. Es wird über einen Zeitraum von 20 Stunden weiter gerührt, mit Natriumsulfit-Lösung ausgeschüttelt, die organische Phase mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird bei 2 Torr destilliert und das Produkt tritt bei 113 °C über (23.2 g, 79.4%).

Elementaranalyse: C₈H₉S₂Br

ber. [%] C: 38.6 H: 3.6

gef. [%] C: 38.52 H: 3.62

$$n_D^{20} = 1.6706$$

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 7.18 (d, 1 H, H₂), 7.14 (d, 1 H, H₆), 7.0 (d, 1 H, H₅), 2.4, 2.42 (s, 2x3 H, SCH₃).

Darstellung von Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid

Es werden 30 g (120.4 mmol) 3,4-Di(methylthio)brombenzol in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dann tropft man unter Rühren langsam 75.6 ml (121 mmol) *n*-Butyllithium hinzu und läßt 15 Minuten rühren. Nun werden in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 60 Minuten 19.1 g (61 mmol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid hinzugegeben. Im Anschluss läßt man noch weitere 2 Stunden rühren und läßt anschließend das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der verbleibende Rückstand in 400 ml Dichlormethan aufgenommen und mit 3%-iger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen, wobei das Rohprodukt schließlich kristallisiert. Es wird aus Ethanol umkristallisiert (9.5 g, 42%).

Schmp. 98°C

Darstellung von Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid

Zu einer Lösung von 10 g (27 mmol) Bis[3,4-di(methylthio)phenyl]sulfid in 400 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 2.8 ml (54.5 mmol) Brom in 100 ml Dichlormethan getropft. Nach 20 Stunden wird überschüssiges Brom mit Natriumsulfitlösung zersetzt, die organische Phase mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus Chloroform/Ethanol (2:1) umkristallisiert (12.8 g, 90%).

Elementaranalyse:	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{S}_5\text{Br}_2$		
	ber. [%]	C: 36.4	H: 3.1
	gef. [%]	C: 35.9	H: 3.0

Smp. 113°C

Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren

Es werden 2 g (3.78 mmol) Bis[2-brom-4,5-di(methylthio)phenyl]sulfid in 150 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und bei -78°C tropfenweise unter Rühren 4.83 ml (7.72 mmol) eine ethanolische *t*-Butyllithium-Lösung hinzugefügt. Nach erfolgter Zugabe läßt man für weitere

30 Minuten rühren. Anschließend erfolgt alle 5 Minuten die Zugabe von insgesamt 1,19 g (3,78 mmol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid in kleinen Portionen. Nach weiteren 2 Stunden wird die Kühlung entfernt und man lässt das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmen, womit die Reaktion beendet ist. Zur weiteren Aufarbeitung entfernt man das Lösungsmittel vollständig und nimmt den Rückstand in 100 ml Toluol auf. Ausfallendes Lithiumbenzolsulfinat wird über mit einer G3-Fritte abfiltriert und das verbleibende Filtrat über wenig basisches Aluminiumoxid gegeben. Anschließend wird das Toluol abgezogen und der übrig gebliebene feste Rückstand dreimal mit jeweils 50 ml Ethanol unter Rückfluss für eine Dauer von 20 Minuten erhitzt. Der verbleibende gelbe Feststoff wird aus Ethanol/Chloroform (1:3) umkristallisiert (325 mg, 21.5%).

Elementaranalyse:	$C_{16}H_{16}S_6$			
	ber. [%]	C: 48.0	H: 4.0	S: 48.0
	gef. [%]	C: 48.10	H: 3.92	S: 48.2

Schmp. 184.1°C

10.2.6. Darstellung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren

Die Darstellungen vom 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid bis zum Bis[3,4-dimethoxyphenyl]disulfid erfolgte nach einer Synthes von *H.J.Riedel*¹⁰⁴.

Die weiterführende Darstellung zum 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren wurde nach einem in meiner Diplomarbeit entwickelten Synthese²³ durchgeführt.

Darstellung von 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid

Es werden 18.5 ml (140 mmol) 1,2-Dimethoxybenzol sowie 14.5 g Natriumchlorid in 73 ml absolutem Chloroform gelöst und anschließend tropfenweise mit einer Lösung aus 24 ml (360 mmol) Chlorsulfonsäure in 56 ml absolutem Chloroform unter starkem Rühren über einen Zeitraum von 2.5 Stunden versetzt. Nach beendeter Zugabe lässt man weitere 21 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Dann gießt man die Reaktionslösung langsam auf 500 g Eis und die Chloroformphase mehrmals mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen. Nach dem Trocknen über gepulvertem Calciumchlorid wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und

der verbleibende Rückstand im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Das erhaltene weiße Rohprodukt wird abschließend aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert (10.1 g, 29.5%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ [ppm] = 7.7 (dd, 1 H, H_6), 7.44 (d, 1 H, H_2), 7.0 (d, 1 H, H_5), 3.91, 3.99 (s, 3 H, OCH_3).

Schmp. 68.2°C

Darstellung von 3,4-Dimethoxythiophenol

Man suspendiert 2.2 g (34 mmol) Zinkpulver in 11 ml destilliertem Wasser, kühlt die Suspension auf 0°C herunter und läßt langsam eine Lösung von 2.52 g (11 mmol) 3,4-Dimethoxybenzolsulfonsäurechlorid in 3 ml Chloroform hinzutropfen. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion gibt man weitere 3.3 g (51 mmol) Zinkpulver hinzu und tropft innerhalb von 3 Stunden 21 ml 50-proz. Schwefelsäure hinzu. Anschließend erhitzt man für 2.5 Stunden unter Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur läßt sich das Thiophenol durch Ausschütteln des Reaktionsansatzes mit 150 ml Chloroform gewinnen. Die Chloroformphase wird mit destilliertem Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über gepulvertem Calciumchlorid getrocknet. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels erhält man ein gelbes hochviskoses Öl (1.42 g, 78.5%).

Darstellung von Bis[3,4-di(methoxy)phenyl]disulfid

Zu einer Lösung von 7.12 g (41.8 mmol) 3,4-Di(methoxy)thiophenol in 40 ml Ethanol werden 4 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid unter Rühren hinzugegeben und 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt dann vorsichtig 2 ml Natriumhydrogencarbonat-Lösung hinzu. Nach Abkühlen auf 0°C wird das hellgelbe Disulfid abfiltriert und anschließend aus 50 ml Ethanol umkristallisiert (5.32 g, 75%).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS)

δ [ppm] = 7.07 (d, 1 H, H_2), 7.02 (dd, 2 H, H_6), 6.79 (d, 1 H, H_5), 3.87, 3.83 (s, 3 H, OCH_3).

Schmp. 92.5 °C

Darstellung von 3,4-Di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid

Eine Lösung von 490 mg (1.5 mmol) Bis[3,4-di(methoxy)phenyl]disulfid, 238 mg (3.7 mmol) Kupferpulver, 594 mg (6.7 mmol) N,N'-Dimethylharnstoff und 1 ml Tetramethylharnstoff wird unter Inertgas und unter starkem Rühren langsam zum Sieden erhitzt. In die kochende Lösung tropft man eine Lösung von 747 mg (2.9 mmol) Di(methylthio)brombenzol in 2 ml Tetramethylharnstoff und erhitzt für weitere 6 Stunden unter Rückfluss. Die noch heiße Lösung wird auf 20g Eis und 10 ml konzentrierte Salzsäure gegossen und extrahiert nach Erwärmung auf Raumtemperatur viermal mit je 20 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml 50-proz. Salzsäure gewaschen, mit 10-proz. Natronlauge entsäuert und über gepulvertem Calciumchlorid getrocknet. Zur Entfärbung und Auftrennung des Produktgemisches wird über eine Säule chromatographiert (Dichlormethan/Cyclohexan 1:1) und erhält 172 mg (35%) eines hellgelben Produkts.

Elementaranalyse: C₁₆H₁₈O₂S₂

ber. [%]	C: 56.77	H: 5.36	S: 28.41
gef. [%]	C: 56.93	H: 5.51	S: 28.33

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 7.12 (d, 1 H, H₅), 7.07 (d, 1 H, H₂), 7.03 (dd, 1 H, H₆), 6.97 (dd, 1 H, H₆), 6.93 (d, 1 H, H₂), 6.86 (d, 1 H, H₅), 3.90, 3.85 (s, 2x3 H, OCH₃), 2.45, 2.38 (s, 2x3 H, SCH₃).

Schmp. 92.5 °C

Darstellung von 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid

Zu einer Lösung von 924 mg (2.72 mmol) 3,4-Di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid in 35 ml Dichlormethan wird unter Rühren eine Lösung von 0.22 ml (4.28 mmol) Brom in 7.8 ml Dichlormethan getropft. Nach 23 Stunden wird mit einer Natriumsulfidlösung ausgeschüttelt, mit Kaliumhydrogencarbonat-Lösung entsäuert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man nach säulenchromatographischer Reinigung (Dichlormethan/Cyclohexan 1:1) ein farbloses, teilkristallines Produkt (988.2 mg, 78%).

Elementaranalyse: C₁₆H₁₆O₂S₂Br₂

ber. [%] C: 38.72 H: 3.25 S: 19.38 Br: 32.26

gef. [%] C: 38.55 H: 3.27 S: 19.44 Br: 32.29

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 7.35 (s, 1 H, H₂), 7.18 (s, 1 H, H_{2'}), 7.05 (s, 1 H, H₅), 6.61 (s, 1 H, H_{5'}), 3.93, 3.82 (s, 3 H, OCH₃), 2.46, 2.22 (s, 3 H, SCH₃).

Schmp. 80.1°C

Darstellung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren

541 mg (1.2 mmol) 2,2'-Dibrom-3,4-di(methoxy)-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid werden in 45 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei -78°C unter Rühren mit 1.6 ml (2.48 mmol) *n*-Butyllithium umgesetzt. Nach 30 Minuten erfolgt die Zugabe von 385.3 mg (1.2 mmol) Bis(benzolsulfinyl)sulfid in kleinen Portionen über einen Zeitraum von 45 Minuten. Es wird noch weitere 4 Stunden gerührt und dann die Kühlung entfernt. Mit Erreichen der Raumtemperatur ist die Reaktion beendet und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Rückstand wird in 20 ml Toluol aufgenommen und das ausfallende Lithiumbenzolsulfinat abfiltriert. Nach dem Einengen der Lösung arbeitet man das Rohprodukt säuenchromatographisch (Dichlormethan/Cyclohexan 4:1) auf und erhält das Thianthren in Form eines farblosen Feststoffes (80 mg, 20%).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS)

δ [ppm] = 7.30 (s, 2 H, H₂, H₅), 6.95 (s, 2 H, H_{2'}, H_{5'}), 3.85 (s, 6 H, OCH₃), 2.35 (s, 6 H, SCH₃).

Schmp. 157.7 °C

10.3. Darstellung der Akzeptoren

Darstellung von 2-Dicyanmethylenindan-1,3-dion

Zu einer Lösung von 32 g (480 mmol) Malononitril in 80°C heißem destilliertem Wasser (500 ml) wird eine Lösung von 32 g (180 mmol) Ninhydrin in 800 ml destilliertem Wasser (T = 80°C) unter Rühren innerhalb von 20 Minuten getropft. Es bildet sich augenblicklich ein gelber Niederschlag, der durch Erhitzen unter Rückfluss über 5 Minuten erneut in Lösung gebracht wird. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das Rohprodukt abfiltriert, getrocknet und in Acetonitril umkristallisiert. Man erhält 19.3 g (52%) des Produktes in Form von gelben, durchsichtigen Plättchen.

IR-Spektrum (KBr) [cm^{-1}]

$\nu = 2200$ (CN); 1750, 1730, 1700 (CO); 1680 (CC, arom.)

Schmp. 279 °C

10.4. Darstellung von CT-Komplexen der Donatoren

10.4.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-DCID (1:1)

Zu einer Lösung aus 150 mg (0.4 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren in 10 ml Acetonitril tropft gibt man 83.3 mg (0.4 mmol) 2-Dicyanmethylenindan-1,3-dion (DCID) gelöst in 10 ml Acetonitril. Die tiefschwarze Lösung lässt man stehen bis nahezu das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist. Das Produkt kristallisiert in Form von schwarzen Nadeln aus.

10.4.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1:1)

Die Umsetzung erfolgt in einem U-Rohr, dessen Schenkel durch eine G4-Fritte voneinander getrennt sind. In den einen Schenkel gibt man die klare Lösung aus 200 mg (0.5 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren in 80 ml Acetonitril, während der andere Schenkel mit 115 mg (0.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon (DDQ) in 80 ml Acetonitril aufgefüllt wird. Nach etwa 10 Tagen bilden sich in dem mit der Thianthren-Lösung gefüllten Schenkel schwarze, nadelförmige Kristalle.

Elementaranalyse:	$(C_{24}H_{32}O_4S_2)(C_6O_2N_2Cl_2)$		
ber. [%]	C: 52.93	H: 2.76	
gef. [%]	C: 53.09	H: 2.83	

10.4.3. Darstellung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-Chloroform (1/2/1)

Es werden jeweils 300 mg (0.8 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren und 184 mg (0.8 mmol) DDQ in je 15 ml Chloroform gelöst. Anschließend fügt man die gelbe Akzeptor-Lösung tropfenweise zur klaren Donator-Lösung hinzu, worauf sich das Reaktionsgemisch tiefblau verfärbt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur über ein durchlöchertes Septum erhält man das Oxidationsprodukt in Form von dunkel-blauen Kristalle.

10.5. Darstellung von Radikalkationsalzen der Donatoren

10.5.1. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat-Ameisensäure (1/1)

Die Umsetzung erfolgt in einem U-Rohr, dessen Schenkel durch eine G4-Fritte voneinander getrennt sind und im Stickstoffgegenstrom befüllt werden. In den einen Schenkel gibt man die blaue Lösung aus 200 mg (0.45 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren-5-oxid in 80 ml Ameisensäure, während der andere Schenkel mit 0.1 ml (0.7 mmol) 50-proz. Tetrafluoroborsäure in Ether und 80 ml Ameisensäure aufgefüllt wird. Im Laufe einer Woche, in welcher sich die Lösung tiefblau verfärbte, bilden sich tiefblaue, nadelförmige Kristalle.

Elementaranalyse:	$(C_{16}H_{16}O_4Se_2)^+(BF_4)^-(CH_2O_2)$		
ber. [%]	C: 35.92	H: 3.42	Se: 30.54
gef. [%]	C: 35.86	H: 3.38	Se: 30.34

10.5.2. Darstellung von 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzo-1,4-thiaseleninium-triiodid

Zu einer Lösung von 460 mg (1.2 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaselenin in 20 ml Chloroform tropft man langsam 310 mg (1.2 mmol) Iod, gelöst in 45 ml Chloroform, hinzu

und lässt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur fast bis zur Trockne verdampfen. Anschließend wird der blauviolette metallisch glänzende Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Man erhält das Oxidationsprodukt in Form langer dünner Nadeln.

Elementaranalyse: $(C_{16}H_{16}O_4SSe)(I_3)$

ber. [%] C: 25.15 H: 2.11

gef. [%] C: 25.27 H: 2.16

10.6. Versuche zur Darstellung von weiteren CT-Komplexen der Donatoren

10.6.1. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit TCNE

Zu einer Lösung von 200 mg (0.5 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren in Chloroform tropft man langsam in 80 ml Chloroform gelöstes Tetracyanethen (TCNE) (65 mg, 0.5 mmol). Die Lösung verfärbte dabei sich schwach grün. Auch nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittel konnten keine Kristalle erhalten, sondern lediglich die Edukte isoliert werden.

10.6.2. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit TCNQ

200 mg (0.5 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren werden in 80 ml Chloroform gelöst und mit einer Lösung aus 102 mg (0.5 mmol) 7,7,8,8-Tetracyanquinodimethan (TCNQ) in 80 ml Chloroform vereinigt. Die schwach rötliche Lösung lässt man einige Tage bei Raumtemperatur stehen, bis ca. 90% des Lösungsmittels verdunstet ist. Auch nach dem kein Lösungsmittel mehr vorhanden ist, kann nicht das gewünschte Produkt erhalten werden.

10.6.3. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren mit DCID

In 20 ml Acetonitril werden 200 mg (0.5 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren gelöst und mit einer gelben Lösung von 83.3 mg (0.5mmol) DCID in 20 ml Acetonitril versetzt. Die gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur langsam durch Verdunstung bis auf ca. 90% des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingeeengt. In dem verbliebenen festen Rückstand können nur die Edukte isoliert werden.

10.6.4. Versuch zur Umsetzung von 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren mit DCID

In 20 ml Acetonitril werden 300 mg (0.8 mmol) 2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren gelöst und mit einer gelben Lösung von 133.3 mg (0.5mmol) DCID in 20 ml Acetonitril versetzt. Die intensiv grün gefärbte Lösung wird bei Raumtemperatur langsam durch Verdunstung vollständig eingengt. Es verbleibt ein dunkelgrünes hochviskoses Öl, dessen Zusammensetzung nicht näher bestimmt werden konnte..

10.6.5. Versuch zur Umsetzung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren mit DCID

Zu einer Lösung aus 147.5 mg (0.4 mmol) 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren in 10 ml Acetonitril tropft gibt man 83.3 mg (0.4 mmol) 2-Dicyanomethylenindan-1,3-dion (DCID) gelöst in 10 ml Acetonitril. Die gelbe Lösung lässt man stehen bis nahezu das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist. Man erhält ein Produkt in Form von gelben Rautenkristallen, die als Akzeptor identifiziert wurden.

10.6.6. Versuch zur Umsetzung von 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren mit DDQ

Es werden 295 mg (0.8 mmol) 2,3-Di(methoxy)-7,8-bis(methylthio)thianthren und 184 mg (0.8 mmol) DDQ in je 15 ml Chloroform gelöst. Anschließend fügt man die gelbe Akzeptor-Lösung tropfenweise zur klaren Donator-Lösung hinzu, worauf sich das Reaktionsgemisch tiefblau verfärbt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur über ein mit Löchern versehenes Septum kann ein hochviskoses Öl isoliert werden, dessen genaue Zusammensetzung nicht bestimmt werden konnte.

Literaturverzeichnis

- 1) T.Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, 1. Aufl., Vorwort, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1994.
- 2) W.Seidenmann, *Künstliche organische Farbstoffe*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1957.
- 3) K.Fries, H.Koch, H.Stukenbrock, *Liebigs Ann. Chem.*, **1928**, 468, 162.
- 4) H.Akamatsu, H. Inokuchi, Y.Matsunaga, *Nature*, **1954**, 173, 168.
- 5) L.B.Coleman, M.J.Cohen, D.J.Sandman, F.G.Yagamashi, A.F.Garito, A.J.Heeger, *Solid State Commun.*, **1973**, 12, 1125.
- 6) J.Ferraris, D.O.Cowan, V.Walatka, J.H.Pperlstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 948.
- 7) W.A.Little, *Phys. Rev.*, **1964**, 173, 168.
- 8) E.M.Engler, V.V.Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7376.
- 9) K.Bechgaard, D.O.Gowan, A.N.Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1974**, 937.
- 10) H.K.Spencer, M.V.Lakshmikantham, M.P.Cava, A.F.Garito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 867.
- 11) K.Bechgaard, C.S.Jacobsen, K.Mortensen, H.J.Pedersen, N.Thorup, *Solid State Commun.*, **1980**, 33, 1119.
- 12) K.Bechgaard, K.Carneiro, F.B.Rasmussen, M.Olsen, G.Rindorf, C.S.Jacobsen, H.J.Pedersen, J.C.Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 2440.
- 13) D.Jerome, A.Mazaud, M.Ribault, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett.*, **1980**, 41, L 195.
- 14) H.Schmidt, C.Hamann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 391.
- 15) M.R.Bryce, S.R.Davies, M.Hasan, G.J.Ashwell, M.Szablewski, M.G.B.Drew, R.Short, M.B.Hursthouse, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **1989**, 1285.
- 16) M.Dötze, G.Klar, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1994**, 84, 95.
- 17) F. de Jong, M.J.Janssen, *J. Org. Chem.*, **1971**, 12, 1645.
- 18) T.Weiss, W.Nitsche, F.Boehnke, G.Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1973**, 1418.
- 19) T.Weiss, G.Klar, *Liebigs Ann. Chem.*, **1978**, 785.
- 20) J.Troeger, V.Hornung, *J. Prakt. Chem.*, **1899**, 60, 113.
- 21) L.Engman, J.Hellberg, C.Ishag, S.Söderholm, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1988**, 2095.
- 22) M.Dötze, Dissertation, Universität Hamburg, 1992.
- 23) H.Czepat, Diplomarbeit Universität Hamburg, 1996.
- 24) R.Adams, W.Reifschneider, A.Ferretti, *Org. Synth.*, **1962**, 42, 22.
- 25) R.Adams, W.Reifschneider, M.D.Nair, *Croat. Chem. Acta*, **1957**, 29, 277.

- 26) R.Adams, A.Ferretti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 4927, 4939.
- 27) J.March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism and Structure*, S. 402, Mc. Graw-Hill, London/Düsseldorf, 1968.
- 28) H.Gilbert, *Sulfonation and Related Reactions*, S. 84, Interscience Publishers, Inc. New York, 1965.
- 29) Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie Bd. IX*, 4.Aufl., S. 572, Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- 30) *Organikum*, 15.Aufl., S. 383, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- 31) C.Weygand, G.Hilgetag, *Organisch-chemische Experimentierkunst*, S. 643, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, 1970.
- 32) M.S.Morgan, L.H.Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 375.
- 33) A.A.Levi, S.Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1931**, 520.
- 34) *Organikum*, 15.Aufl., S. 681, VEB-Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976.
- 35) E.Bourgeois, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **1895**, *28*, 2319.
- 36) R.Adams, P.D.Caesar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 1033.
- 37) K.Fries, V.Vogt, *Liebigs. Ann. Chem.*, **1922**, *55*, 858.
- 38) W.B.Price, S.Smiles, *J. Chem. Soc.*, **1928**, 2372.
- 39) P.D.Caesar, *Org. Synth. Coll. Vol. IV*, **1963**, S. 695.
- 40) J.Kopf, *CADSHL*, Programm zur Datenreduktion der Enraf-Nonius CAD4-Daten, Universität Hamburg 1988.
- 41) G.M.Sheldrick, *XPREP* (Bestandteil des Programmsystems *SHELXTL PLUS*, (Release 4.21/0), Copyright 1990 Siemens Analytical X-ray Instruments.
- 42) G.M.Sheldrick, *SHELXTL PLUS*, (Release 4.21/0), Copyright 1990 Siemens Analytical X-ray Instruments.
- 43) D.Reidel, *International Tables of Crystallography, Vol. A*, Publ. Comp., Dodrecht, 1983.
- 44) G.M.Sheldrick, *SHELXS-90, Acta Crystallogr., Sect. A*, **1990**, *46*, 467.
- 45) G.M.Sheldrick, *SHELXS-96*, Programs for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1996.
- 46) N.Walker, D.Stuart, *DIFABS, Acta Crystallogr. Sect. A.*, **1983**, *39*, 158.
- 47) A.L.Spek, *PLATON-95*, Interactive Graphics, Universität Utrecht, 1995.
- 48) E.Keller, *SCHAKAL-92*, Universität Freiburg, 1992.
- 49) L.E.Sutton, G.C.Hampson, *Trans. Faraday Soc.*, **1935**, *31*, 945.
- 50) C.P.Smyth, W.S.Walls, *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 3220.
- 51) K.Higasi, S.Uyeo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1939**, *14*, 87.

- 52) V.Galasso, G.De Alti, A.Bigotto, *Tetrahedron*, **1971**, 27, 6151.
- 53) M.Dötze, G.Klar, *J. Chem. Research*, **1993**, (S) 226.
- 54) K.von Deuten, G.Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, 10, 231.
- 55) C.Schiffing, G.Klar, *J. Chem. Research*, **1987**, (S) 248; (M) 2001.
- 56) W.Hinrichs, Dissertation, Universität Hamburg, 1983.
- 57) W.R.Blackmore, S.C.Abrahams, *Acta Crystallogr.*, **1955**, 8, 329.
- 58) *Handbook of Chemistry and Physics, Teil F*, 59.Aufl., CRC Press, West Palm Beach, 1979.
- 59) C.Schiffing, Dissertation, Universität Hamburg, 1987.
- 60) W.Hinrichs, H.J.Riedel, G.Klar, *J. Chem Res.*, **1987**, (S) 334.
- 61) R.McWeeny, *Coulsons Chemische Bindung*, 2.Aufl., S. 245, S.Hirzel Verlag, Stuttgart, 1984.
- 62) S.Bezzi, U.Croatto, *Chim. Ital. Gazz.*, **1942**, 72, 318.
- 63) J.Milledge, L.M.Pant, *Acta Crystallogr.*, **1960**, 13, 285.
- 64) W.Hinrichs, H.J.Riedel, G.Klar, *J. Chem. Res.*, **1982**, (S) 334; (M) 3501.
- 65) N.L.M.Dereu, R.A.Zingaro, E.A.Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, 10, 1359.
- 66) W.Hinrichs, H.J.Riedel, G.Klar, *J. Chem. Res.*, **1982**, (S) 334; (M) 3501.
- 67) D.Reinville, R.A.Zingaro, E.A.Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, 9, 909.
- 68) D.Reinville, R.A.Zingaro, E.A.Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, 9, 291.
- 69) D.Reinville, R.A.Zingaro, E.A.Meyers, *Cryst. Struct. Commun.*, **1980**, 9, 291 u. 771.
- 70) D.S.Brown, T.K.Mistry, A.G.Massey, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 308, 207.
- 71) I.Rowe, B.Post, *Acta Crystallogr.*, **1958**, 11, 372.
- 72) K.von Deuten, J.Kopf, G.Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, **1979**, 8, 569.
- 73) K.von Deuten, Dissertation, Universität Hamburg, 1980.
- 74) K.von Deuten, G.Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, **1981**, 10, 765.
- 75) G.M.Anderson III, P.A.Kollman, L.N.Domelsmith, K.N.Houk, *J. Am Chem. Soc.*, **1979**, 101, 2344.
- 76) R.J.Gillespie, *Angew. Chem.*, **1967**, 79, 885.
- 77) R.J.Gillespie, *Inter. Ed. Engl.*, **1967**, 6, 819.
- 78) H.Bock, K.Rupert, C.Näther, Z.Havlas, H.F.Hermann, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 564.
- 79) H.Bock, K.Rupert, C.Näther, Z.Havlas, H.F.Hermann, *Int. Ed. Engl.*, **1992**, 31, 550.
- 80) P.Berges, Dissertation, Universität Hamburg, 1987.
- 81) F.Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, S. 342 ff, B.G.Teubner, Stuttgart, 1989.
- 82) L.Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 2.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1964.

- 83) T.Steiner, *Cryst. Rev.*, **1996**, 1-57.
- 84) G.Zanotti, R.Bardi, A.Del Pra, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1980**, 36, 168.
- 85) G.Zanotti, A.Del Pra, R.Bozio, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, 38, 1225.
- 86) F.H.Herbstein, M.Kapon, G.Rzonew, D.Rabinovich, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1978**, 34, 476.
- 87) S.B.Larson, S.H.Simonsen, G.E.Martin, K.Smith, S.Puig-Torres, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1984**, 40, 103.
- 88) M.Oberjat, Dissertation, Universität Hamburg, 1998.
- 89) S.Friedrichs, Dissertation, Universität Hamburg, 1996.
- 90) W.Hinrichs, P.Berges, G.Klar, *Z.Naturforsch.*, **1987**, 42b, 169.
- 91) K.v.Deuten, G.Klar, *Cryst. Struct. Commun.*, **1979**, 8, 1017.
- 92) V.Mansel, G.Klar, *J. Chem. Res.*, **1992**, (S) 158.
- 93) V.Mansel, G.Klar, *J. Chem. Res.*, **1992**, (M) 1201.
- 94) W.Hinrichs, P.Berges, G.Klar, G.M.Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1986**, 41, 1133.
- 95) M.Dötze, W.Hinrichs, G.Klar, *J. Chem. Research*, **1991**, (M) 2861.
- 96) C.Jongsma, H.van der Meer, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 1323.
- 97) F.van Bolhuis, P.B.Koster, T.Migchelsen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1967**, 20, 90.
- 98) Handbook of Chemistry and Physics, 59th ed., F215, CRC Press, West Palm Beach, Florida, 1979.
- 99) SPARTAN, Version 5.0; Wavefunction 1997.
- 100) M.J.S.Dewar, W.Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4899 u. 4907.
- 101) W.Thiel, *QCPE Bull.*, **1982**, 2, 438.
- 102) W.Schöninger, *Mikrochem. Acta*, **1955**, 123.
- 103) W.M.Whaley, C.White, *J. Org. Chem.*, **1953**, 18, 184.
- 104) H.J.Riedel, Dissertation, Universität Hamburg, 1992.

Anhang

Atomkoordinaten, Schwingungsparameter, Bindungslängen und -winkel

2,2'-Dibrom-3,4-dimethoxy-3',4'-bis(methylthio)diphenylsulfid

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	Y/b	z/c	Ueq
S1	0.60157(9)	0.39341(5)	0.42723(14)	0.0215(3)
C11	0.7125(3)	0.3683(2)	0.3231(5)	0.0173(8)
C12	0.7151(3)	0.3017(2)	0.2628(5)	0.0165(8)
C13	0.8011(4)	0.2797(2)	0.1832(5)	0.0194(8)
C14	0.8877(4)	0.3240(2)	0.1619(5)	0.0186(8)
C15	0.8867(4)	0.3918(2)	0.2205(5)	0.0182(8)
C16	0.7991(3)	0.4130(2)	0.2998(5)	0.0169(8)
S14	1.00116(10)	0.29944(6)	0.06369(14)	0.0271(3)
C17	1.0039(5)	0.2081(3)	0.0858(6)	0.0301(11)
S15	0.99864(10)	0.44555(6)	0.19653(16)	0.0267(3)
C18	0.9500(5)	0.5285(3)	0.2478(7)	0.0344(11)
C21	0.6287(3)	0.4815(2)	0.4520(5)	0.0171(8)
C22	0.6815(4)	0.5113(2)	0.6036(6)	0.0206(8)
C23	0.7014(4)	0.5813(2)	0.6170(6)	0.0230(9)
C24	0.6176(4)	0.5931(2)	0.3180(5)	0.0185(8)
C25	0.6706(4)	0.6222(2)	0.4734(6)	0.0203(8)
C26	0.5962(3)	0.5242(2)	0.3088(5)	0.0179(8)
C27	0.7216(5)	0.7244(3)	0.6299(7)	0.0378(14)
O24	0.6877(3)	0.69060(16)	0.4688(4)	0.0281(8)
O25	0.5916(3)	0.63742(15)	0.1844(4)	0.0241(7)
Br12	0.59768(4)	0.24089(2)	0.28448(6)	0.02269(18)
Br22	0.73178(4)	0.45771(3)	0.80171(6)	0.03014(19)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0198(5)	0.0168(5)	0.0306(6)	0.0022(4)	0.0116(4)	-0.0017(4)
C11	0.0145(18)	0.0180(19)	0.0199(19)	0.0045(15)	0.0043(15)	0.0008(15)
C12	0.0177(18)	0.0190(19)	0.0125(17)	0.0016(14)	0.0023(14)	-0.0036(15)
C13	0.020(2)	0.0224(19)	0.0154(18)	-0.0006(15)	0.0025(16)	0.0000(16)
C14	0.0197(19)	0.023(2)	0.0148(18)	0.0017(15)	0.0059(15)	0.0045(16)
C15	0.0178(19)	0.021(2)	0.0170(18)	0.0051(15)	0.0068(15)	0.0026(16)
C16	0.0155(18)	0.0151(18)	0.0220(19)	0.0016(14)	0.0086(16)	0.0002(15)
S14	0.0262(6)	0.0321(6)	0.0256(5)	-0.0029(4)	0.0116(5)	0.0030(4)
C17	0.040(3)	0.029(2)	0.022(2)	-0.0015(18)	0.009(2)	0.007(2)
S15	0.0216(5)	0.0250(5)	0.0369(6)	0.0029(4)	0.0143(5)	-0.0034(4)
C18	0.039(3)	0.024(2)	0.045(3)	-0.002(2)	0.022(2)	-0.007(2)
C21	0.0160(18)	0.0169(18)	0.0196(19)	-0.0009(15)	0.0062(15)	0.0021(15)
C22	0.0150(18)	0.026(2)	0.023(2)	0.0068(16)	0.0096(15)	0.0042(16)
C23	0.0166(19)	0.027(2)	0.024(2)	-0.0022(17)	0.0012(16)	0.0032(16)
C24	0.0175(19)	0.0163(19)	0.028(2)	0.0001(16)	0.0061(16)	0.0008(15)
C25	0.0189(19)	0.0191(19)	0.0182(19)	0.0019(15)	0.0049(15)	0.0042(16)
C26	0.0144(18)	0.0207(19)	0.0197(19)	-0.0009(15)	0.0061(15)	0.0025(15)
O24	0.0380(19)	0.0155(14)	0.0272(17)	-0.0046(12)	-0.0033(14)	0.0013(13)
C27	0.050(3)	0.024(2)	0.034(3)	-0.013(2)	-0.007(3)	0.003(2)
O25	0.0335(17)	0.0167(14)	0.0200(15)	0.0026(12)	-0.0003(13)	0.0000(13)
C28	0.037(3)	0.028(2)	0.017(2)	0.0020(17)	-0.0021(19)	0.001(2)
Br12	0.0255(3)	0.0190(3)	0.0235(3)	-0.00020(15)	0.00410(19)	-0.00623(16)
Br22	0.0285(3)	0.0344(3)	0.0263(3)	0.01250(19)	0.0020(2)	0.00028(19)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.764(4)	C18-S15	1.803(5)
S1-C11	1.773(5)	C21-C26	1.408(6)
C11-C16	1.406(6)	C21-C22	1.384(6)
C11-C12	1.394(6)	C22-C23	1.395(6)
C12-C13	1.384(6)	C22-Br22	1.897(4)
C12-Br12	1.888(4)	C23-C24	1.388(6)
C13-C14	1.397(6)	C24-O24	1.359(5)
C14-S14	1.768(5)	C24-C25	1.403(6)
C14-C15	1.410(6)	C25-O25	1.364(5)
C15-S15	1.755(5)	C25-C26	1.375(6)
C15-C16	1.395(6)	C27-O24	1.432(5)
C17-S14	1.800(5)	C28-O25	1.429(5)

4. Bindungswinkel [°]

C21-S1-C11	100.5(2)	C22-C21-S1	123.9(3)
C16-C11-C12	118.4(4)	C23-C22-C21	121.8(4)
C16-C11-S1	122.4(3)	C22-C23-C24	119.3(4)
C12-C11-S1	119.2(3)	O24-C24-C23	125.0(4)
C13-C12-C11	121.1(4)	O24-C24-C25	115.2(4)
C14-C13-C12	120.5(4)	C23-C24-C25	119.8(4)
C13-C14-S14	123.2(3)	O25-C25-C26	124.9(4)
C13-C14-C15	119.6(4)	O25-C25-C24	115.3(4)
S14-C14-C15	117.2(3)	C26-C25-C24	119.9(4)
S15-C15-C16	122.5(3)	C25-C26-C21	121.2(4)
S15-C15-C14	118.5(3)	C24-O24-C27	116.9(4)
C16-C15-C14	119.0(4)	C25-O25-C28	117.7(3)
C15-C16-C11	121.4(4)	C21-C22-Br22	120.9(3)
C14-S14-C17	103.3(2)	C23-C22-Br22	117.3(3)
C15-S15-C18	103.1(2)	C13-C12-Br12	119.2(3)
C26-C21-C22	117.9(4)	C11-C12-Br12	119.7(3)
C26-C21-S1	118.3(3)		

Bis[2-brom-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfid

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	0.57531(11)	0.12833(6)	0.20016(5)	0.0486(2)
C11	0.5971(4)	0.2520(2)	0.1590(2)	0.0411(6)
C12	0.4708(4)	0.3249(2)	0.1704(2)	0.0443(7)
C13	0.4794(5)	0.4248(2)	0.1416(2)	0.0490(7)
C14	0.6174(5)	0.4518(2)	0.1006(2)	0.0491(7)
C15	0.7474(5)	0.3790(2)	0.0875(2)	0.0465(7)
C16	0.7374(5)	0.2802(2)	0.1171(2)	0.0451(7)
O14	0.6400(4)	0.5454(2)	0.0676(2)	0.0635(7)
C17	0.5194(8)	0.6237(3)	0.0830(3)	0.0781(15)
O15	0.8741(4)	0.4134(2)	0.0444(2)	0.0600(7)
C18	1.0099(5)	0.3448(3)	0.0278(3)	0.0649(11)
C21	0.7611(4)	0.0604(2)	0.1734(2)	0.0428(6)
C22	0.9142(5)	0.0524(2)	0.2192(2)	0.0475(7)
C23	1.0503(5)	-0.0091(3)	0.1984(2)	0.0508(8)
C24	1.0353(4)	-0.0637(2)	0.1316(2)	0.0468(7)
C25	0.8814(5)	-0.0567(2)	0.0843(2)	0.0478(7)
C26	0.7476(4)	0.0048(2)	0.1057(2)	0.0459(7)
O24	1.1609(3)	-0.1251(2)	0.1056(2)	0.0595(6)
C27	1.3181(5)	-0.1379(3)	0.1529(3)	0.0678(11)
O25	0.8784(4)	-0.1132(2)	0.0201(2)	0.0656(7)
C28	0.7245(6)	-0.1110(3)	-0.0283(2)	0.0647(10)
Br12	0.27914(5)	0.29068(3)	0.22830(2)	0.0597(2)
Br22	0.94436(6)	0.12245(4)	0.31219(2)	0.0723(2)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0510(5)	0.0410(4)	0.0553(5)	0.0044(3)	0.0152(4)	0.0042(3)
C11	0.045(2)	0.0392(14)	0.0391(14)	-0.0025(11)	0.0030(12)	0.0046(12)
C12	0.045(2)	0.047(2)	0.0413(15)	-0.0026(12)	0.0065(13)	0.0063(13)
C13	0.055(2)	0.044(2)	0.049(2)	-0.0011(13)	0.0078(14)	0.0133(14)
C14	0.063(2)	0.0371(14)	0.048(2)	0.0011(12)	0.0084(15)	0.0098(14)
C15	0.051(2)	0.042(2)	0.048(2)	0.0017(12)	0.0114(14)	0.0057(13)
C16	0.049(2)	0.0374(14)	0.050(2)	0.0004(12)	0.0084(14)	0.0080(12)
O14	0.081(2)	0.0397(12)	0.072(2)	0.0096(11)	0.0222(14)	0.0154(12)
C17	0.117(4)	0.050(2)	0.070(3)	0.008(2)	0.028(3)	0.033(2)
O15	0.063(2)	0.0442(12)	0.076(2)	0.0105(11)	0.0272(13)	0.0079(11)
C18	0.057(2)	0.061(2)	0.079(3)	0.016(2)	0.027(2)	0.014(2)
C21	0.050(2)	0.0346(13)	0.045(2)	0.0044(11)	0.0080(13)	0.0012(12)
C22	0.054(2)	0.043(2)	0.046(2)	0.0016(12)	0.0069(14)	-0.0015(14)
C23	0.048(2)	0.054(2)	0.049(2)	0.0056(14)	-0.0041(14)	0.0023(14)
C24	0.047(2)	0.0405(15)	0.053(2)	0.0026(13)	0.0026(14)	0.0074(13)
C25	0.055(2)	0.0407(15)	0.047(2)	-0.0012(12)	-0.0003(14)	0.0093(13)
C26	0.049(2)	0.0423(15)	0.046(2)	0.0017(12)	-0.0005(13)	0.0096(13)
O24	0.0531(14)	0.0554(14)	0.069(2)	-0.0050(11)	-0.0024(12)	0.0185(11)
C27	0.054(2)	0.059(2)	0.089(3)	0.006(2)	-0.007(2)	0.017(2)
O25	0.066(2)	0.068(2)	0.061(2)	-0.0201(12)	-0.0098(13)	0.0231(13)
C28	0.068(3)	0.067(2)	0.057(2)	-0.011(2)	-0.011(2)	0.013(2)
Br12	0.0527(2)	0.0648(3)	0.0638(3)	0.0009(2)	0.0206(2)	0.0091(2)
Br22	0.0653(3)	0.0952(4)	0.0565(3)	-0.0237(2)	0.0044(2)	-0.0065(2)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.770(3)	C18-O15	1.418(4)
S1-C11	1.775(3)	C21-C26	1.400(4)
C11-C16	1.401(5)	C21-C22	1.387(5)
C11-C12	1.379(4)	C22-C23	1.386(5)
C12-C13	1.397(5)	C22-Br22	1.886(3)
C12-Br12	1.906(3)	C23-C24	1.379(5)
C13-C14	1.373(5)	C24-O24	1.357(4)
C14-O14	1.363(4)	C24-C25	1.406(5)
C14-C15	1.406(4)	C25-O25	1.356(4)
C15-O15	1.355(4)	C25-C26	1.376(4)
C15-C16	1.389(4)	C27-O24	1.434(4)
C17-O14	1.414(5)	C28-O25	1.413(5)

4. Bindungswinkel [°]

C21-S1-C11	100.5(2)	C22-C21-S1	123.9(3)
C16-C11-C12	118.4(4)	C23-C22-C21	121.8(4)
C16-C11-S1	122.4(3)	C22-C23-C24	119.3(4)
C12-C11-S1	119.2(3)	O24-C24-C23	125.0(4)
C13-C12-C11	121.1(4)	O24-C24-C25	115.2(4)
C14-C13-C12	120.5(4)	C23-C24-C25	119.8(4)
C13-C14-S14	123.2(3)	O25-C25-C26	124.9(4)
C13-C14-C15	119.6(4)	O25-C25-C24	115.3(4)
S14-C14-C15	117.2(3)	C26-C25-C24	119.9(4)
S15-C15-C16	122.5(3)	C25-C26-C21	121.2(4)
S15-C15-C14	118.5(3)	C24-O24-C27	116.9(4)
C16-C15-C14	119.0(4)	C25-O25-C28	117.7(3)
C15-C16-C11	121.4(4)	C21-C22-Br22	120.9(3)
C14-S14-C17	103.3(2)	C23-C22-Br22	117.3(3)
C15-S15-C18	103.1(2)	C13-C12-Br12	119.2(3)
C26-C21-C22	117.9(4)	C11-C12-Br12	119.7(3)
C26-C21-S1	118.3(3)		

2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	0.56442(7)	0.88003(7)	0.80609(6)	0.0799(3)
S2	0.81378(7)	0.86869(6)	0.72558(6)	0.0712(2)
C11	0.6159(3)	0.8424(2)	0.6986(2)	0.0679(7)
C12	0.7237(2)	0.8360(2)	0.6647(2)	0.0649(7)
C13	0.7611(2)	0.8060(3)	0.5802(2)	0.0679(7)
C14	0.6943(3)	0.7864(3)	0.5276(2)	0.0689(7)
C15	0.5861(3)	0.7973(3)	0.5592(3)	0.0760(8)
C16	0.5484(3)	0.8224(3)	0.6458(3)	0.0755(8)
O14	0.7322(2)	0.7609(2)	0.44222(16)	0.0809(7)
C17	0.7773(4)	0.6575(4)	0.4483(3)	0.0935(12)
C171	0.8416(7)	0.6602(7)	0.3516(4)	0.151(3)
C172	0.6931(6)	0.5766(5)	0.4865(6)	0.139(2)
O15	0.5271(2)	0.7785(3)	0.5009(2)	0.1107(11)
C18	0.4174(3)	0.7974(4)	0.5171(3)	0.0897(11)
C181	0.3680(5)	0.7183(9)	0.4842(8)	0.175(4)
C182	0.4029(7)	0.8984(8)	0.4616(9)	0.216(5)
C21	0.6442(3)	0.8114(2)	0.8776(2)	0.0704(8)
C22	0.7520(3)	0.8079(2)	0.8429(2)	0.0645(7)
C23	0.8133(3)	0.7572(2)	0.9014(2)	0.0698(7)
C24	0.7691(3)	0.7146(3)	0.9955(3)	0.0790(9)
C25	0.6600(3)	0.7164(3)	1.0306(3)	0.0822(9)
C26	0.5991(3)	0.7634(3)	0.9706(2)	0.0789(9)
O24	0.8235(2)	0.6633(3)	1.05843(19)	0.1024(9)
C27	0.9354(3)	0.6689(3)	1.0339(3)	0.0889(10)
C271	0.9661(5)	0.5817(6)	1.1050(5)	0.137(2)
C272	0.9749(7)	0.7730(5)	1.0306(7)	0.148(2)
O25	0.6220(3)	0.6685(3)	1.1232(2)	0.1204(12)
C28	0.5297(4)	0.6967(4)	1.1775(3)	0.1043(13)
C281	0.5258(5)	0.8029(4)	1.1928(4)	0.1204(17)
C282	0.5085(5)	0.6150(5)	1.2693(3)	0.1196(17)
S3	0.95858(6)	0.37402(6)	0.46398(5)	0.0684(2)
S4	0.94560(6)	0.12721(6)	0.54028(5)	0.0668(2)
C31	0.9186(2)	0.2914(2)	0.3997(2)	0.0610(6)
C32	0.9126(2)	0.1849(2)	0.4332(2)	0.0600(6)
C33	0.8817(2)	0.1215(2)	0.3810(2)	0.0653(7)
C34	0.8592(3)	0.1630(3)	0.2953(2)	0.0703(7)
C35	0.8649(3)	0.2712(2)	0.2614(2)	0.0667(7)
C36	0.8934(2)	0.3335(2)	0.3138(2)	0.0646(7)
O34	0.8303(3)	0.1079(2)	0.2386(2)	0.1066(10)
C37	0.8105(3)	-0.0017(3)	0.2706(3)	0.0804(9)
C371	0.7042(8)	-0.0163(9)	0.2907(14)	0.314(10)
C372	0.8212(14)	-0.0463(8)	0.1812(8)	0.247(7)
O35	0.8466(2)	0.31430(19)	0.17431(16)	0.0780(6)
C38	0.7354(4)	0.3149(4)	0.1709(3)	0.0952(12)
C381	0.7371(7)	0.3262(10)	0.0687(5)	0.167(3)
C382	0.6802(6)	0.3967(6)	0.2119(7)	0.148(2)
C41	0.8888(2)	0.3168(2)	0.58045(19)	0.0582(6)
C42	0.8835(2)	0.2100(2)	0.61261(19)	0.0574(6)
C43	0.8297(2)	0.1663(2)	0.7050(2)	0.0604(6)
C44	0.7862(2)	0.2276(2)	0.7666(2)	0.0603(6)
C45	0.7911(2)	0.3362(2)	0.7337(2)	0.0597(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
C46	0.8410(2)	0.3789(2)	0.6406(2)	0.0603(6)
O44	0.7333(2)	0.19160(15)	0.85784(15)	0.0733(6) U
C47	0.7296(3)	0.0817(2)	0.8970(2)	0.0678(7)
C471	0.6414(4)	0.0636(3)	0.9848(3)	0.0923(12)
C472	0.8311(4)	0.0452(4)	0.9179(3)	0.0952(11)
O45	0.74214(19)	0.38962(15)	0.79877(15)	0.0734(6)
C48	0.7375(3)	0.5008(2)	0.7715(2)	0.0696(8)
C481	0.8408(3)	0.5518(3)	0.7652(3)	0.0846(10)
C482	0.6507(4)	0.5306(3)	0.8467(4)	0.0967(12)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0830(6)	0.0859(6)	0.0718(5)	-0.0287(4)	-0.0123(4)	0.0262(4)
S2	0.0742(5)	0.0688(4)	0.0664(4)	-0.0129(3)	-0.0092(3)	-0.0153(3)
C11	0.0680(17)	0.0653(16)	0.0684(17)	-0.0189(13)	-0.0094(14)	0.0087(13)
C12	0.0649(16)	0.0610(15)	0.0648(16)	-0.0137(12)	-0.0075(13)	-0.0020(12)
C13	0.0613(16)	0.0749(18)	0.0624(16)	-0.0133(14)	-0.0073(13)	0.0039(13)
C14	0.0691(18)	0.0750(18)	0.0631(16)	-0.0202(14)	-0.0132(14)	0.0121(14)
C15	0.0679(18)	0.091(2)	0.077(2)	-0.0302(17)	-0.0218(16)	0.0152(16)
C16	0.0596(17)	0.086(2)	0.081(2)	-0.0253(17)	-0.0111(15)	0.0115(15)
O14	0.0859(15)	0.0962(16)	0.0649(12)	-0.0272(11)	-0.0198(11)	0.0280(13)
C17	0.109(3)	0.102(3)	0.088(2)	-0.042(2)	-0.042(2)	0.036(2)
C171	0.194(7)	0.151(6)	0.107(4)	-0.054(4)	-0.017(5)	0.074(6)
C172	0.180(6)	0.094(4)	0.152(6)	-0.017(4)	-0.068(5)	0.007(4)
O15	0.0761(16)	0.172(3)	0.111(2)	-0.074(2)	-0.0371(15)	0.0373(18)
C18	0.0644(19)	0.122(3)	0.086(2)	-0.032(2)	-0.0161(17)	0.0095(19)
C181	0.091(4)	0.239(10)	0.211(8)	-0.120(8)	0.002(5)	-0.033(5)
C182	0.125(6)	0.183(8)	0.256(11)	0.066(8)	0.002(7)	0.047(6)
C21	0.0771(19)	0.0632(16)	0.0688(17)	-0.0216(13)	-0.0071(15)	0.0078(14)
C22	0.0728(18)	0.0542(14)	0.0653(16)	-0.0181(12)	-0.0096(14)	-0.0023(12)
C23	0.0714(19)	0.0643(17)	0.0694(18)	-0.0153(14)	-0.0083(14)	0.0022(14)
C24	0.080(2)	0.076(2)	0.0726(19)	-0.0096(16)	-0.0098(16)	0.0117(16)
C25	0.081(2)	0.080(2)	0.072(2)	-0.0098(16)	-0.0003(17)	0.0129(17)
C26	0.074(2)	0.082(2)	0.0706(19)	-0.0164(16)	0.0014(16)	0.0153(16)
O24	0.0855(17)	0.121(2)	0.0795(16)	0.0098(15)	-0.0108(13)	0.0191(15)
C27	0.083(2)	0.092(3)	0.084(2)	-0.0106(19)	-0.0148(19)	0.0158(19)
C271	0.114(4)	0.148(5)	0.127(5)	0.011(4)	-0.026(3)	0.035(4)
C272	0.156(7)	0.123(5)	0.193(7)	-0.041(5)	-0.088(6)	0.000(4)
O25	0.111(2)	0.132(3)	0.0791(17)	0.0136(17)	0.0154(16)	0.0383(19)
C28	0.116(3)	0.104(3)	0.077(2)	-0.015(2)	0.002(2)	-0.003(2)
C281	0.162(5)	0.109(4)	0.087(3)	-0.027(3)	-0.018(3)	-0.020(3)
C282	0.126(4)	0.133(4)	0.079(3)	-0.007(3)	0.003(3)	-0.009(3)
S3	0.0693(4)	0.0705(4)	0.0586(4)	-0.0067(3)	-0.0075(3)	-0.0176(3)
S4	0.0716(4)	0.0700(4)	0.0568(4)	-0.0144(3)	-0.0131(3)	0.0208(3)
C31	0.0535(14)	0.0676(16)	0.0562(14)	-0.0081(12)	-0.0069(11)	-0.0045(12)
C32	0.0527(14)	0.0654(15)	0.0575(14)	-0.0117(12)	-0.0073(11)	0.0061(11)
C33	0.0703(17)	0.0619(16)	0.0613(16)	-0.0113(12)	-0.0138(13)	0.0060(13)
C34	0.0783(19)	0.0679(17)	0.0668(17)	-0.0150(14)	-0.0216(15)	0.0001(14)
C35	0.0691(17)	0.0693(17)	0.0574(15)	-0.0038(13)	-0.0161(13)	-0.0036(13)
C36	0.0646(16)	0.0620(16)	0.0601(16)	-0.0017(12)	-0.0114(13)	-0.0076(12)
O34	0.175(3)	0.0709(15)	0.0916(18)	-0.0090(13)	-0.074(2)	-0.0084(17)
C37	0.095(2)	0.0644(18)	0.088(2)	-0.0202(16)	-0.031(2)	0.0033(16)
C371	0.142(8)	0.139(7)	0.58(3)	0.096(13)	-0.087(13)	-0.041(6)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C372	0.46(2)	0.129(7)	0.208(10)	-0.058(7)	-0.182(14)	0.010(10)
O35	0.0859(15)	0.0809(14)	0.0634(12)	0.0004(10)	-0.0250(11)	-0.0089(11)
C38	0.097(3)	0.094(3)	0.096(3)	-0.004(2)	-0.042(2)	0.000(2)
C381	0.145(6)	0.258(10)	0.115(4)	-0.029(7)	-0.077(4)	-0.001(8)
C382	0.124(5)	0.126(5)	0.201(8)	-0.035(5)	-0.057(5)	0.035(4)
C41	0.0559(14)	0.0606(15)	0.0553(14)	-0.0091(11)	-0.0110(11)	-0.0035(11)
C42	0.0554(14)	0.0601(14)	0.0545(14)	-0.0118(11)	-0.0103(11)	0.0052(11)
C43	0.0697(16)	0.0500(13)	0.0566(14)	-0.0089(11)	-0.0086(12)	0.0028(11)
C44	0.0676(16)	0.0512(13)	0.0570(14)	-0.0102(11)	-0.0068(12)	-0.0032(11)
C45	0.0644(16)	0.0509(13)	0.0624(15)	-0.0155(11)	-0.0093(12)	-0.0026(11)
C46	0.0667(16)	0.0482(13)	0.0640(16)	-0.0097(11)	-0.0142(13)	-0.0041(11)
O44	0.0992(16)	0.0493(10)	0.0599(11)	-0.0113(8)	0.0032(11)	-0.0029(10)
C47	0.086(2)	0.0512(14)	0.0599(16)	-0.0092(12)	-0.0076(14)	-0.0066(13)
C471	0.104(3)	0.076(2)	0.078(2)	-0.0053(18)	0.006(2)	-0.011(2)
C472	0.108(3)	0.096(3)	0.082(2)	-0.015(2)	-0.029(2)	0.009(2)
O45	0.0945(15)	0.0497(10)	0.0685(12)	-0.0163(9)	-0.0020(11)	-0.0005(10)
C48	0.083(2)	0.0503(14)	0.0784(19)	-0.0178(13)	-0.0214(16)	0.0065(13)
C481	0.096(3)	0.070(2)	0.092(3)	-0.0256(18)	-0.024(2)	-0.0072(18)
C482	0.100(3)	0.079(2)	0.113(3)	-0.041(2)	-0.012(2)	0.013(2)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.767(4)	C24-O24	1.367(4)	C37-O34	1.437(4)
S1-C11	1.769(3)	C24-C25	1.404(5)	C37-C371	1.364(10)
S2-C22	1.763(3)	C25-O25	1.365(4)	C37-C372	1.559(10)
S2-C12	1.769(3)	C25-C26	1.379(5)	C38-O35	1.472(5)
C11-C16	1.386(5)	C27-O24	1.426(5)	C38-C382	1.462(8)
C11-C12	1.392(4)	C27-C271	1.505(6)	C38-C381	1.498(7)
C12-C13	1.387(4)	C27-C272	1.475(8)	C41-C42	1.391(4)
C13-C14	1.374(5)	C28-O25	1.385(5)	C41-C46	1.389(4)
C14-O14	1.372(4)	C28-C281	1.478(7)	C42-C43	1.394(4)
C14-C15	1.402(5)	C28-C282	1.518(6)	C43-C44	1.380(4)
C15-O15	1.360(4)	S3-C41	1.770(3)	C44-O44	1.359(3)
C15-C16	1.386(5)	S3-C31	1.776(3)	C44-C45	1.415(4)
C17-O14	1.476(5)	S4-C32	1.763(3)	C45-O45	1.364(3)
C17-C172	1.477(8)	S4-C42	1.768(3)	C45-C46	1.386(4)
C17-C171	1.485(7)	C31-C32	1.389(4)	C47-O44	1.443(3)
C18-O15	1.427(5)	C31-C36	1.394(4)	C47-C472	1.486(5)
C18-C182	1.446(8)	C32-C33	1.395(4)	C47-C471	1.508(5)
C18-C181	1.477(8)	C33-C34	1.375(4)	C48-O45	1.446(3)
C21-C26	1.387(5)	C34-O34	1.360(4)	C48-C481	1.503(5)
C21-C22	1.390(5)	C34-C35	1.411(4)	C48-C482	1.514(5)
C22-C23	1.383(5)	C35-C36	1.375(4)		
C23-C24	1.382(5)	C35-O35	1.375(4)		

4. Bindungswinkel [°]

C21-S1-C11	101.11(15)	O24-C24-C23	124.6(3)	C371-C37-O34	106.0(5)
C22-S2-C12	100.85(15)	O24-C24-C25	115.5(3)	C371-C37-C372	89.8(9)
C16-C11-C12	119.5(3)	C23-C24-C25	119.8(3)	O34-C37-C372	107.1(5)
C16-C11-S1	119.6(2)	O25-C25-C26	124.7(3)	C382-C38-O35	111.3(4)
C12-C11-S1	120.9(3)	O25-C25-C24	116.2(3)	C382-C38-C381	113.8(7)
C13-C12-C11	119.2(3)	C26-C25-C24	119.1(3)	O35-C38-C381	104.9(5)
C13-C12-S2	119.5(2)	C25-C26-C21	121.1(3)	C34-O34-C37	120.2(3)
C11-C12-S2	121.3(2)	O24-C27-C272	110.9(5)	C35-O35-C38	114.7(3)
C14-C13-C12	121.4(3)	O24-C27-C271	104.1(4)	C42-C41-C46	119.9(2)
C13-C14-O14	121.1(3)	C272-C27-C271	116.1(6)	C46-C41-S3	119.9(2)
C13-C14-C15	119.7(3)	O25-C28-C281	117.3(5)	C41-C42-C43	119.5(3)
O14-C14-C15	119.2(3)	O25-C28-C282	105.0(4)	C41-C42-S4	121.9(2)
O15-C15-C16	126.0(3)	C281-C28-C282	112.7(5)	C43-C42-S4	118.6(2)
O15-C15-C14	115.1(3)	C24-O24-C27	119.8(3)	C44-C43-C42	121.0(3)
C16-C15-C14	118.8(3)	C25-O25-C28	122.4(3)	O44-C44-C43	124.9(2)
C15-C16-C11	121.3(3)	C41-S3-C31	101.11(13)	O44-C44-C45	115.6(2)
O14-C17-C172	110.2(4)	C32-S4-C42	100.68(13)	C43-C44-C45	119.4(3)
O14-C17-C171	104.7(4)	C32-C31-C36	119.2(3)	O45-C45-C46	125.9(2)
C172-C17-C171	116.2(6)	C32-C31-S3	121.0(2)	O45-C45-C44	114.9(2)
O15-C18-C182	108.7(5)	C36-C31-S3	119.8(2)	C46-C45-C44	119.2(3)
O15-C18-C181	107.3(5)	C31-C32-C33	120.0(3)	C45-C46-C41	120.9(2)
C182-C1-C181	109.0(8)	C31-C32-S4	121.2(2)	O44-C47-C472	111.8(3)
C14-O14-C17	114.7(3)	C33-C32-S4	118.9(2)	O44-C47-C471	105.4(3)
C15-O15-C18	122.2(3)	C34-C33-C32	120.8(3)	C472-C47-C471	112.0(3)
C26-C21-C22	119.5(3)	O34-C34-C33	125.3(3)	O45-C48-C481	111.0(3)
C26-C21-S1	119.5(3)	O34-C34-C35	115.4(3)	O45-C48-C482	105.6(3)
C22-C21-S1	120.9(3)	C33-C34-C35	119.3(3)	C481-C48-C482	111.5(3)
C23-C22-C21	119.8(3)	C36-C35-O35	119.9(3)	C44-O44-C47	118.3(2)
C23-C22-S2	118.7(2)	C36-C35-C34	119.7(3)	C45-O45-C48	119.7(2)
C21-C22-S2	121.5(3)	O35-C35-C34	120.3(3)		
C22-C23-C24	120.6(3)	C35-C36-C31	121.0(3)		

2,3,7,8-Tetrakis(2-propoxy)thianthren-DDQ (1/1)

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	0.32397(6)	0.64577(4)	0.21369(4)	0.0334(2)
S2	0.40977(5)	0.48562(4)	0.11531(4)	0.0318(2)
C11	0.2701(2)	0.6210(2)	0.11005(15)	0.0292(5)
C12	0.1578(2)	0.6629(2)	-0.01521(15)	0.0282(5)
C13	0.2778(2)	0.5448(2)	-0.01815(15)	0.0296(5)
C14	0.2039(2)	0.6002(2)	-0.06005(14)	0.0287(5)
C15	0.3114(2)	0.5558(2)	0.06680(15)	0.0291(5)
C16	0.1904(2)	0.6722(2)	0.06929(15)	0.0293(5)
O14	0.16742(14)	0.59564(13)	-0.14331(10)	0.0342(4)
C17	0.2341(2)	0.5593(2)	-0.1982(2)	0.0345(6)
C171	0.1691(3)	0.5587(3)	-0.2829(2)	0.0537(9)
C172	0.3312(2)	0.6119(2)	-0.1963(2)	0.0425(7)
O15	0.07547(14)	0.71068(12)	-0.05370(11)	0.0321(4)
C18	0.1010(2)	0.7789(2)	-0.1091(2)	0.0379(6)
C181	0.0188(3)	0.7760(3)	-0.1857(2)	0.0569(9)
C182	0.1047(3)	0.8630(2)	-0.0632(2)	0.0501(8)
C21	0.3353(2)	0.5409(2)	0.25650(15)	0.0286(5)
C22	0.3724(2)	0.4719(2)	0.21480(14)	0.0278(5)
C23	0.3814(2)	0.3898(2)	0.25081(15)	0.0278(5)
C24	0.3550(2)	0.3771(2)	0.32943(15)	0.0264(5)
C25	0.3144(2)	0.4461(2)	0.37096(14)	0.0248(5)
C26	0.3053(2)	0.5268(2)	0.33373(14)	0.0269(5)
O24	0.36581(14)	0.30143(11)	0.37234(10)	0.0313(4)
C27	0.3856(2)	0.2212(2)	0.3314(2)	0.0356(6)
C271	0.4087(3)	0.1579(2)	0.4019(2)	0.0487(8)
C272	0.2926(3)	0.1944(2)	0.2699(2)	0.0492(8)
O25	0.28760(13)	0.43976(11)	0.44878(10)	0.0278(4)
C28	0.2196(2)	0.3692(2)	0.4682(2)	0.0299(5)
C281	0.1278(2)	0.3583(2)	0.4016(2)	0.0409(7)
C282	0.1896(2)	0.3949(2)	0.5504(2)	0.0394(6)
Cl1	-0.09142(14)	0.52618(14)	-0.19975(12)	0.0475(4)
Cl2	-0.1804(5)	0.6504(4)	-0.0725(6)	0.0461(8)
O1	-0.0865(6)	0.6163(5)	0.0977(2)	0.0402(13)
O2	0.0614(6)	0.4074(5)	-0.1149(2)	0.0451(15)
C1	-0.0514(6)	0.5217(4)	-0.09540(13)	0.031(2)
C2	-0.0884(5)	0.5747(4)	-0.0418(2)	0.0294(15)
C3	-0.0520(6)	0.5699(5)	0.0495(2)	0.032(2)
C4	0.0262(5)	0.5021(4)	0.0781(2)	0.0279(15)
C5	0.0650(6)	0.4504(4)	0.0243(2)	0.0293(15)
C6	0.0285(6)	0.4551(4)	-0.0669(2)	0.033(2)
C7	0.0587(5)	0.4994(4)	0.1673(2)	0.0375(13)
C8	0.1404(4)	0.3839(3)	0.0519(4)	0.0344(12)
N1	0.0786(5)	0.4994(5)	0.2367(2)	0.052(2)
N2	0.1965(18)	0.3308(13)	0.0728(20)	0.040(3)
Cl1A	0.4854(2)	0.69934(14)	-0.58829(15)	0.0436(5)
Cl2A	0.3820(3)	0.6736(2)	-0.4254(2)	0.0426(6)
O1A	0.4122(5)	0.4989(3)	-0.3614(3)	0.0374(12)
O2A	0.5716(4)	0.5389(3)	-0.6407(3)	0.0330(11)
C1A	0.4865(5)	0.6028(2)	-0.5383(3)	0.0286(13)
C2A	0.4438(4)	0.5927(2)	-0.4689(3)	0.0296(13)
C3A	0.4465(5)	0.5078(2)	-0.4254(3)	0.0304(14)

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
C4A	0.4953(4)	0.4347(2)	-0.4648(3)	0.0279(13)
C5A	0.5386(4)	0.4453(2)	-0.5337(3)	0.0237(12)
C6A	0.5361(5)	0.5300(2)	-0.5774(3)	0.0293(14)
C7A	0.4932(4)	0.3523(3)	-0.4228(3)	0.0323(11)
C8A	0.5922(4)	0.3762(3)	-0.5698(3)	0.0298(10)
N1A	0.4898(8)	0.2900(4)	-0.3884(5)	0.048(2)
N2A	0.6357(10)	0.3234(6)	-0.5965(7)	0.042(2)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0476(4)	0.0273(3)	0.0224(3)	0.0009(2)	-0.0040(3)	-0.0068(3)
S2	0.0330(3)	0.0384(3)	0.0239(3)	0.0059(2)	0.0041(2)	0.0012(3)
C11	0.0339(13)	0.0279(11)	0.0244(11)	0.0023(9)	0.0003(10)	-0.0065(10)
C12	0.0261(12)	0.0321(12)	0.0256(12)	0.0031(9)	0.0009(9)	-0.0039(10)
C13	0.0337(13)	0.0319(12)	0.0235(11)	0.0010(9)	0.0048(10)	-0.0031(10)
C14	0.0298(12)	0.0375(13)	0.0167(10)	0.0020(9)	-0.0031(9)	-0.0070(10)
C15	0.0322(13)	0.0318(12)	0.0223(11)	0.0035(9)	0.0007(10)	-0.0067(10)
C16	0.0350(14)	0.0278(11)	0.0248(11)	0.0004(9)	0.0036(10)	-0.0038(10)
O14	0.0316(10)	0.0512(11)	0.0178(8)	-0.0025(8)	-0.0026(7)	0.0014(8)
C17	0.0384(15)	0.0384(14)	0.0252(12)	-0.0022(10)	0.0000(11)	0.0030(12)
C171	0.051(2)	0.083(3)	0.0257(14)	-0.0122(15)	0.0006(13)	0.000(2)
C172	0.040(2)	0.058(2)	0.0299(13)	0.0025(13)	0.0074(12)	-0.0013(14)
O15	0.0260(9)	0.0417(10)	0.0279(8)	0.0058(7)	0.0011(7)	-0.0012(8)
C18	0.0277(14)	0.047(2)	0.0393(14)	0.0138(12)	0.0072(11)	0.0057(12)
C181	0.057(2)	0.078(2)	0.034(2)	0.016(2)	0.0031(15)	0.021(2)
C182	0.035(2)	0.046(2)	0.070(2)	0.008(2)	0.010(2)	0.0010(14)
C21	0.0305(13)	0.0294(12)	0.0233(11)	0.0026(9)	-0.0046(9)	-0.0054(10)
C22	0.0263(12)	0.0332(12)	0.0218(11)	0.0021(9)	-0.0035(9)	-0.0039(10)
C23	0.0263(12)	0.0313(12)	0.0252(11)	0.0012(9)	0.0016(9)	0.0024(10)
C24	0.0223(11)	0.0309(12)	0.0236(11)	0.0038(9)	-0.0040(9)	-0.0016(9)
C25	0.0205(11)	0.0345(12)	0.0172(10)	0.0024(9)	-0.0038(8)	-0.0042(9)
C26	0.0286(12)	0.0278(12)	0.0216(11)	-0.0012(9)	-0.0045(9)	-0.0023(10)
O24	0.0370(10)	0.0305(9)	0.0258(8)	0.0050(7)	0.0034(7)	0.0054(8)
C27	0.044(2)	0.0309(13)	0.0325(13)	0.0039(11)	0.0081(12)	0.0071(12)
C271	0.063(2)	0.038(2)	0.045(2)	0.0126(13)	0.009(2)	0.0187(15)
C272	0.064(2)	0.038(2)	0.043(2)	0.0007(13)	-0.002(2)	-0.0049(15)
O25	0.0269(9)	0.0350(9)	0.0205(8)	0.0020(7)	0.0006(6)	-0.0052(7)
C28	0.0276(13)	0.0329(12)	0.0292(12)	0.0039(10)	0.0041(10)	-0.0031(10)
C281	0.0326(15)	0.052(2)	0.0364(14)	-0.0014(12)	0.0011(12)	-0.0119(13)
C282	0.0346(14)	0.055(2)	0.0286(13)	0.0046(12)	0.0054(11)	-0.0060(13)
C11	0.0410(10)	0.0706(13)	0.0278(9)	0.0048(8)	-0.0055(7)	-0.0094(8)
C12	0.041(2)	0.036(2)	0.0568(15)	0.011(2)	-0.008(2)	0.0029(11)
O1	0.040(4)	0.044(4)	0.035(2)	-0.010(2)	0.000(2)	0.007(2)
O2	0.041(4)	0.053(4)	0.039(3)	-0.010(3)	-0.002(2)	0.004(3)
C1	0.022(4)	0.037(4)	0.031(3)	0.004(3)	-0.002(3)	-0.006(3)
C2	0.036(5)	0.023(4)	0.025(3)	0.007(3)	-0.007(3)	-0.008(3)
C3	0.034(4)	0.029(4)	0.031(3)	0.006(3)	0.000(3)	-0.006(3)
C4	0.025(4)	0.027(4)	0.028(3)	0.002(3)	-0.004(3)	-0.001(3)
C5	0.028(4)	0.027(4)	0.031(3)	0.007(3)	-0.001(3)	-0.002(3)
C6	0.043(5)	0.031(5)	0.023(3)	-0.007(3)	0.002(3)	-0.014(3)
C7	0.032(3)	0.046(4)	0.034(4)	0.001(3)	0.003(3)	-0.008(3)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C8	0.040(4)	0.025(4)	0.036(3)	0.001(3)	-0.001(3)	-0.005(3)
N1	0.038(3)	0.080(5)	0.036(3)	0.001(3)	-0.006(3)	-0.003(3)
N2	0.039(7)	0.031(8)	0.047(5)	0.004(6)	-0.002(5)	0.001(3)
Cl1A	0.0610(14)	0.0329(9)	0.0338(12)	0.0044(7)	-0.0033(9)	0.0007(8)
Cl2A	0.0366(13)	0.0405(10)	0.050(2)	-0.0123(9)	0.0044(10)	0.0088(8)
O1A	0.040(3)	0.048(3)	0.025(2)	-0.006(2)	0.008(2)	-0.003(3)
O2A	0.030(2)	0.046(3)	0.022(2)	0.001(2)	0.002(2)	-0.006(2)
C1A	0.029(3)	0.032(3)	0.021(3)	0.003(3)	-0.008(2)	-0.002(3)
C2A	0.023(3)	0.034(4)	0.029(3)	-0.007(3)	-0.008(2)	0.003(3)
C3A	0.020(3)	0.045(4)	0.024(3)	-0.006(3)	-0.002(2)	-0.002(3)
C4A	0.025(3)	0.032(4)	0.022(3)	0.004(3)	-0.009(2)	-0.001(3)
C5A	0.019(3)	0.032(3)	0.019(2)	-0.003(3)	-0.003(2)	0.002(3)
C6A	0.023(3)	0.039(4)	0.024(3)	-0.002(3)	-0.002(2)	-0.006(3)
C7A	0.035(3)	0.037(3)	0.022(3)	0.000(2)	-0.006(2)	0.000(3)
C8A	0.023(3)	0.038(3)	0.026(3)	0.003(2)	-0.006(2)	0.002(2)
N1A	0.071(6)	0.040(4)	0.030(4)	0.004(3)	-0.001(3)	0.003(3)
N2A	0.036(5)	0.042(4)	0.045(6)	-0.001(3)	-0.001(4)	0.011(3)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.765(3)	C22-C23	1.397(3)	C7-N1*	1.1201(11)
S1-C11	1.768(3)	C23-C24	1.388(3)	C4-C5*	1.3393(10)
S2-C22	1.772(2)	C24-O24	1.361(3)	C5-C8*	1.4494(11)
S2-C12	1.775(3)	C24-C25	1.410(3)	C8-N2*	1.1200(11)
C11-C16	1.395(4)	C25-O25	1.367(3)	C5-C6*	1.4903(11)
C11-C12	1.387(4)	C25-C26	1.387(3)	C6-O2*	1.2011(10)
C12-C13	1.396(3)	C27-O24	1.452(3)	C1A-C11A*	1.7015(10)
C13-C14	1.391(4)	C27-C271	1.505(4)	C1A-C2A*	1.3425(10)
C14-O14	1.368(3)	C27-C272	1.510(4)	C1A-C6A*	1.4901(10)
C14-C15	1.403(4)	C28-O25	1.473(3)	C2A-C12A*	1.7017(10)
C15-O15	1.376(3)	C28-C281	1.500(4)	C2A-C3A*	1.4907(10)
C15-C16	1.384(3)	C28-C282	1.502(3)	C3A-O1A*	1.2010(10)
C17-O14	1.451(3)	C1-C11*	1.7006(11)	C3A-C4A*	1.4907(10)
C17-C172	1.505(4)	C1-C2*	1.3406(10)	C4A-C7A*	1.4500(11)
C17-C171	1.506(4)	C1-C6*	1.4907(10)	C7A-N1A*	1.1206(10)
C18-O15	1.459(3)	C2-C12*	1.7006(11)	C4A-C5A*	1.3401(11)
C18-C182	1.500(4)	C2-C3*	1.4904(11)	C5A-C8A*	1.4496(11)
C18-C181	1.518(4)	C3-O1*	1.2012(10)	C8A-N2A*	1.1205(10)
C21-C26	1.388(3)	C3-C4*	1.4906(10)	C5A-C6A*	1.4901(10)
C21-C22	1.392(4)	C4-C7*	1.4498(11)	C6A-O2A*	1.2004(10)

* = Bindungen wurden fixiert

4. Bindungswinkel [°]

C11-S1-C21	100.03(12)	C21-C22-S2	121.1(2)	C1-C2-C12*	122.7(5)
C12-S2-C22	101.48(12)	C22-C23-C24	119.9(2)	C3-C2-C12*	115.6(4)
C16-C11-C12	119.6(2)	O24-C24-C23	125.0(2)	O1-C3-C2*	121.73(13)
C16-C11-S1	119.4(2)	O24-C24-C25	115.1(2)	O1-C3-C4*	121.68(13)
C12-C11-S1	120.8(2)	C23-C24-C25	119.9(2)	C2-C3-C4*	116.6(2)
C13-C12-C11	120.1(2)	O25-C25-C26	116.9(2)	O2-C6-C5*	121.71(13)
C13-C12-S2	117.7(2)	O25-C25-C24	123.9(2)	O2-C6-C1*	121.72(13)
C11-C12-S2	122.2(2)	C26-C25-C24	119.2(2)	C5-C6-C1*	116.6(2)
C14-C13-C12	120.1(2)	C25-C26-C21	121.3(2)	N1A-C7A-C4A*	177.6(7)
C13-C14-O14	124.5(2)	O24-C27-C272	111.0(2)	N2A-C8A-C5A*	178.4(10)
C13-C14-C15	119.5(2)	O24-C27-C271	103.7(2)	C5A-C4A-C7A*	122.8(4)
O14-C14-C15	120.2(2)	C272-C27-C271	112.0(3)	C5A-C4A-C3A*	122.0(3)
O15-C15-C16	119.8(2)	O25-C28-C281	111.8(2)	C7A-C4A-C3A*	115.2(3)
O15-C15-C14	116.0(2)	O25-C28-C282	103.9(2)	C2A-C1A-C6A*	122.2(3)
C16-C15-C14	119.8(2)	C281-C28-C282	112.7(2)	C6A-C1A-C11A*	115.8(2)
C15-C16-C11	120.5(2)	C24-O24-C27	120.9(2)	C4A-C5A-C8A*	122.6(3)
O14-C17-C172	111.1(2)	C25-O25-C28	119.9(2)	C4A-C5A-C6A*	121.6(3)
O14-C17-C171	104.9(2)	N1-C7-C4*	176.1(7)	C8A-C5A-C6A*	115.7(3)
C172-C17-C171	112.3(3)	N2-C8-C5*	178.1(18)	C1A-C2A-C3A*	121.3(3)
O15-C18-C182	108.3(2)	C2-C1-C6*	121.7(3)	C1A-C2A-C12A*	123.2(4)
O15-C18-C181	106.7(2)	C5-C4-C7*	123.6(4)	C3A-C2A-C12A*	115.5(2)
C182-C18-C181	113.6(3)	C5-C4-C3*	121.8(3)	O1A-C3A-C4A*	121.69(12)
C14-O14-C17	118.5(2)	C7-C4-C3*	114.6(4)	O1A-C3A-C2A*	121.77(12)
C15-O15-C18	115.8(2)	C2-C1-C11*	122.5(3)	C4A-C3A-C2A*	116.5(2)
C26-C21-C22	119.2(2)	C6-C1-C11*	115.8(2)	O2A-C6A-C1A*	121.89(12)
C26-C21-S1	118.9(2)	C4-C5-C8*	121.9(4)	O2A-C6A-C5A*	121.80(12)
C22-C21-S1	122.0(2)	C4-C5-C6*	121.7(3)	C1A-C6A-C5A*	116.3(2)
C23-C22-C21	120.5(2)	C8-C5-C6*	116.3(3)		
C23-C22-S2	118.4(2)	C1-C2-C3*	121.7(3)		

* = Bindungen wurden fixiert

2,3,7,8-Tetrakis(methylthio)thianthren-DDQ-Chloroform (1/2 /1)

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	0.42993(14)	0.3243(4)	0.19327(8)	0.0298(6)
S2	0.59965(14)	0.3281(4)	0.24864(8)	0.0300(6)
C11	0.4998(6)	0.4251(15)	0.1698(3)	0.027(2)
C12	0.5731(6)	0.4242(15)	0.1932(3)	0.031(2)
C13	0.6279(6)	0.4935(15)	0.1722(3)	0.027(2)
C14	0.6089(6)	0.5591(16)	0.1277(3)	0.029(2)
C15	0.5344(6)	0.5619(15)	0.1034(3)	0.027(2)
C16	0.4806(6)	0.4940(15)	0.1250(3)	0.025(2)
S14	0.67388(15)	0.6546(4)	0.09896(9)	0.0330(7)
C17	0.7612(5)	0.6147(17)	0.1374(4)	0.037(3)
S15	0.5151(2)	0.6529(4)	0.04808(8)	0.0309(6)
C18	0.4169(5)	0.6330(17)	0.0302(4)	0.035(3)
C21	0.4552(6)	0.4074(14)	0.2507(3)	0.027(2)
C22	0.5285(6)	0.4044(15)	0.2739(3)	0.026(2)
C23	0.5446(6)	0.4610(15)	0.3196(3)	0.028(2)
C24	0.4890(6)	0.5127(16)	0.3415(3)	0.030(3)
C25	0.4149(6)	0.5141(15)	0.3169(3)	0.026(2)
C26	0.3994(6)	0.4601(16)	0.2712(3)	0.031(3)
S24	0.50504(14)	0.5848(4)	0.39957(8)	0.0314(6)
C27	0.6037(5)	0.5752(20)	0.4189(4)	0.041(3)
S25	0.34837(14)	0.5934(4)	0.34675(8)	0.0308(6)
C28	0.2641(6)	0.5795(21)	0.3039(4)	0.048(4)
Cl1	0.56159(15)	-0.0543(4)	0.32176(9)	0.0359(7)
Cl2	0.3981(2)	-0.0546(4)	0.26385(8)	0.0355(6)
O1	0.2948(4)	0.0909(12)	0.3167(3)	0.041(2)
O2	0.5701(4)	0.0892(13)	0.4140(3)	0.043(2)
C1	0.4897(6)	0.0135(16)	0.3438(3)	0.030(2)
C2	0.4202(6)	0.0163(16)	0.3191(3)	0.033(3)
C3	0.3571(6)	0.0794(18)	0.3388(3)	0.034(3)
C4	0.3752(6)	0.1394(16)	0.3879(3)	0.030(2)
C5	0.4452(6)	0.1366(17)	0.4130(4)	0.038(3)
C6	0.5090(6)	0.0783(16)	0.3926(4)	0.031(2)
C7	0.3153(6)	0.2052(18)	0.4073(4)	0.040(3)
C8	0.4613(6)	0.1895(19)	0.4605(4)	0.038(3)
N1	0.2676(6)	0.2539(15)	0.4232(4)	0.048(3)
N2	0.4715(6)	0.2280(18)	0.4972(3)	0.053(3)
Cl1A	0.61014(15)	1.1126(4)	-0.13809(10)	0.0392(7)
Cl2A	0.5620(2)	0.8954(4)	-0.05623(10)	0.0434(7)
O1A	0.4048(5)	0.8297(12)	-0.0749(3)	0.048(2)
O2A	0.4834(4)	1.1992(10)	-0.2112(2)	0.030(2)
C1A	0.5213(6)	1.0565(17)	-0.1385(4)	0.034(3)
C2A	0.5017(7)	0.9632(16)	-0.1042(4)	0.035(3)
C3A	0.4224(6)	0.9181(17)	-0.1057(4)	0.035(3)
Cl11	0.2771(2)	0.3012(5)	0.09180(10)	0.0461(8)
Cl12	0.1384(2)	0.2064(6)	0.03155(11)	0.0614(11)
Cl13	0.2682(2)	0.2613(8)	-0.00513(11)	0.0789(15)
C01	0.2336(7)	0.1822(22)	0.0416(4)	0.047(3)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0340(13)	0.034(2)	0.0262(11)	-0.0040(11)	0.0164(10)	-0.0110(13)
S2	0.0344(13)	0.035(2)	0.0250(11)	0.0052(11)	0.0173(10)	0.0090(13)
C11	0.041(6)	0.021(6)	0.023(4)	0.007(4)	0.017(4)	0.016(5)
C12	0.045(6)	0.019(6)	0.035(5)	0.001(5)	0.020(5)	0.014(5)
C13	0.036(6)	0.021(6)	0.027(5)	-0.001(4)	0.016(4)	0.007(5)
C14	0.036(6)	0.031(6)	0.023(4)	0.000(4)	0.016(4)	0.003(5)
C15	0.036(5)	0.022(6)	0.025(5)	-0.002(4)	0.012(4)	0.004(5)
C16	0.034(5)	0.026(6)	0.017(4)	-0.001(4)	0.010(4)	-0.002(5)
S14	0.0338(13)	0.039(2)	0.0329(12)	0.0028(12)	0.0228(11)	-0.0023(13)
C17	0.016(5)	0.042(7)	0.060(7)	0.008(6)	0.023(5)	0.003(5)
S15	0.0404(14)	0.032(2)	0.0251(11)	0.0024(11)	0.0176(10)	0.0022(13)
C18	0.028(5)	0.042(8)	0.038(6)	0.019(5)	0.012(4)	0.009(5)
C21	0.048(6)	0.015(5)	0.022(4)	-0.003(4)	0.016(4)	-0.007(5)
C22	0.035(5)	0.022(6)	0.023(4)	-0.005(4)	0.016(4)	-0.011(5)
C23	0.026(5)	0.022(6)	0.037(5)	-0.003(4)	0.011(4)	-0.010(5)
C24	0.037(6)	0.036(7)	0.022(5)	0.003(4)	0.016(4)	-0.006(5)
C25	0.027(5)	0.023(6)	0.033(5)	-0.001(4)	0.014(4)	-0.004(5)
C26	0.026(5)	0.032(7)	0.037(5)	-0.006(5)	0.012(4)	-0.011(5)
S24	0.0304(13)	0.042(2)	0.0261(12)	-0.0032(12)	0.0148(10)	-0.0002(13)
C27	0.027(5)	0.064(9)	0.035(5)	-0.008(6)	0.012(5)	0.007(6)
S25	0.0305(13)	0.040(2)	0.0260(11)	-0.0017(12)	0.0154(10)	0.0035(13)
C28	0.036(6)	0.077(11)	0.035(6)	-0.012(7)	0.015(5)	-0.003(7)
Cl1	0.0354(14)	0.035(2)	0.0449(14)	-0.0022(12)	0.0246(12)	0.0002(13)
Cl2	0.0442(15)	0.034(2)	0.0313(12)	-0.0007(11)	0.0152(11)	-0.0020(13)
O1	0.038(4)	0.041(5)	0.045(4)	0.000(4)	0.014(4)	-0.004(4)
O2	0.038(5)	0.049(6)	0.044(4)	-0.015(4)	0.012(4)	-0.015(5)
C1	0.034(6)	0.034(7)	0.026(5)	0.003(5)	0.017(4)	0.002(5)
C2	0.039(6)	0.033(7)	0.032(5)	0.004(5)	0.017(5)	-0.013(6)
C3	0.032(6)	0.041(8)	0.031(5)	0.016(5)	0.007(4)	0.006(6)
C4	0.034(5)	0.028(6)	0.030(5)	-0.001(5)	0.013(4)	0.002(5)
C5	0.048(7)	0.040(7)	0.032(5)	-0.011(5)	0.026(5)	0.001(6)
C6	0.034(6)	0.028(7)	0.035(5)	-0.006(5)	0.013(5)	-0.004(5)
C7	0.039(6)	0.042(8)	0.043(6)	0.001(6)	0.021(5)	0.001(6)
C8	0.037(6)	0.049(8)	0.030(5)	-0.002(6)	0.011(5)	-0.001(6)
N1	0.043(6)	0.038(7)	0.069(7)	-0.003(6)	0.028(5)	0.001(6)
N2	0.049(6)	0.071(9)	0.042(6)	-0.010(6)	0.014(5)	-0.002(7)
Cl1A	0.0343(14)	0.036(2)	0.050(2)	-0.0128(13)	0.0155(12)	-0.0022(13)
Cl2A	0.056(2)	0.032(2)	0.0386(14)	0.0026(13)	0.0023(13)	0.010(2)
O1A	0.068(6)	0.035(5)	0.051(5)	0.021(4)	0.034(4)	0.008(5)
O2A	0.036(4)	0.025(4)	0.034(4)	-0.006(3)	0.018(3)	-0.004(4)
C1A	0.036(6)	0.034(7)	0.035(5)	-0.002(5)	0.016(5)	-0.012(5)
C2A	0.045(7)	0.022(6)	0.040(6)	-0.002(5)	0.013(5)	0.000(5)
C3A	0.040(6)	0.032(7)	0.038(6)	0.002(5)	0.021(5)	-0.010(6)
C4A	0.043(6)	0.017(6)	0.033(5)	0.002(4)	0.019(5)	-0.003(5)
C5A	0.020(5)	0.033(7)	0.023(4)	-0.001(4)	0.006(4)	-0.010(5)
C6A	0.023(5)	0.027(6)	0.038(5)	-0.003(5)	0.016(4)	-0.004(5)
C7A	0.047(7)	0.021(6)	0.040(6)	0.006(5)	0.025(5)	0.002(6)
C8A	0.037(6)	0.029(6)	0.031(5)	0.000(5)	0.018(5)	-0.009(5)
N1A	0.052(6)	0.031(6)	0.065(7)	0.002(5)	0.036(6)	-0.011(5)
N2A	0.043(5)	0.034(6)	0.042(5)	0.008(5)	0.010(4)	-0.004(5)
Cl11	0.043(2)	0.049(2)	0.050(2)	-0.0007(14)	0.0183(13)	0.000(2)
Cl12	0.037(2)	0.100(3)	0.052(2)	0.006(2)	0.0181(13)	-0.005(2)
Cl13	0.054(2)	0.144(5)	0.044(2)	0.019(2)	0.0238(15)	-0.016(3)
C01	0.050(8)	0.052(9)	0.044(7)	0.005(6)	0.019(6)	-0.007(7)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.784(9)	C25-S25	1.769(10)	C1A-C6A	1.495(15)
S1-C11	1.762(10)	C25-C26	1.393(13)	C2A-C12A	1.694(12)
S2-C22	1.747(10)	C27-S24	1.803(10)	C2A-C3A	1.502(15)
S2-C12	1.769(11)	C28-S25	1.802(11)	C3A-O1A	1.225(11)
C11-C16	1.402(12)	C1-C11	1.685(10)	C3A-C4A	1.49(2)
C11-C12	1.393(15)	C1-C2	1.345(15)	C4A-C7A	1.439(15)
C12-C13	1.399(13)	C1-C6	1.500(14)	C7A-N1A	1.129(14)
C13-C14	1.385(13)	C2-C12	1.693(11)	C4A-C5A	1.357(12)
C14-S14	1.767(10)	C2-C3	1.495(14)	C5A-C8A	1.468(14)
C14-C15	1.420(14)	C3-O1	1.208(12)	C8A-N2A	1.103(13)
C15-S15	1.745(10)	C3-C4	1.498(14)	C5A-C6A	1.490(12)
C15-C16	1.393(12)	C4-C7	1.442(13)	C6A-O2A	1.223(12)
C17-S14	1.800(11)	C7-N1	1.150(13)	C111-C01	1.771(13)
C18-S15	1.794(10)	C4-C5	1.357(15)	C112-C01	1.739(13)
C21-C26	1.367(13)	C5-C8	1.438(14)	C113-C01	1.755(12)
C21-C22	1.392(14)	C8-N2	1.108(14)		
C22-C23	1.397(12)	C5-C6	1.506(13)		
C23-C24	1.389(13)	C6-O2	1.181(13)		
C24-S24	1.775(10)	C1A-C11A	1.699(11)		
C24-C25	1.416(14)	C1A-C2A	1.342(14)		

4. Bindungswinkel [°]

C11-S1-C21	100.2(5)	S24-C24-C25	116.6(7)	O2-C6-C1	123.3(10)
C12-S2-C22	101.2(5)	C23-C24-C25	119.7(9)	C5-C6-C1	116.0(10)
C16-C11-C12	120.1(9)	S25-C25-C26	124.5(8)	N1A-C7A-C4A	177.7(12)
C16-C11-S1	118.0(8)	S25-C25-C24	116.6(7)	N2A-C8A-C5A	178.3(13)
C12-C11-S1	121.6(7)	C26-C25-C24	118.9(9)	C5A-C4A-C7A	122.1(10)
C13-C12-C11	120.1(9)	C25-C26-C21	120.1(10)	C5A-C4A-C3A	120.4(10)
C13-C12-S2	118.6(9)	C24-S24-C27	104.4(5)	C7A-C4A-C3A	117.4(8)
C11-C12-S2	121.2(8)	C25-S25-C28	102.6(5)	C2A-C1A-C6A	121.4(10)
C14-C13-C12	119.6(10)	N1-C7-C4	178.4(14)	C6A-C1A-C11A	115.9(7)
C13-C14-S14	122.8(8)	N2-C8-C5	177.6(13)	C2A-C1A-C11A	122.6(10)
C13-C14-C15	121.1(9)	C2-C1-C6	122.1(9)	C4A-C5A-C8A	121.5(9)
S14-C14-C15	116.0(7)	C5-C4-C7	121.0(10)	C4A-C5A-C6A	121.8(9)
S15-C15-C16	123.5(8)	C5-C4-C3	121.7(9)	C8A-C5A-C6A	116.7(8)
S15-C15-C14	118.1(7)	C7-C4-C3	117.3(10)	C1A-C2A-C3A	120.9(11)
C16-C15-C14	118.4(9)	C2-C1-C11	122.5(8)	C1A-C2A-C12A	123.7(10)
C15-C16-C11	120.6(10)	C6-C1-C11	115.3(8)	C3A-C2A-C12A	115.4(8)
C14-S14-C17	104.1(5)	C4-C5-C8	121.0(9)	O1A-C3A-C4A	120.9(10)
C15-S15-C18	104.0(5)	C4-C5-C6	121.6(9)	O1A-C3A-C2A	120.8(11)
C26-C21-C22	122.5(9)	C8-C5-C6	117.4(10)	C4A-C3A-C2A	118.0(9)
C26-C21-S1	117.2(8)	C1-C2-C3	122.0(9)	O2A-C6A-C1A	121.4(9)
C22-C21-S1	120.1(7)	C1-C2-C12	122.4(8)	O2A-C6A-C5A	121.1(10)
C23-C22-C21	117.7(9)	C3-C2-C12	115.5(8)	C1A-C6A-C5A	117.3(8)
C23-C22-S2	119.5(8)	O1-C3-C2	123.2(10)	C112-C01-C113	111.2(7)
C21-C22-S2	122.8(7)	O1-C3-C4	120.2(10)	C112-C01-C111	111.1(7)
C22-C23-C24	121.1(10)	C2-C3-C4	116.5(9)	C113-C01-C111	109.6(7)
S24-C24-C23	123.7(8)	O2-C6-C5	120.7(10)		

2,3,7,8-Tetramethoxythianthren-DCID 1:1

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
S1	0.24971(5)	0.45312(4)	0.37167(4)	0.04998(15)
S2	-0.02093(5)	0.30042(4)	0.28371(3)	0.05018(15)
C11	0.2393(2)	0.34054(14)	0.38721(13)	0.0424(4)
C12	0.1231(2)	0.27434(14)	0.34888(12)	0.0421(4)
C13	0.1186(2)	0.18504(14)	0.36037(13)	0.0430(4)
C14	0.2305(2)	0.16182(13)	0.40936(12)	0.0409(4)
C15	0.3490(2)	0.22960(14)	0.44878(12)	0.0414(4)
C16	0.3518(2)	0.31817(14)	0.43814(13)	0.0428(4)
O14	0.23783(15)	0.07705(10)	0.42401(10)	0.0503(3)
C17	0.1184(2)	0.0083(2)	0.3925(2)	0.0591(6)
O15	0.45383(14)	0.20098(10)	0.49633(10)	0.0522(4)
C18	0.5755(2)	0.2667(2)	0.5349(2)	0.0612(6)
C21	0.0989(2)	0.47799(13)	0.38298(13)	0.0415(4)
C22	-0.0180(2)	0.41206(13)	0.34491(12)	0.0413(4)
C23	-0.1370(2)	0.43453(13)	0.35231(12)	0.0413(4)
C24	-0.1393(2)	0.52347(13)	0.39454(12)	0.0391(4)
C25	-0.0201(2)	0.59028(13)	0.43299(12)	0.0399(4)
C26	0.0976(2)	0.56639(13)	0.42837(13)	0.0421(4)
O24	-0.24878(14)	0.55336(10)	0.40422(10)	0.0483(3)
C27	-0.3700(2)	0.4873(2)	0.3706(2)	0.0609(6)
O25	-0.03245(14)	0.67516(10)	0.47353(10)	0.0488(3)
C28	0.0853(2)	0.74375(15)	0.5169(2)	0.0524(5)
S3	0.77067(5)	-0.04288(4)	0.21578(3)	0.05152(15)
S4	0.49671(5)	-0.19192(4)	0.12890(4)	0.0525(2)
C31	0.7626(2)	-0.15276(14)	0.14901(13)	0.0437(4)
C32	0.6438(2)	-0.21722(14)	0.11133(13)	0.0434(4)
C33	0.6403(2)	-0.30398(14)	0.06034(13)	0.0443(4)
C34	0.7548(2)	-0.32762(13)	0.04870(13)	0.0418(4)
C35	0.8752(2)	-0.26157(14)	0.08634(13)	0.0417(4)
C36	0.8782(2)	-0.17499(14)	0.13515(13)	0.0436(4)
O34	0.76361(15)	-0.41061(10)	0.00203(10)	0.0513(4)
C37	0.6471(2)	-0.4821(2)	-0.0333(2)	0.0567(5)
O35	0.98166(14)	-0.29123(10)	0.06931(11)	0.0524(4)
C38	1.1041(2)	-0.2278(2)	0.1020(2)	0.0657(7)
C41	0.6257(2)	-0.01259(14)	0.15641(12)	0.0416(4)
C42	0.5074(2)	-0.07729(14)	0.11875(13)	0.0426(4)
C43	0.3932(2)	-0.05092(13)	0.07433(13)	0.0414(4)
C44	0.3966(2)	0.03979(13)	0.06965(12)	0.0388(4)
C45	0.5170(2)	0.10550(13)	0.10778(12)	0.0400(4)
C46	0.6307(2)	0.07872(13)	0.14995(12)	0.0424(4)
O44	0.29091(13)	0.07281(10)	0.02920(9)	0.0466(3)
C47	0.1686(2)	0.0067(2)	-0.01465(14)	0.0500(5)
O45	0.50989(14)	0.19222(10)	0.09837(10)	0.0504(3)
C48	0.6308(2)	0.2598(2)	0.1282(2)	0.0617(6)
C1	-0.0735(3)	0.4539(2)	0.1313(2)	0.0701(7)
C2	0.0524(4)	0.4456(2)	0.1277(2)	0.0822(9)
C3	0.1615(3)	0.5155(2)	0.1731(2)	0.0761(8)
C4	0.1514(3)	0.5974(2)	0.2225(2)	0.0622(6)
C5	0.0259(2)	0.6070(2)	0.22651(13)	0.0486(5)
C6	-0.0111(2)	0.68637(15)	0.27471(13)	0.0459(4)
O61	0.0604(2)	0.76036(12)	0.31807(11)	0.0614(4)

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
C7	-0.1568(2)	0.65779(14)	0.25952(13)	0.0450(4)
C71	-0.2304(2)	0.70733(15)	0.29571(14)	0.0484(5)
C711	-0.3699(2)	0.6759(2)	0.2789(2)	0.0598(6)
N711	-0.4804(2)	0.6570(2)	0.2680(2)	0.0853(8)
C712	-0.1747(2)	0.7962(2)	0.3570(2)	0.0558(5)
N712	-0.1359(3)	0.8665(2)	0.4061(2)	0.0747(6)
C8	-0.2031(2)	0.56228(15)	0.19946(13)	0.0477(5)
O81	-0.3151(2)	0.51743(12)	0.17253(11)	0.0635(4)
C9	-0.0846(2)	0.5360(2)	0.18220(14)	0.0514(5)
C1A	0.3808(3)	-0.0624(2)	0.3068(2)	0.0674(7)
C2A	0.4963(4)	-0.0787(2)	0.3585(2)	0.0787(8)
C3A	0.6126(3)	-0.0122(2)	0.3918(2)	0.0783(8)
C4A	0.6174(3)	0.0725(2)	0.3734(2)	0.0644(6)
C5A	0.5024(2)	0.09004(15)	0.32117(13)	0.0476(5)
C6A	0.4824(2)	0.17502(14)	0.29380(13)	0.0452(4)
O61A	0.5617(2)	0.24714(11)	0.31290(11)	0.0583(4)
C7A	0.3401(2)	0.15456(13)	0.23741(12)	0.0417(4)
C71A	0.2802(2)	0.21182(14)	0.19539(13)	0.0449(4)
C711A	0.1436(2)	0.1887(2)	0.14211(15)	0.0532(5)
N711A	0.0371(2)	0.1786(2)	0.0995(2)	0.0754(6)
C712A	0.3467(2)	0.30183(15)	0.19795(15)	0.0506(5)
N712A	0.3895(2)	0.37336(14)	0.1949(2)	0.0697(6)
C8A	0.2791(2)	0.05829(14)	0.23485(13)	0.0455(4)
O81A	0.1654(2)	0.01812(11)	0.19520(11)	0.0581(4)
C9A	0.3855(2)	0.02334(15)	0.28819(13)	0.0490(5)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0446(3)	0.0465(3)	0.0719(3)	0.0253(2)	0.0286(2)	0.0160(2)
S2	0.0478(3)	0.0474(3)	0.0463(3)	0.0033(2)	0.0043(2)	0.0182(2)
C11	0.0421(10)	0.0418(10)	0.0482(10)	0.0130(8)	0.0189(8)	0.0139(8)
C12	0.0402(10)	0.0425(10)	0.0436(10)	0.0087(8)	0.0134(8)	0.0137(8)
C13	0.0389(10)	0.0416(10)	0.0465(10)	0.0073(8)	0.0138(8)	0.0089(8)
C14	0.0432(10)	0.0385(9)	0.0446(10)	0.0113(8)	0.0177(8)	0.0117(8)
C15	0.0373(9)	0.0460(10)	0.0439(10)	0.0135(8)	0.0144(8)	0.0127(8)
C16	0.0369(9)	0.0416(10)	0.0509(11)	0.0113(8)	0.0162(8)	0.0083(8)
O14	0.0477(8)	0.0406(7)	0.0636(9)	0.0186(6)	0.0157(7)	0.0099(6)
C17	0.0592(14)	0.0423(11)	0.070(2)	0.0144(10)	0.0161(12)	0.0012(10)
O15	0.0394(7)	0.0529(8)	0.0628(9)	0.0218(7)	0.0084(6)	0.0119(6)
C18	0.0410(11)	0.070(2)	0.0664(15)	0.0233(13)	0.0060(10)	0.0092(11)
C21	0.0417(10)	0.0434(10)	0.0458(10)	0.0186(8)	0.0164(8)	0.0147(8)
C22	0.0425(10)	0.0422(10)	0.0398(9)	0.0126(8)	0.0107(8)	0.0142(8)
C23	0.0381(9)	0.0410(10)	0.0419(10)	0.0105(8)	0.0080(8)	0.0100(8)
C24	0.0381(9)	0.0416(10)	0.0405(9)	0.0134(8)	0.0129(7)	0.0128(8)
C25	0.0436(10)	0.0373(9)	0.0422(9)	0.0139(8)	0.0152(8)	0.0116(8)
C26	0.0385(9)	0.0404(10)	0.0484(10)	0.0154(8)	0.0129(8)	0.0081(8)
O24	0.0381(7)	0.0451(8)	0.0616(9)	0.0091(6)	0.0186(6)	0.0109(6)
C27	0.0409(11)	0.0540(13)	0.086(2)	0.0132(12)	0.0217(11)	0.0086(10)
O25	0.0447(8)	0.0392(7)	0.0590(8)	0.0049(6)	0.0172(7)	0.0088(6)
C28	0.0516(12)	0.0429(11)	0.0571(12)	0.0048(9)	0.0173(10)	0.0052(9)
S3	0.0492(3)	0.0508(3)	0.0472(3)	0.0073(2)	0.0044(2)	0.0194(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S4	0.0482(3)	0.0474(3)	0.0786(4)	0.0288(3)	0.0338(3)	0.0173(2)
C31	0.0435(10)	0.0441(10)	0.0469(10)	0.0168(8)	0.0133(8)	0.0160(8)
C32	0.0420(10)	0.0442(10)	0.0515(11)	0.0211(8)	0.0177(8)	0.0142(8)
C33	0.0389(10)	0.0437(10)	0.0528(11)	0.0172(9)	0.0155(8)	0.0084(8)
C34	0.0433(10)	0.0393(9)	0.0464(10)	0.0150(8)	0.0165(8)	0.0100(8)
C35	0.0379(9)	0.0459(10)	0.0465(10)	0.0177(8)	0.0156(8)	0.0123(8)
C36	0.0381(10)	0.0436(10)	0.0488(10)	0.0166(8)	0.0101(8)	0.0089(8)
O34	0.0467(8)	0.0444(8)	0.0622(9)	0.0067(7)	0.0226(7)	0.0073(6)
C37	0.0579(13)	0.0483(12)	0.0597(13)	0.0063(10)	0.0228(11)	0.0006(10)
O35	0.0399(7)	0.0498(8)	0.0697(10)	0.0123(7)	0.0228(7)	0.0108(6)
C38	0.0392(11)	0.0625(15)	0.094(2)	0.0183(14)	0.0228(12)	0.0068(10)
C41	0.0412(10)	0.0441(10)	0.0412(9)	0.0106(8)	0.0137(8)	0.0142(8)
C42	0.0431(10)	0.0441(10)	0.0469(10)	0.0146(8)	0.0200(8)	0.0144(8)
C43	0.0376(9)	0.0410(10)	0.0480(10)	0.0104(8)	0.0180(8)	0.0089(8)
C44	0.0373(9)	0.0429(10)	0.0393(9)	0.0109(8)	0.0146(7)	0.0133(8)
C45	0.0423(10)	0.0381(9)	0.0412(9)	0.0099(7)	0.0149(8)	0.0115(8)
C46	0.0392(10)	0.0414(10)	0.0440(10)	0.0078(8)	0.0119(8)	0.0086(8)
O44	0.0374(7)	0.0473(8)	0.0528(8)	0.0148(6)	0.0086(6)	0.0117(6)
C47	0.0349(10)	0.0559(12)	0.0538(12)	0.0130(10)	0.0091(8)	0.0048(9)
O45	0.0443(8)	0.0393(7)	0.0640(9)	0.0155(6)	0.0107(7)	0.0089(6)
C48	0.0517(13)	0.0435(12)	0.083(2)	0.0178(11)	0.0140(12)	0.0005(10)
C1	0.100(2)	0.0554(14)	0.0640(15)	0.0141(12)	0.037(2)	0.0261(15)
C2	0.123(3)	0.074(2)	0.081(2)	0.026(2)	0.062(2)	0.052(2)
C3	0.092(2)	0.093(2)	0.080(2)	0.043(2)	0.055(2)	0.055(2)
C4	0.0621(15)	0.083(2)	0.0635(14)	0.0363(13)	0.0329(12)	0.0331(14)
C5	0.0543(12)	0.0559(12)	0.0476(11)	0.0227(9)	0.0229(9)	0.0226(10)
C6	0.0463(11)	0.0496(11)	0.0461(10)	0.0175(9)	0.0163(9)	0.0128(9)
O61	0.0546(9)	0.0565(10)	0.0690(10)	0.0105(8)	0.0203(8)	0.0063(8)
C7	0.0494(11)	0.0436(10)	0.0478(10)	0.0172(8)	0.0182(9)	0.0154(9)
C71	0.0492(11)	0.0498(11)	0.0533(11)	0.0201(9)	0.0193(9)	0.0175(9)
C711	0.0550(14)	0.0620(14)	0.077(2)	0.0308(12)	0.0301(12)	0.0238(11)
N711	0.0588(14)	0.091(2)	0.124(2)	0.046(2)	0.0397(14)	0.0269(13)
C712	0.0622(14)	0.0516(13)	0.0630(14)	0.0173(11)	0.0270(11)	0.0240(11)
N712	0.084(2)	0.0602(13)	0.082(2)	0.0082(12)	0.0317(13)	0.0252(12)
C8	0.0547(12)	0.0466(11)	0.0437(10)	0.0157(9)	0.0155(9)	0.0116(9)
O81	0.0612(10)	0.0592(10)	0.0637(10)	0.0145(8)	0.0161(8)	0.0027(8)
C9	0.0682(14)	0.0499(12)	0.0463(11)	0.0198(9)	0.0244(10)	0.0217(10)
C1A	0.090(2)	0.0510(13)	0.068(2)	0.0242(12)	0.0288(14)	0.0184(13)
C2A	0.110(3)	0.067(2)	0.075(2)	0.0364(15)	0.032(2)	0.040(2)
C3A	0.095(2)	0.084(2)	0.061(2)	0.0261(14)	0.0152(15)	0.050(2)
C4A	0.065(2)	0.0650(15)	0.0570(13)	0.0107(11)	0.0079(11)	0.0261(13)
C5A	0.0534(12)	0.0479(11)	0.0403(10)	0.0078(8)	0.0134(9)	0.0167(9)
C6A	0.0431(10)	0.0440(10)	0.0436(10)	0.0051(8)	0.0109(8)	0.0102(8)
O61A	0.0482(8)	0.0470(8)	0.0693(10)	0.0088(7)	0.0106(7)	0.0040(7)
C7A	0.0428(10)	0.0385(9)	0.0421(10)	0.0070(8)	0.0136(8)	0.0085(8)
C71A	0.0437(10)	0.0418(10)	0.0460(10)	0.0082(8)	0.0118(8)	0.0094(8)
C711A	0.0494(12)	0.0474(11)	0.0554(12)	0.0085(9)	0.0087(10)	0.0112(9)
N711A	0.0547(13)	0.0670(14)	0.082(2)	0.0081(12)	-0.0037(11)	0.0119(10)
C712A	0.0487(11)	0.0439(11)	0.0580(12)	0.0156(9)	0.0125(10)	0.0132(9)
N712A	0.0643(13)	0.0503(12)	0.090(2)	0.0270(11)	0.0134(11)	0.0106(10)
C8A	0.0522(12)	0.0415(10)	0.0423(10)	0.0082(8)	0.0179(9)	0.0071(9)
O81A	0.0513(9)	0.0521(9)	0.0625(9)	0.0115(7)	0.0128(7)	0.0002(7)
C9A	0.0625(13)	0.0442(11)	0.0446(10)	0.0130(8)	0.0206(9)	0.0158(9)

3. Bindungslängen [Å]

S1-C21	1.766(2)	C31-C36	1.400(3)	C6-C7	1.502(3)
S1-C11	1.764(2)	C31-C32	1.389(3)	C7-C71	1.340(3)
S2-C22	1.769(2)	C32-C33	1.394(3)	C71-C711	1.439(3)
S2-C12	1.768(2)	C33-C34	1.381(3)	C71-C712	1.438(3)
C11-C16	1.396(3)	C34-O34	1.360(2)	C711-N711	1.137(3)
C11-C12	1.383(3)	C34-C35	1.413(3)	C712-N712	1.139(3)
C12-C13	1.396(3)	C35-O35	1.365(2)	C7-C8	1.500(3)
C13-C14	1.384(3)	C35-C36	1.378(3)	C8-O81	1.208(3)
C14-O14	1.359(2)	C37-O34	1.426(3)	C8-C9	1.472(3)
C14-C15	1.412(3)	C38-O35	1.409(3)	C1A-C2A	1.383(4)
C15-O15	1.362(2)	C41-C46	1.398(3)	C1A-C9A	1.390(3)
C15-C16	1.381(3)	C41-C42	1.387(3)	C2A-C3A	1.384(5)
C17-O14	1.426(3)	C42-C43	1.398(3)	C3A-C4A	1.373(4)
C18-O15	1.421(3)	C43-C44	1.382(3)	C4A-C5A	1.391(3)
C21-C26	1.393(3)	C44-O44	1.361(2)	C5A-C9A	1.390(3)
C21-C22	1.386(3)	C44-C45	1.410(3)	C5A-C6A	1.470(3)
C22-C23	1.400(3)	C45-O45	1.359(2)	C6A-O61A	1.210(3)
C23-C24	1.385(3)	C45-C46	1.384(3)	C6A-C7A	1.503(3)
C24-O24	1.356(2)	C47-O44	1.435(2)	C7A-C71A	1.343(3)
C24-C25	1.410(3)	C48-O45	1.429(3)	C71A-C711A	1.437(3)
C25-O25	1.359(2)	C1-C2	1.394(4)	C71A-C712A	1.434(3)
C25-C26	1.381(3)	C1-C9	1.389(3)	C711A-N711A	1.135(3)
C27-O24	1.418(3)	C2-C3	1.375(5)	C712A-N712A	1.132(3)
C28-O25	1.419(3)	C3-C4	1.371(4)	C7A-C8A	1.498(3)
S3-C41	1.769(2)	C4-C5	1.397(3)	C8A-O81A	1.215(3)
S3-C31	1.770(2)	C5-C9	1.391(3)	C8A-C9A	1.470(3)
S4-C42	1.763(2)	C5-C6	1.466(3)		
S4-C32	1.766(2)	C6-O61	1.215(3)		

4. Bindungswinkel [°]

C11-S1-C21	100.85(9)	C23-C22-S2	121.12(15)	C33-C34-C35	119.3(2)
C12-S2-C22	101.03(9)	C21-C22-S2	118.98(15)	O34-C34-C35	115.0(2)
C16-C11-C12	119.9(2)	C22-C23-C24	120.2(2)	O35-C35-C36	125.3(2)
C16-C11-S1	118.8(2)	O24-C24-C23	125.3(2)	O35-C35-C34	114.6(2)
C12-C11-S1	121.3(2)	O24-C24-C25	115.1(2)	C36-C35-C34	120.1(2)
C13-C12-C11	120.1(2)	C23-C24-C25	119.6(2)	C35-C36-C31	120.2(2)
C13-C12-S2	118.9(2)	O25-C25-C26	125.1(2)	C34-O34-C37	117.7(2)
C11-C12-S2	121.0(2)	O25-C25-C24	115.2(2)	C35-O35-C38	117.8(2)
C14-C13-C12	120.3(2)	C26-C25-C24	119.7(2)	C46-C41-C42	120.1(2)
C13-C14-O14	125.3(2)	C25-C26-C21	120.6(2)	C46-C41-S3	119.00(15)
C13-C14-C15	119.5(2)	C24-O24-C27	117.2(2)	C42-C41-S3	120.87(15)
O14-C14-C15	115.2(2)	C25-O25-C28	117.5(2)	C43-C42-C41	119.8(2)
O15-C15-C16	124.7(2)	C31-S3-C41	101.10(9)	C43-C42-S4	119.1(2)
O15-C15-C14	115.6(2)	C32-S4-C42	101.10(9)	C41-C42-S4	121.13(15)
C16-C15-C14	119.7(2)	C36-C31-C32	119.8(2)	C42-C43-C44	120.4(2)
C15-C16-C11	120.4(2)	C36-C31-S3	119.2(2)	O44-C44-C43	125.1(2)
C14-O14-C17	117.7(2)	C32-C31-S3	120.9(2)	O44-C44-C45	115.2(2)
C15-O15-C18	117.0(2)	C33-C32-C31	119.9(2)	C43-C44-C45	119.7(2)
C26-C21-C22	119.9(2)	C33-C32-S4	119.2(2)	O45-C45-C46	125.3(2)
C26-C21-S1	120.97(15)	C31-C32-S4	120.9(2)	O45-C45-C44	115.0(2)
C22-C21-S1	119.09(15)	C34-C33-C32	120.6(2)	C46-C45-C44	119.7(2)

C23-C22-C21	119.9(2)	C33-C34-O34	125.7(2)	C45-C46-C41	120.2(2)
C44-O44-C47	116.7(2)	C7-C8-O81	126.0(2)	C5A-C6A-C7A	105.4(2)
C45-O45-C48	117.7(2)	C7-C6-O61	126.7(2)	C5A-C6A-O61A	128.1(2)
C1-C2-C3	121.6(3)	C7-C71-C711	123.5(2)	C6A-C7A-C71A	125.8(2)
C1-C9-C5	120.7(2)	C7-C71-C712	122.2(2)	C6A-C7A-C8A	107.7(2)
C1-C9-C8	128.8(2)	C71-C711-N711	175.4(3)	C6A-C5A-C9A	110.8(2)
C2-C3-C4	121.7(3)	C71-C712-N712	176.9(3)	C7A-C8A-C9A	105.8(2)
C2-C1-C9	117.3(3)	C71-C7-C8	126.4(2)	C7A-C8A-O81A	126.2(2)
C3-C4-C5	117.5(3)	C711-C71-C712	114.3(2)	C7A-C6A-O61A	126.5(2)
C4-C5-C6	128.3(2)	O81-C8-C9	128.3(2)	C7A-C71A-C711A	123.6(2)
C4-C5-C9	121.2(2)	C1A-C2A-C3A	121.7(3)	C7A-C71A-C712A	123.3(2)
C5-C6-C7	105.8(2)	C1A-C9A-C5A	120.7(2)	C71A-C711A-N711A	173.7(3)
C5-C6-O61	127.5(2)	C1A-C9A-C8A	128.9(2)	C71A-C712A-N712A	174.0(2)
C5-C9-C8	110.4(2)	C2A-C3A-C4A	120.8(3)	C71A-C7A-C8A	126.5(2)
C6-C7-C71	126.1(2)	C2A-C1A-C9A	117.6(3)	C711A-C71A-C712A	113.1(2)
C6-C7-C8	107.4(2)	C3A-C4A-C5A	118.4(3)	O81A-C8A-C9A	128.0(2)
C6-C5-C9	110.5(2)	C4A-C5A-C6A	128.4(2)	C8A-C9A-C5A	110.3(2)
C7-C8-C9	105.7(2)	C4A-C5A-C9A	120.8(2)		

2,3,7,8-Tetramethoxydibenzothiaseleninium-triiodid

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Se1	0.61150(11)	0.37061(9)	0.39798(7)	0.0225(2)
S1	0.61150(11)	0.37061(9)	0.39798(7)	0.0225(2)
Se2	0.74199(12)	0.70052(9)	0.49658(7)	0.0248(2)
S2	0.74199(12)	0.70052(9)	0.49658(7)	0.0248(2)
C11	0.7597(7)	0.4486(6)	0.5259(4)	0.0178(11)
C12	0.8157(7)	0.5722(5)	0.5596(5)	0.0172(11)
C13	0.9345(8)	0.6138(5)	0.6592(5)	0.0180(11)
C14	0.9915(7)	0.5320(5)	0.7237(4)	0.0157(11)
C15	0.9305(8)	0.4053(5)	0.6908(5)	0.0172(11)
C16	0.8180(8)	0.3648(5)	0.5926(5)	0.0179(11)
O14	1.1043(6)	0.5614(4)	0.8209(3)	0.0226(9)
C17	1.1786(9)	0.6870(6)	0.8557(6)	0.0262(13)
O15	0.9946(6)	0.3330(4)	0.7608(4)	0.0229(9)
C18	0.9340(10)	0.2044(6)	0.7325(6)	0.0318(15)
C21	0.5661(7)	0.5012(5)	0.3252(5)	0.0173(11)
C22	0.6261(7)	0.6251(6)	0.3591(5)	0.0183(11)
C23	0.5852(8)	0.7101(5)	0.2877(5)	0.0188(11)
C24	0.4836(8)	0.6707(5)	0.1847(5)	0.0178(11)
C25	0.4183(8)	0.5454(6)	0.1523(5)	0.0193(11)
C26	0.4631(8)	0.4623(5)	0.2205(5)	0.0180(11)
O24	0.4401(6)	0.7444(4)	0.1090(4)	0.0265(10)
C27	0.5217(11)	0.8711(6)	0.1308(6)	0.0361(17)
O25	0.3189(6)	0.5186(4)	0.0510(3)	0.0252(10)
C28	0.2459(10)	0.3928(6)	0.0145(5)	0.0287(14)
I1	0.5000	0.0000	0.5000	0.02558(16)
I2	0.18672(6)	-0.06425(4)	0.61243(4)	0.03020(14)
I3	1.0000	0.0000	0.0000	0.02615(16)
I4	1.24416(6)	0.11311(4)	0.20155(4)	0.03185(15)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
S1	0.0204(4)	0.0337(5)	0.0148(4)	0.0072(3)	-0.0010(3)	0.0094(4)
S2	0.0216(4)	0.0325(5)	0.0180(4)	0.0108(3)	-0.0051(3)	0.0017(4)
Se1	0.0204(4)	0.0337(5)	0.0148(4)	0.0072(3)	-0.0010(3)	0.0094(4)
Se2	0.0216(4)	0.0325(5)	0.0180(4)	0.0108(3)	-0.0051(3)	0.0017(4)
C11	0.018(3)	0.024(3)	0.009(2)	0.000(2)	-0.0016(19)	0.003(2)
C12	0.013(2)	0.022(3)	0.018(3)	0.006(2)	0.001(2)	0.006(2)
C13	0.020(3)	0.012(3)	0.020(3)	0.001(2)	0.000(2)	0.001(2)
C14	0.016(3)	0.016(3)	0.014(2)	0.000(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C15	0.020(3)	0.018(3)	0.015(3)	0.005(2)	0.002(2)	0.006(2)
C16	0.019(3)	0.015(3)	0.018(3)	0.000(2)	0.000(2)	0.003(2)
O14	0.029(2)	0.017(2)	0.017(2)	0.0013(16)	-0.0082(17)	0.0026(17)
C17	0.029(3)	0.019(3)	0.026(3)	-0.004(2)	-0.005(2)	0.002(2)
O15	0.032(2)	0.015(2)	0.021(2)	0.0039(16)	-0.0068(17)	0.0064(17)
C18	0.043(4)	0.016(3)	0.034(4)	0.009(3)	-0.005(3)	0.004(3)
C21	0.017(3)	0.021(3)	0.016(3)	0.005(2)	0.002(2)	0.007(2)
C22	0.015(3)	0.027(3)	0.012(2)	0.002(2)	-0.0001(19)	0.002(2)
C23	0.021(3)	0.015(3)	0.019(3)	0.000(2)	0.001(2)	0.002(2)
C24	0.022(3)	0.016(3)	0.017(3)	0.004(2)	0.003(2)	0.007(2)
C25	0.022(3)	0.020(3)	0.014(3)	0.001(2)	-0.002(2)	0.004(2)
C26	0.021(3)	0.016(3)	0.018(3)	0.004(2)	0.001(2)	0.005(2)
O24	0.040(3)	0.017(2)	0.021(2)	0.0076(17)	-0.0052(19)	0.0073(19)
C27	0.054(5)	0.020(3)	0.035(4)	0.013(3)	0.001(3)	0.009(3)
O25	0.035(2)	0.020(2)	0.015(2)	0.0019(16)	-0.0094(17)	0.0010(18)
C28	0.039(4)	0.019(3)	0.019(3)	0.002(2)	-0.008(3)	-0.006(3)
I1	0.0324(3)	0.0155(3)	0.0250(3)	-0.0004(2)	-0.0052(2)	0.0026(2)
I2	0.0335(3)	0.0190(2)	0.0343(3)	-0.00043(17)	0.00248(18)	-0.00054(17)
I3	0.0333(3)	0.0180(3)	0.0282(3)	0.0060(2)	0.0045(2)	0.0064(2)
I4	0.0413(3)	0.0172(2)	0.0345(3)	0.00144(17)	-0.00409(19)	0.00654(18)

3. Bindungslängen [Å]

Se1/S1-C11	1.862(6)	C18-O15	1.440(8)
Se1/S1-C21	1.866(6)	C21-C26	1.408(8)
Se2/S2-C12	1.865(6)	C21-C22	1.399(8)
Se2/S2-C22	1.854(6)	C22-C23	1.413(8)
C11-C16	1.413(8)	C23-C24	1.387(8)
C11-C12	1.393(8)	C24-O24	1.358(7)
C12-C13	1.418(8)	C24-C25	1.416(8)
C13-C14	1.375(8)	C25-O25	1.352(7)
C14-O14	1.360(7)	C25-C26	1.381(8)
C14-C15	1.427(8)	C27-O24	1.438(8)
C15-O15	1.356(7)	C28-O25	1.437(7)
C15-C16	1.380(8)	I1-I2	2.9332(5)
C17-O14	1.433(7)	I3-I4	2.9415(4)

4. Bindungswinkel [°]

C11-Se1/S1-C21	101.7(3)	C26-C21-C22	119.5(5)
C12-Se2/S2-C22	101.4(3)	C26-C21-Se1/S1	111.5(4)
C16-C11-C12	119.9(5)	C22-C21-Se1/S1	128.9(4)
C16-C11-Se1/S1	111.4(4)	C23-C22-C21	120.0(5)
C12-C11-Se1/S1	128.7(4)	C23-C22-Se2/S2	111.5(4)
C13-C12-C11	120.0(5)	C21-C22-Se2/S2	128.3(4)
C13-C12-Se2/S2	111.0(4)	C22-C23-C24	120.0(5)
C11-C12-Se2/S2	128.8(4)	O24-C24-C23	124.8(5)
C14-C13-C12	119.9(5)	O24-C24-C25	115.4(5)
C13-C14-O14	125.0(5)	C23-C24-C25	119.8(5)
C13-C14-C15	120.1(5)	O25-C25-C26	125.6(6)
O14-C14-C15	114.8(5)	O25-C25-C24	114.3(5)
O15-C15-C16	124.9(5)	C26-C25-C24	120.1(5)
O15-C15-C14	115.1(5)	C25-C26-C21	120.5(5)
C16-C15-C14	119.9(5)	C24-O24-C27	117.8(5)
C15-C16-C11	120.1(5)	C25-O25-C28	116.8(5)
C14-O14-C17	117.8(5)	I2-I1-I2*	179.999(1)
C15-O15-C18	117.2(5)	I4-I3-I4*	180.0

I2*, I4* = über Symmetrieoperation erzeugt

2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrenium-tetrafluoroborat [Vn₂Se₂]BF₄·HCOOH

1. Atomkoordinaten

Atom	x/a	y/b	z/c	Ueq
Se1	0.77926(4)	0.65358(3)	0.54266(2)	0.02086(9)
Se2	0.66038(4)	0.31310(3)	0.52168(2)	0.02400(10)
C11	0.7665(4)	0.5785(3)	0.6515(2)	0.0209(5)
C12	0.7333(4)	0.4490(3)	0.6447(2)	0.0216(5)
C13	0.7364(4)	0.4083(3)	0.7354(2)	0.0233(5)
C14	0.7650(4)	0.4954(3)	0.8298(2)	0.0231(5)
C15	0.7925(4)	0.6274(3)	0.8364(2)	0.0225(5)
C16	0.7968(4)	0.6680(3)	0.7491(2)	0.0221(5)
O14	0.7672(3)	0.46708(19)	0.92056(16)	0.0285(4)
C17	0.7549(5)	0.3371(3)	0.9206(2)	0.0304(6)
O15	0.8148(3)	0.70313(19)	0.93288(16)	0.0287(4)
C18	0.8466(5)	0.8373(3)	0.9465(2)	0.0312(6)
C21	0.7440(4)	0.5169(3)	0.4243(2)	0.0208(5)
C22	0.7085(4)	0.3872(3)	0.4182(2)	0.0217(5)
C23	0.6898(4)	0.2972(3)	0.3239(2)	0.0231(5)
C24	0.7014(4)	0.3359(3)	0.2365(2)	0.0228(5)
C25	0.7306(4)	0.4670(3)	0.2413(2)	0.0236(5)
C26	0.7568(4)	0.5560(3)	0.3350(2)	0.0227(5)
O24	0.6847(3)	0.25683(19)	0.14215(16)	0.0277(4)
C27	0.6748(5)	0.1261(3)	0.1370(2)	0.0308(6)
O25	0.7337(3)	0.4943(2)	0.15100(16)	0.0292(4)
C28	0.7565(5)	0.6257(3)	0.1518(2)	0.0321(6)
B1	0.7984(6)	1.0279(3)	0.7304(3)	0.0327(7)
F1	0.7825(4)	1.1200(2)	0.68064(19)	0.0542(6)
F2	0.7489(4)	1.0524(2)	0.82138(18)	0.0516(5)
F3	0.9977(4)	1.0272(3)	0.7599(2)	0.0722(8)
F4	0.6818(5)	0.9096(2)	0.6633(2)	0.0695(8)

C1	1.2823(5)	1.0545(3)	0.5841(3)	0.0399(7)
O1	1.3170(4)	1.1662(2)	0.6211(2)	0.0482(6)
O2	1.1707(5)	0.9635(3)	0.6093(3)	0.0540(7)

2. Schwingungsparameter

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Se1	0.01871(15)	0.02168(15)	0.02241(15)	0.00675(11)	0.00714(11)	0.00581(11)
Se2	0.02898(17)	0.02122(15)	0.02242(15)	0.00678(11)	0.00894(12)	0.00788(12)
C11	0.0162(12)	0.0271(13)	0.0209(12)	0.0107(10)	0.0055(10)	0.0070(10)
C12	0.0153(12)	0.0248(13)	0.0242(13)	0.0044(10)	0.0065(10)	0.0083(10)
C13	0.0208(13)	0.0244(13)	0.0262(13)	0.0090(10)	0.0065(10)	0.0099(10)
C14	0.0185(13)	0.0300(14)	0.0224(12)	0.0092(11)	0.0060(10)	0.0100(10)
C15	0.0167(12)	0.0249(13)	0.0225(13)	0.0035(10)	0.0033(10)	0.0069(10)
C16	0.0167(12)	0.0239(13)	0.0247(12)	0.0060(10)	0.0058(10)	0.0065(10)
O14	0.0363(12)	0.0288(10)	0.0238(9)	0.0104(8)	0.0108(8)	0.0127(9)
C17	0.0402(17)	0.0296(15)	0.0296(14)	0.0144(12)	0.0152(13)	0.0163(13)
O15	0.0368(12)	0.0262(10)	0.0233(9)	0.0061(8)	0.0094(8)	0.0117(9)
C18	0.0368(17)	0.0266(14)	0.0301(15)	0.0056(11)	0.0131(13)	0.0096(12)
C21	0.0127(12)	0.0239(13)	0.0243(12)	0.0056(10)	0.0050(10)	0.0052(10)
C22	0.0148(12)	0.0297(14)	0.0231(12)	0.0099(10)	0.0063(10)	0.0089(10)
C23	0.0167(12)	0.0269(13)	0.0271(13)	0.0084(11)	0.0076(10)	0.0086(10)
C24	0.0146(12)	0.0293(14)	0.0236(13)	0.0029(10)	0.0072(10)	0.0087(10)
C25	0.0174(12)	0.0303(14)	0.0255(13)	0.0102(11)	0.0086(10)	0.0077(10)
C26	0.0184(13)	0.0250(13)	0.0276(13)	0.0080(10)	0.0107(10)	0.0082(10)
O24	0.0297(11)	0.0286(10)	0.0252(10)	0.0045(8)	0.0124(8)	0.0088(8)
C27	0.0322(16)	0.0288(14)	0.0323(15)	0.0034(12)	0.0141(12)	0.0122(12)
O25	0.0346(12)	0.0316(11)	0.0268(10)	0.0108(8)	0.0159(9)	0.0113(9)
C28	0.0404(18)	0.0330(15)	0.0303(15)	0.0148(12)	0.0176(13)	0.0126(13)
B1	0.0326(18)	0.0271(16)	0.0410(19)	0.0104(14)	0.0132(15)	0.0126(14)
F1	0.0760(17)	0.0381(11)	0.0562(13)	0.0228(10)	0.0185(12)	0.0269(11)
F2	0.0607(15)	0.0505(12)	0.0522(13)	0.0142(10)	0.0288(11)	0.0220(11)
F3	0.0457(14)	0.124(2)	0.0745(17)	0.0502(17)	0.0283(13)	0.0482(16)
F4	0.091(2)	0.0332(12)	0.0618(15)	-0.0015(11)	0.0241(14)	-0.0091(12)
C1	0.0400(19)	0.0366(18)	0.0481(19)	0.0149(15)	0.0190(16)	0.0132(14)
O1	0.0526(16)	0.0320(13)	0.0637(17)	0.0154(12)	0.0244(14)	0.0122(11)
O2	0.0576(18)	0.0362(13)	0.077(2)	0.0229(13)	0.0334(16)	0.0127(13)

3. Bindungslängen [Å]

Se1-C11	1.879(3)	C21-C22	1.398(4)
Se1-C21	1.883(3)	C22-C23	1.405(4)
Se2-C12	1.864(3)	C23-C24	1.376(4)
Se2-C22	1.865(3)	C24-O24	1.354(3)
C11-C16	1.413(4)	C24-C25	1.422(4)
C11-C12	1.395(4)	C25-O25	1.343(3)
C12-C13	1.411(4)	C25-C26	1.378(4)
C13-C14	1.371(4)	C27-O24	1.435(4)
C14-O14	1.346(3)	C28-O25	1.442(4)
C14-C15	1.427(4)	B1-F1	1.366(4)
C15-O15	1.350(3)	B1-F2	1.374(4)
C15-C16	1.376(4)	B1-F3	1.400(4)
C17-O14	1.439(3)	B1-F4	1.368(4)
C18-O15	1.431(4)	C1-O1	1.183(4)
C21-C26	1.406(4)	C1-O2	1.325(4)

4. Bindungswinkel [°]

C11-Se1-C21	105.04(12)	C23-C22-C21	120.0(2)
C12-Se2-C22	105.79(12)	C23-C22-Se2	113.4(2)
C16-C11-C12	119.3(2)	C21-C22-Se2	126.4(2)
C16-C11-Se1	113.43(19)	C22-C23-C24	120.2(3)
C12-C11-Se1	127.2(2)	O24-C24-C23	124.7(3)
C13-C12-C11	120.3(2)	O24-C24-C25	115.3(2)
C13-C12-Se2	112.9(2)	C23-C24-C25	120.0(2)
C11-C12-Se2	126.5(2)	O25-C25-C26	124.8(3)
C14-C13-C12	120.0(3)	O25-C25-C24	115.4(2)
C13-C14-O14	125.1(3)	C26-C25-C24	119.8(3)
C13-C14-C15	119.8(2)	C25-C26-C21	120.4(3)
O14-C14-C15	115.0(2)	C24-O24-C27	117.1(2)
O15-C15-C16	125.6(3)	C25-O25-C28	117.0(2)
O15-C15-C14	114.3(2)	F1-B1-F4	110.5(3)
C16-C15-C14	120.2(2)	F1-B1-F2	112.1(3)
C15-C16-C11	120.2(2)	F1-B1-F3	108.3(3)
C14-O14-C17	117.4(2)	F4-B1-F2	110.1(3)
C15-O15-C18	117.7(2)	F4-B1-F3	108.4(3)
C26-C21-C22	119.5(2)	F2-B1-B3	107.3(3)
C26-C21-Se1	113.25(19)	O1-C1-O2	125.9(4)
C22-C21-Se1	127.2(2)		

Abstract

A series of organic conductors base upon partial oxidized chalcogene compounds like tetrachalcogenafulvalene.

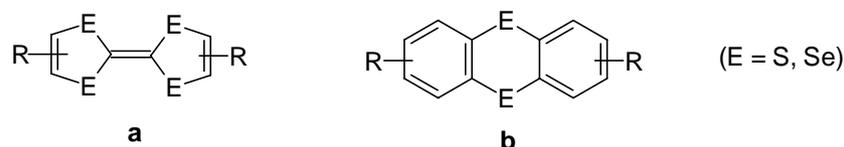


Fig.81: a) tetrachalcogenafulvalene b)chalcogenanthrene

Electron-rich chalcogenanthrenes can be partially oxidized, too, as has been reported in several theses^{22,59,73,88,89}. CT-complexes are formed with suitable acceptors as well as radical cations by using suitable oxidants.

While previous investigations dealt with symmetrical substituted chalcogenanthrenes like **8**, **9** and **12**, the first part of this paper is concerned with the study of the unsymmetric 2,3-di(methoxy)-7,8-di(methylthio)thianthrene (**11**).

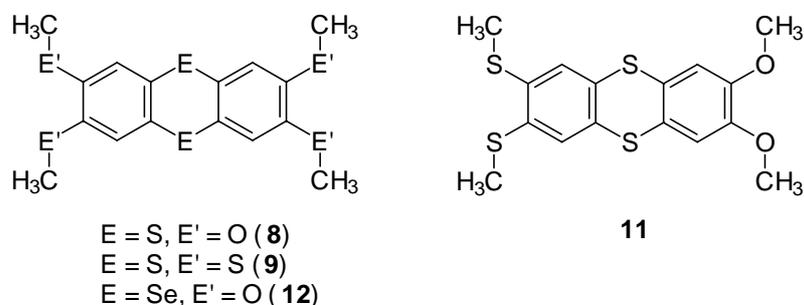
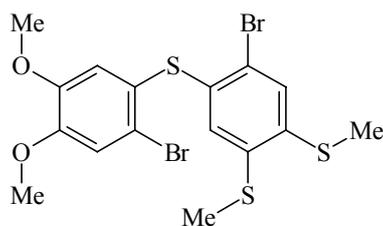


Fig. 82: Symmetrical substituted (left) chalcogenanthrenes and unsymmetric 2,3-di(methoxy)-7,8-di(methylthio)thianthrene (right)

First of all a new synthesis for **11** had to be developed with 2,2'-dibromo-3,4-di(methoxy)-3',4'-di(methylthio)diphenylsulfide (**25**) as an intermediate.



25

Fig. 83: The intermediate compound 2,2'-dibromo-3,4-di(methoxy)-3',4'-di(methylthio)diphenylsulfide (**25**)

A X-ray analyses of **25** in comparison with the corresponding symmetric bis[2-bromo-4,5-di(methoxy)phenyl]sulfide (**26**) shows the compounds to minimize the interaction between the nonbonding p-orbital of the sulfur atom and the π -system of the phenyl rings which is typical for diarylsulfides having electron donating substituents. The minimization is achieved by a perpendicular position of one of the aryl rings relative to the C-S-C-plane. This can be found in both compounds **25** and **26**. In **25** only the methoxy-substituted ring is found in the vertical position showing the (+)M-effect of the methoxy substituent is stronger than that of the methylthio group, as was to be expected.

As has been shown in earlier investigations of **8**⁶⁶, **9**²² and **12**⁵⁴ the methoxy and methylthio groups have nearly the same steric requirements. In **11** they occupy equivalent positions therefore the formation of disordered crystals is most probable. For this no crystals suitable for X-ray analysis have been obtained.

In a second part of this thesis new CT-complexes with derivatives of thianthrene were investigated by variation of the alkoxy substituents in thianthrene units and by variation of the acceptors.

The so far unknown 2,3,7,8-tetrakis(2-propoxy)thianthrene (**10**) was synthesized. The compound shows a better solubility than tetramethoxy derivatives but the steric expansion of *ortho*-standing isopropoxy groups forces them to take non-coplanar positions in the crystal.

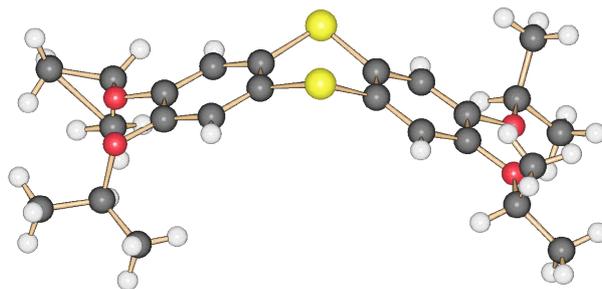


Fig. 84: non-coplanar isopropoxygroups in **10**

In this way the ability of building stacks is lowered but nonetheless a new CT-complex (**28**) could be formed with DDQ. The crystal structure is defined by columnar stacks with alternating donor and acceptor molecules. The remarkable feature of **28** is the disordered molecule of the acceptor.

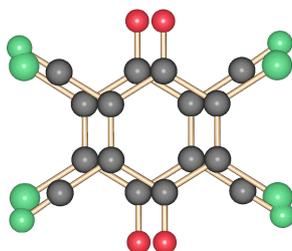


Fig. 85: disordered molecules of DDQ in **28**

The strong interactions between the phenyl rings of donor and acceptor molecules have an effect on the orientation of isopropoxy groups. The short distance of 238 pm between a hydrogen atom of an isopropoxy group and a oxygen atom of DDQ indicates a C-H...O hydrogen bond.

Tetramethoxythienanthrene and DCID –which has been used for the first time as an acceptor in CT-complexes of thianthrenes- formed an 1:1 complex (**30**). This compound shows also stacks of alternating donor and acceptor molecules.

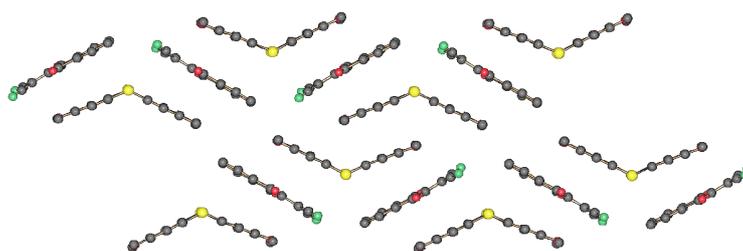


Fig.86: stacks of alternating donor and acceptor molecules in **30**

The dark colour of the complex (black needles) indicates an electron-transfer between donor and acceptor molecules. A charge transfer should affect the bond lengths and angles of both the donor and acceptor molecules. However, the structure data of the donor do not differ very much. But the data of the acceptor show distances between those of the neutral molecule and its radical anion, in accordance with a small charge transfer.

Finally the radical cations of the chalcogenanthrenes **12** and **13** have been investigated. A X-ray analysis of a derivative of **13** has been characterised at first. The structure of this *unsymmetric* derivative turned out to be isotopic with the corresponding *symmetric* 2,3,7,8-tetramethoxythianthrene and –selenanthrene.

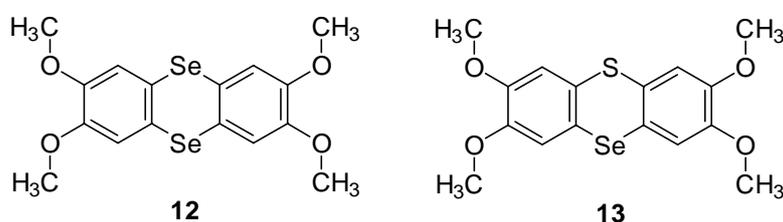


Fig. 87: chalcogenanthrenes used for synthesis of radical cations

Until now radical cations of chalcogenanthrenes have been formed by oxidation of chalcogenanthrenes themselves. This thesis showed that it is also possible to synthesize a 2,3,7,8-tetramethoxyselenanthrenium-ion by reduction of 2,3,7,8-tetramethoxyselenanthrene-5-oxide (**33**).

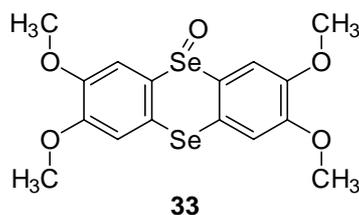


Fig. 88: 2,3,7,8-tetramethoxyselenanthrene-5-oxide (**33**)

By dissolving **33** in formic acid in the presence of tetrafluoroboric acid a compound of composition $[\text{Vn}_2\text{Se}_2]\text{BF}_4 \cdot \text{CHCOOH}$ (**32**) has been obtained.

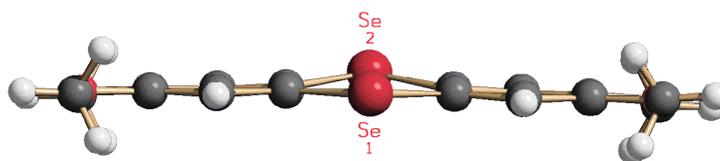


Fig. 89: Sideview of radicalcations in **32**

X-ray analysis shows the radical cation to be nearly totally flattened. Shortened Se-C and Se-O-bond lengths are found, indicating an mesomeric system spread over the whole molecule. In the crystal data separate stacks of cations and anions are found. One molecule of formic acid is intercalated between the chains and some strong interactions between fluoro and hydrogen atoms can be detected. Interactions between the acid molecule and the hydrogen atoms of the phenyl rings have to be mentioned, too.

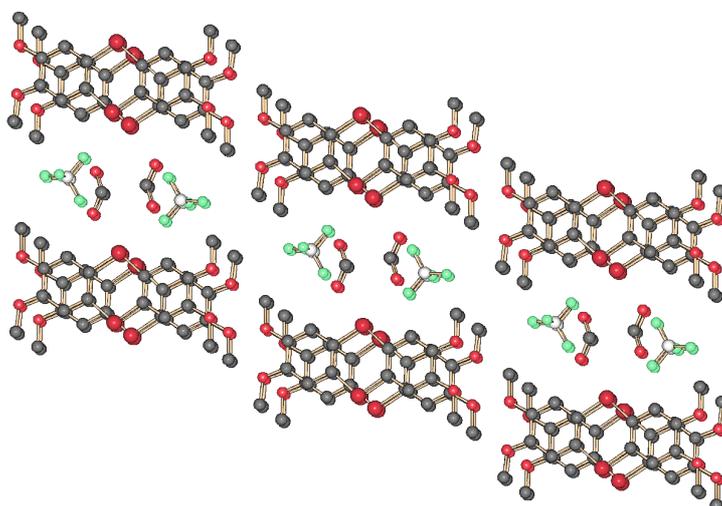


Fig. 90: Tetrafluoroborate-ions and molecules of formic acid between the stacks of 2,3,7,8-tetramethoxyselelanthrene-ions in **32**

In the last part of this thesis MO-calculations for donor and acceptor molecules are presented. The donor-acceptor interactions can be explained by overlapping orbitals of suitable symmetry which are responsible for the positions of molecules in crystal as is shown below in the complex of 2,3,7,8-tetramethoxythianthrene-DCID (**30**).

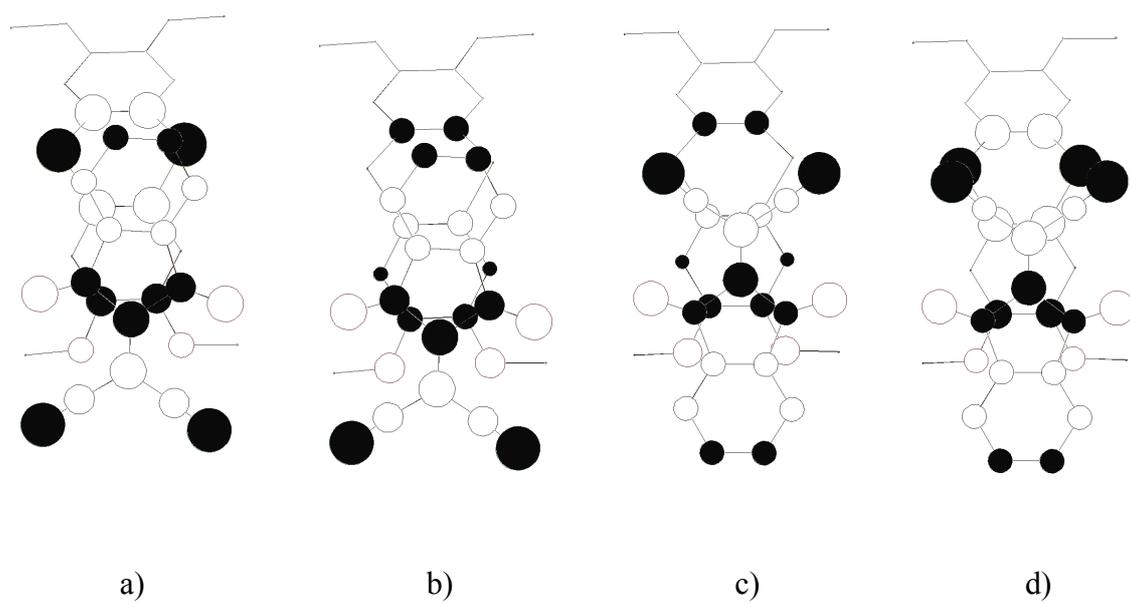


Fig. 91: Interacting orbitals of 2,3,7,8-tetramethoxythianthrene and DCID in solid state. a) and c): HOMO-LUMO-interaction; b) and d): „HOMO -1“-LUMO- interactions

Gefahrstoffanhang

Stoffbezeichnung	Gef.- Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F	11	9-16-23.2-33
Acetonitril	F, T	11-23/24/25	16-27-45
Ameisensäure	C	35	23.2-26-45
Brom	T+, C	26-35	7/9-26-45
<i>n</i> -Butyllithium	F, C	14/15-17-34-48/20	6.1-26-36/37/39-45
<i>t</i> -Butyllithium	F, C	12-15-34	9-16-26-29-33
Chlorsulfonsäure	C	14-35-37	26-45
Chloroform	Xn	22-38-40-48/20/22	36/37
Cyclohexan	F	11	9-16-33
2,3-Dichlor-5,6-dicyan- <i>p</i> -benzoquinon	T	25-29	22-24/25-37-45
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25-36-37
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33
1,2-Dimethoxybenzol	Xn	22	24/25
Dimethylsulfat	T+	45-E25-E26-34	53-45
1,2-Di(2-propoxy)benzol	Xn	22	24/25
Essigsäure	C	10-35	23.2-26-45
Ethanol	F	11	7-16
Iod	Xn	20/21	23.2-25
<i>n</i> -Hexan	F, Xn	11-48/20	9-16-24/25-51
Malonsäuredinitril	T	23/24/25	23.3-27-45
Methanol	F, T	11-23/25	7-16-24-45
Natriumhydroxid	C	35	7/8-26
Ninhydrin	Xn	22-36/37/38	—
7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan	T	23/24/25	45
Tetrafluorborsäure 54%	C	34	26-27-36/37/39-45
Salzsäure 32%	C	34-37	26-36/37/39-45
Schwefeldichlorid	C	14-34-37	26-45
Schwefelsäure 96%	C	35	26-30-45
Selendioxid	T	23/25-33	20/21-28.1-45

Tetrahydrofuran	Xi, F	11-19-36/37	16-29-33
N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin	F, Xn	11-20/22-37/38-41	16-26-39
Tetramethylharnstoff	T	61-E22	53-24/25-37-45
Thiophenol	T	10-23/24/25	7-39-45
Toluol	F, Xn	11	16-25-29-33
Wasserstoffperoxid 30%	C	34	3-26-36/37/39-45
Zinndichlorid	Xn	22-36/37/38	26

Lebenslauf

Persönliche Daten

Hendrik Czepat
Geburtsdatum 14.03.1966
Geburtsort Uetersen

Schulbildung

09/1972 – 06/1976 Grundschole Heist
08/1976 – 06/1986 Ludwig-Meyn-Gymnasium in Uetersen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

07/1986 – 09/1987 Wehrdienst in Goslar, 6./Luftwaffenausbildungsregiment 5

Berufsausbildung

08/1987 – 06/1989 Stinnes Agrarchemie GmbH, Hamburg
Abschluss: Kaufmann im Groß- und Außenhandel

Berufstätigkeit

06/1989 – 09/1989 Stinnes Agrarchemie GmbH, Hamburg
Zweigstelle Neumünster

Studium

10/1989 Beginn des Chemiestudiums an der Universität Hamburg
02/1992 Diplomvorprüfung
05/1995 Diplomhauptprüfung
10/1995 – 05/1996 Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G.Klar, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Hamburg.
06/1996 Beginn der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G. Klar, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Hamburg.
Februar 2001 Mündliche Prüfungen

Tätigkeiten

06/1992 – 03/1993

Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie,
Hamburg.

10/1996 – 09/1999

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie.

Veröffentlichungen

M. Dötze, H. Czepat, J. Kudnig, G. Klar, *Z. Naturforschung*, **1998**, 53 b, S. 1316-1322.