

Elementorganische Verbindungen mit *o*-Phenylenresten, XI [1]

3:1-Komplexe von Hexachloro-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon mit 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren und -selenanthren

Organometallic Compounds with *o*-Phenylene Substituents, Part XI [1]

3:1 Complexes of Hexachloro-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-quinone
with 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrene and Selenanthrene

Winfried Hinrichs, Peer Berges und Günter Klar*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Herrn Professor Dr. Erwin Weiß zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **41b**, 1133–1141 (1986); eingegangen am 7. April/2. Juni 1986

Hexachloro-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-quinone, 2,3,7,8-Tetramethoxythianthrene,
2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthrene, Charge Transfer Complexes

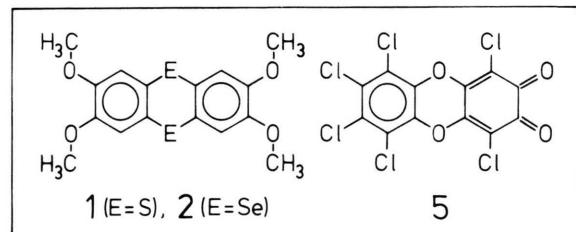
The title compounds can be isolated from concentrated solutions of 2,3,7,8-tetramethoxy thianthrene or selenanthrene and tetrachloro-*o*-benzoquinone as dark blue crystals. Bond distances and bond and folding angles of the components indicate these compounds to be charge transfer complexes in which the tetramethoxy thianthrene or selenanthrene molecules act as donors (**D**), the hexachloro-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-quinone molecules as acceptors (**A**). In the asymmetric units of the two isostructural complexes an acceptor, a donor and another acceptor molecule are arranged parallel to each other. A third acceptor molecule is placed at the front side of the **A1,D,A2**-arrangement. In the crystal the **A1,D,A2,(A3)** units are connected by centres of symmetry leading to **A1,D,A2,A1',D',A2',...** stacks in which the aryl rings of the halves of the molecules are equidistant and parallel to each other. The mean distances between the rings are 340 and 345 pm, respectively.

Die Dibenzodichalkogenine 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (**1**) und -selenanthren (**2**), die auch als Dithia- bzw. Diselena-diveratrylene („ Vn_2S_2 “ bzw. „ Vn_2Se_2 “) bezeichnet werden können, bilden mit 7,7,8,8-Tetracyanochinodimethan (TCNQ) jeweils tiefblaue 1:1-Komplexe mit Kolumnarstrukturen, bei denen innerhalb der Stapel die beiden Bausteine alternieren [2]. Die Verbindungen sind als charge-

transfer-Komplexe aufzufassen mit den elektronenreichen Dibenzodichalkogeninen als Donatoren und dem TCNQ als Akzeptor.

Bei der Suche nach weiteren Chinonderivaten, die in solchen Komplexen Akzeptorfunktionen übernehmen können, fanden wir, daß von den Tetrachlorobenzochinonen nur das *o*-Chloranil, nicht aber das *p*-Chloranil mit den Dibenzodichalkogeninen reagiert. Beim Erwärmen von **1** oder **2** mit *o*-Chloranil in Acetonitril entstehen tiefblaue Lösungen, aus denen sich beim Abkühlen ebenfalls tiefblaue Kristalle, die Komplexe **3** und **4**, abscheiden.

Die Elementaranalysen zeigten, daß **3** und **4** keine einfachen Komplexe des *o*-Chloranils mit den Dibenzodichalkogeninen sein konnten; die gefundenen Kohlenstoff:Chlor:Chalkogen-Verhältnisse wären nämlich nicht mit Verbindungen der Zusammensetzung $Vn_2E_2 \cdot n$ Chloranil ($E = S, Se$) zu vereinbaren. Da die Verbindungen direkt in Form von Einkristallen anfielen, wurden zur Aufklärung ihrer Strukturen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.



* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Klar.

Nach den Strukturbestimmungen sind **3** und **4** isotop und stellen 3:1-Komplexe von Hexachlor-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon (**5**) mit den Dibenzodichalkogeninen **1** und **2** dar. **5** entsteht formal aus zwei Molekülen *o*-Chloranil unter Abspaltung von einem Molekül Dichlor. Der Mechanismus dieser Reduktionsreaktion ist noch unklar. Doch ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß die Penta-halogenide von Molybdän, Wolfram und Rhenium von Acetonitril zu den entsprechenden Bis(acetonitril)tetrahalogeno-Komplexen reduziert werden können [3, 4]. Als Oxidationsprodukt des Acetonitrils entstehen dabei nicht näher charakterisierte, halogen- und stickstoffhaltige, organische Verbindungen [4]. Allerdings legen Blindversuche nahe, daß zur Bildung von **5** aus *o*-Chloranil die Anwesenheit der Dibenzodichalkogenine erforderlich ist.

Strukturbestimmung

Geeignete Einkristalle wurden auf einem Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Methode unter Verwendung von Mo-K_α-Strahlung ($\lambda = 70,926$ pm) vermessen. Die Strukturdaten sind in Tab. I zusammengefaßt. Die Umwandlung der Intensitäten in Strukturamplituden erfolgte mit den üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen, während auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde.

Nachdem es zunächst einige Schwierigkeiten bei der Lösung der Strukturen mit älteren Programm-systemen gegeben hatte, lieferten schon die Direktmethoden in SHELX-84 [5] den fast vollständigen Inhalt der asymmetrischen Einheiten. Für **4** hätte auch die Anwendung der Patterson-Methode in SHELX-84 zum Ziel geführt.

Die Strukturrechnungen wurden durch nachfolgende Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen (SHELX-76 [6]) mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome vervollständigt. Die Lagen der Wasserstoffatome waren in abschließenden Differenz-Fourier-Rechnungen lokalisierbar, wurden aber auf idealen Positionen ($d_{CH} = 96$ pm) fixiert.

Für das senkrecht an der Kopfseite des **A1, D, A2**-Stapels stehende Dibenzodioxin-chinon-Molekül **A3** (vgl. Abb. 2) ergab sich eine Fehlordnung. Und zwar sind durch eine 180°-Drehung um die zentrale Achse O31/O32 bei ca. 10% der Moleküle im Vergleich zu den restlichen die Lagen ihres chinoiden und benzoïden Teils vertauscht. Diese alternative Lage von **A3** wurde nicht bestimmt, da sie sich nur mit einem unverhältnismäßig großen Rechenaufwand definieren läßt. Die Rechnungen würden noch dadurch erschwert, daß bei beiden Lagen außer den Atomen Cl32, Cl33 und O324, O325 alle anderen Atome annähernd gleiche, aber nicht deckungsgleiche Positionen einnehmen.

$C_{16}H_{16}E_2O_4 \cdot 3 C_{12}Cl_6O_4$	3 $C_{52}H_{16}Cl_{18}O_{16}S_2$	4 $C_{52}H_{16}Cl_{18}O_{16}Se_2$
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
<i>a</i> [pm]	1265,2(3)	1277,7(3)
<i>b</i> [pm]	1551,0(3)	1557,6(4)
<i>c</i> [pm]	1584,5(2)	1600,0(2)
α [°]	76,93(1)	76,75(2)
β [°]	77,04(2)	76,90(2)
γ [°]	72,15(1)	72,07(2)
<i>Z</i>	2	2
M [gmol ⁻¹]	1599,0	1692,8
V [10 ⁶ pm ³]	2842,3	2906,7
ρ_{ber} [gem ⁻³]	1,87	1,93
μ [cm ⁻¹]	9,2	20,6
Meßbereich [°]	2–25	2–25
Zahl der symmetrieeunabhängigen Reflexe	9825	6710
Zahl der Reflexe mit $ F_o \geq 3\sigma(F_o)$	7344	5312
Zahl der verfeinerten Parameter	802	802
$R_1 = \sum \Delta F / \sum F_o$	0,076	0,076
$R_2 = \sqrt{\sum w \Delta F ^2 / \sum w F_o ^2}$		
$w^{-1} = \sigma^2(F_o)$	0,054	0,056

Tab. I. Strukturdaten für **3** und **4** mit Standardabweichungen in Klammern.

Tab. II. Atomkoordinaten für **3** und **4** mit Standardabweichungen in Klammern.

Atom	3 (E = S)			4 (E = Se)		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
E1	0,3408(1)	0,1205(1)	0,2677(1)	0,3393(1)	0,1260(1)	0,2661(1)
E2	0,1014(1)	0,3104(1)	0,2697(1)	0,1078(1)	0,3027(1)	0,2692(1)
O14	0,1613(6)	0,3095(5)	0,5804(4)	0,1606(3)	0,3079(3)	0,5759(3)
O15	0,3379(6)	0,1703(5)	0,5796(4)	0,3391(3)	0,1701(3)	0,5747(2)
O24	0,2028(6)	0,3484(5)	-0,0689(4)	0,2033(4)	0,3474(3)	-0,0646(3)
O25	0,3789(6)	0,2113(5)	-0,0709(4)	0,3824(3)	0,2117(3)	-0,0672(3)
C11	0,2858(8)	0,1934(7)	0,3567(6)	0,2854(5)	0,1918(4)	0,3508(3)
C12	0,1920(8)	0,2678(7)	0,3573(6)	0,1915(5)	0,2641(4)	0,3520(3)
C13	0,1514(8)	0,3079(7)	0,4302(6)	0,1483(5)	0,3061(4)	0,4263(3)
C14	0,1971(9)	0,2749(7)	0,5063(6)	0,1972(5)	0,2740(4)	0,5008(3)
C15	0,2949(8)	0,1983(7)	0,5041(6)	0,2954(5)	0,1985(4)	0,4992(3)
C16	0,3364(8)	0,1614(7)	0,4288(6)	0,3399(5)	0,1601(4)	0,4245(4)
C17	0,0712(11)	0,3894(8)	0,5788(8)	0,0682(6)	0,3878(5)	0,5747(5)
C18	0,4325(11)	0,0913(8)	0,5806(8)	0,4343(6)	0,0917(5)	0,5761(5)
C21	0,2993(8)	0,2050(7)	0,1666(6)	0,2983(4)	0,2038(4)	0,1709(3)
C22	0,2029(8)	0,2798(7)	0,1669(6)	0,2027(4)	0,2755(4)	0,1726(4)
C23	0,1724(8)	0,3289(7)	0,0870(7)	0,1707(5)	0,3271(4)	0,0937(4)
C24	0,2298(9)	0,3049(7)	0,0111(7)	0,2301(5)	0,3029(4)	0,0150(4)
C25	0,3267(9)	0,2302(7)	0,0107(6)	0,3271(5)	0,2300(4)	0,0144(4)
C26	0,3587(8)	0,1826(7)	0,0860(6)	0,3623(5)	0,1816(4)	0,0913(4)
C27	0,1027(10)	0,4199(8)	-0,0695(8)	0,1006(6)	0,4189(5)	-0,0659(4)
C28	0,4658(11)	0,1306(10)	-0,0729(8)	0,4710(6)	0,1305(5)	-0,0703(4)
C111	0,6771(2)	0,2201(2)	0,0315(2)	0,6777(1)	0,2206(1)	0,0297(1)
C112	0,5992(3)	0,3286(2)	-0,1453(2)	0,6010(2)	0,3296(1)	-0,1477(1)
C113	0,3847(3)	0,4932(2)	-0,1433(2)	0,3850(1)	0,4941(1)	-0,1451(1)
C114	0,2523(2)	0,5500(2)	0,0355(2)	0,2508(1)	0,5501(1)	0,0352(1)
C115	0,6422(3)	0,1823(2)	0,3317(2)	0,6421(1)	0,1820(1)	0,3312(1)
C116	0,2237(2)	0,5274(2)	0,3315(2)	0,2213(1)	0,5261(1)	0,3326(1)
O11	0,3493(5)	0,4403(4)	0,1847(4)	0,3473(3)	0,4395(3)	0,1846(2)
O12	0,5392(6)	0,2903(4)	0,1825(4)	0,5379(3)	0,2897(3)	0,1827(2)
O124	0,5209(7)	0,2760(5)	0,4797(5)	0,5224(4)	0,2759(3)	0,4816(3)
O125	0,3374(6)	0,4229(5)	0,4815(5)	0,3363(4)	0,4234(3)	0,4838(3)
C111	0,4078(9)	0,4124(7)	0,1080(6)	0,4069(5)	0,4107(4)	0,1074(4)
C112	0,5013(9)	0,3376(7)	0,1062(6)	0,5000(5)	0,3387(4)	0,1063(3)
C113	0,5606(9)	0,3110(6)	0,0298(7)	0,5608(5)	0,3119(4)	0,0290(4)
C114	0,5280(9)	0,3582(7)	-0,0494(7)	0,5242(5)	0,3601(4)	-0,0492(4)
C115	0,4297(9)	0,4321(7)	-0,0473(6)	0,4289(5)	0,4327(4)	-0,0481(4)
C116	0,3698(8)	0,4591(6)	0,0308(7)	0,3694(4)	0,4590(4)	0,0313(4)
C121	0,3912(8)	0,4032(7)	0,2613(7)	0,3910(5)	0,4006(4)	0,2604(3)
C122	0,4923(9)	0,3210(7)	0,2592(7)	0,4896(5)	0,3227(4)	0,2586(4)
C123	0,5325(8)	0,2795(7)	0,3321(7)	0,5323(5)	0,2786(4)	0,3313(4)
C124	0,4855(9)	0,3106(7)	0,4134(7)	0,4846(5)	0,3122(4)	0,4164(4)
C125	0,3807(9)	0,3972(8)	0,4151(7)	0,3804(5)	0,3952(4)	0,4173(4)
C126	0,3397(9)	0,4369(7)	0,3331(7)	0,3386(5)	0,4356(4)	0,3332(4)
C121	-0,1881(2)	0,2769(2)	0,4706(2)	-0,1902(1)	0,2770(1)	0,4728(1)
C122	-0,0771(3)	0,1984(2)	0,6376(2)	-0,0802(2)	0,1962(1)	0,6420(1)
C123	0,1406(3)	0,0369(2)	0,6333(2)	0,1397(1)	0,0357(1)	0,6365(1)
C124	0,2429(2)	-0,0471(2)	0,4619(2)	0,2436(1)	-0,0460(1)	0,4631(1)
C125	-0,1665(3)	0,3050(2)	0,1762(2)	-0,1677(1)	0,3061(1)	0,1762(1)
C126	0,2566(2)	-0,0359(2)	0,1718(2)	0,2595(1)	-0,0334(1)	0,1714(1)
O21	0,1095(5)	0,0344(4)	-0,3239(4)	0,1123(3)	0,0353(3)	0,3238(2)
O22	-0,0793(5)	0,1806(4)	0,3259(4)	-0,0793(3)	0,1818(3)	0,3268(2)
O224	-0,0197(7)	0,2352(5)	0,0204(5)	-0,0202(4)	0,2347(3)	0,0203(3)
O225	0,1663(7)	0,0882(6)	0,0183(5)	0,1681(4)	0,0879(4)	0,0178(3)
C211	0,0688(8)	0,0749(7)	0,3964(6)	0,0694(4)	0,0771(4)	0,3969(3)
C212	-0,0262(8)	0,1473(6)	0,3978(6)	-0,0254(4)	0,1478(4)	0,3989(3)
C213	-0,0707(8)	0,1880(7)	0,4715(6)	-0,0713(4)	0,1870(4)	0,4740(4)
C214	-0,0195(9)	0,1532(7)	0,5441(6)	-0,0211(5)	0,1506(4)	0,5482(4)

Tab. II. Fortsetzung.

Atom	3 (E = S)			4 (E = Se)		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
C215	0,0779(9)	0,0796(7)	0,5415(6)	0,0760(5)	0,0800(4)	0,5457(4)
C216	0,1216(8)	0,0424(6)	0,4670(6)	0,1233(4)	0,0421(4)	0,4698(4)
C221	0,0811(8)	0,0814(7)	0,2451(7)	0,0809(5)	0,0831(4)	0,2461(3)
C222	-0,0193(9)	0,1616(7)	0,2469(6)	-0,0195(5)	0,1615(4)	0,2480(4)
C223	-0,0544(9)	0,2114(7)	0,1737(7)	-0,0552(5)	0,2117(4)	0,1734(4)
C224	0,0046(10)	0,1911(7)	0,0893(7)	0,0055(5)	0,1905(4)	0,0894(4)
C225	0,1117(10)	0,1071(8)	0,0879(7)	0,1121(5)	0,1071(4)	0,0879(4)
C226	0,1400(8)	0,0562(7)	0,1722(7)	0,1420(5)	0,0560(4)	0,1715(4)
C131	0,3663(2)	-0,0085(2)	0,8102(2)	0,3711(1)	-0,0077(1)	0,8089(1)
C132	0,1321(3)	-0,0342(2)	0,8764(3)	0,1373(2)	-0,0375(1)	0,8749(2)
C133	-0,0743(3)	0,1276(3)	0,8793(3)	-0,0742(2)	0,1220(2)	0,8807(2)
C134	-0,0602(3)	0,3225(2)	0,8141(2)	-0,0633(1)	0,3184(1)	0,8149(1)
C135	0,5881(2)	0,1912(2)	0,6852(2)	0,5874(1)	0,1958(1)	0,6849(1)
C136	0,1581(3)	0,5232(2)	0,6948(2)	0,1496(2)	0,5227(1)	0,6962(1)
O31	0,1702(7)	0,3322(5)	0,7552(5)	0,1651(4)	0,3313(3)	0,7561(3)
O32	0,3603(6)	0,1831(5)	0,7531(5)	0,3599(3)	0,1847(3)	0,7534(3)
O325	0,3848(5)	0,5441(4)	0,6251(4)	0,5865(3)	0,3899(2)	0,6181(2)
O324	0,5908(5)	0,3836(4)	0,6175(4)	0,3785(3)	0,5462(2)	0,6265(2)
C311	0,1604(10)	0,2458(9)	0,7845(7)	0,1593(5)	0,2442(4)	0,7848(4)
C312	0,2578(11)	0,1707(7)	0,7824(7)	0,2579(6)	0,1695(5)	0,7832(4)
C313	0,2497(10)	0,0827(9)	0,8128(7)	0,2505(5)	0,0815(5)	0,8124(4)
C314	0,1451(12)	0,0670(7)	0,8422(7)	0,1458(6)	0,0628(4)	0,8440(4)
C315	0,0482(10)	0,1443(10)	0,8444(7)	0,0457(5)	0,1390(5)	0,8462(4)
C316	0,0573(11)	0,2321(7)	0,8135(7)	0,0555(6)	0,2294(4)	0,8149(4)
C321	0,2725(9)	0,3493(9)	0,7200(7)	0,2677(5)	0,3477(5)	0,7216(4)
C322	0,3700(11)	0,2700(7)	0,7197(7)	0,3675(6)	0,2729(4)	0,7196(4)
C323	0,4733(10)	0,2855(9)	0,6851(7)	0,4694(5)	0,2864(5)	0,6865(4)
C324	0,4959(17)	0,3777(9)	0,6495(9)	0,4814(7)	0,3786(5)	0,6531(4)
C325	0,3900(11)	0,4611(14)	0,6554(8)	0,3790(6)	0,4565(6)	0,6573(4)
C326	0,2823(13)	0,4374(7)	0,6881(7)	0,2715(6)	0,4351(4)	0,6914(4)

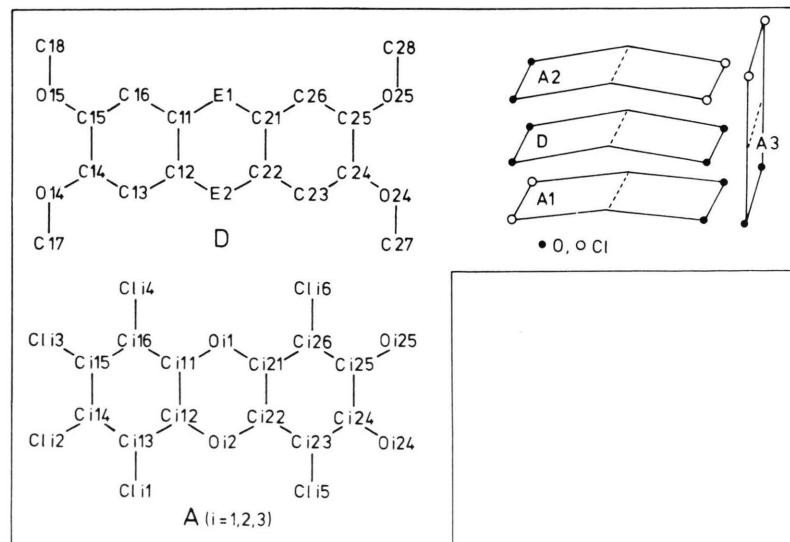


Abb. 1. Schematische Darstellung für die Numerierung der Atome in den Donormolekülen (**D**) und den Akzeptormolekülen (**A**) von **3** und **4** sowie für die Anordnung dieser Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Das Molekül **A3** ist fehlgeordnet; es ist die mit ca. 90% bevorzugte Lage angegeben.

Die endgültigen Atomkoordinaten finden sich in Tab. II*, das Numerierungsschema für die Atome in den Molekülen der asymmetrischen Einheit und die dazugehörige ORTEP-Zeichnung [7] sind in Abb. 1 bzw. Abb. 2 wiedergegeben.

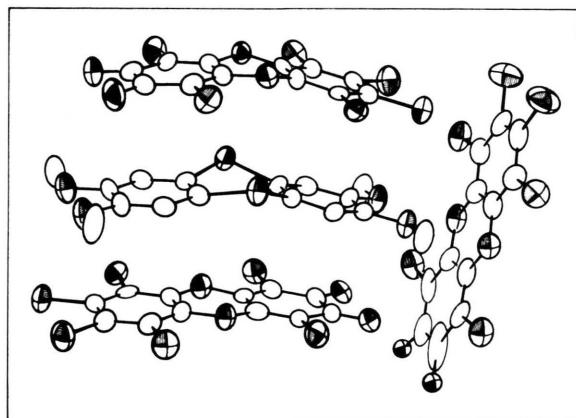


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung [7] der asymmetrischen Einheit von 3.

Molekülstruktur der Bausteine von 3 und 4

Die Bindungsabstände und -winkel für die Donor- und Akzeptormoleküle der Komplexe **3** und **4** können aus den Tabn. III und IV entnommen werden.

Donormoleküle

In den Komplexen **3** und **4** zeigen die Donormoleküle Vn_2S_2 und Vn_2Se_2 die für Dibenzodichalkogenine typische dachförmige Struktur. Weiterhin sind die Methoxygruppen koplanar zu den Ebenen der dazugehörigen Arylreste angeordnet. Auf diese Strukturmerkmale braucht nicht mehr näher eingegangen zu werden, da sie schon andernorts [8] ausführlich diskutiert worden sind.

Unbeschadet der qualitativen Übereinstimmung ihrer Molekülstrukturen findet man für die einzelnen Dibenzodichalkogenine in ihren Verbindungen quantitative Unterschiede. Besonders stark wirkt

sich dabei eine Änderung des Faltungswinkels, d. h. des Winkels zwischen den Normalen auf die besten Ebenen durch die beiden Arylringe eines Moleküls, auf die Strukturdaten aus. Auch wenn Packungseffekte Einfluß auf den Faltungswinkel haben – die asymmetrische Einheit der Elementarzelle von Vn_2S_2 (**1**) z. B. enthält drei voneinander unabhängige Moleküle mit Faltungswinkeln von $127,0^\circ$, $132,2^\circ$ und $133,8^\circ$ [8] – gilt doch generell, daß sich in $[\text{Vn}_2\text{E}_2]^{x+}$ ($0 \leq x \leq 1$) mit zunehmender Partialladung der Faltungswinkel immer mehr 180° nähert. In der Verbindung $[\text{Vn}_2\text{S}_2][\text{SbCl}_6]$ ist das Ion $[\text{Vn}_2\text{S}_2]^+$ völlig eingebettet [9]. In den charge-transfer-Komplexen $\text{Vn}_2\text{E}_2 \cdot \text{TCNQ}$ [2] sowie **3** und **4** dagegen liegen die Faltungswinkel zwischen 180° und den Werten für die reinen Dibenzodichalkogenine [8, 10]. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß die Dibenzodichalkogenine in diesen Verbindungen Donorfunktionen übernehmen.

In Tab. VI ist der Einfluß des Faltungswinkels auf einzelne Strukturparameter der Vn_2S_2 -Einheit in verschiedenen Verbindungen zusammengestellt. Auch für die Vn_2Se_2 -Derivate beobachtet man entsprechende Effekte, die aber wegen der geringeren Genauigkeit der Strukturbestimmungen hier nicht im einzelnen besprochen werden sollen.

Tab. III. Relevante Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] für das Donormolekül in den Komplexen **3** und **4** mit Standardabweichungen in Klammern.

	3 (E = S) j = 1	3 (E = S) j = 2	4 (E = Se) j = 1	4 (E = Se) j = 2
Cj1–E1	177,0(6)	177,6(5)	191,0(11)	190,1(9)
Cj2–E2	176,5(6)	176,2(6)	190,0(11)	190,1(9)
Cj4–Oj4	134,8(7)	135,1(7)	135(1)	137(1)
Cj5–Oj5	136,5(8)	136,7(7)	137(1)	137(1)
Cj7–Oj4	141,6(8)	143,0(8)	141(1)	141(1)
Cj8–Oj5	142,5(8)	141,2(8)	143(1)	140(1)
Cj1–Cj2	136,2(7)	136,6(7)	139(1)	141(1)
Cj1–Cj6	139,6(9)	138,1(8)	137(1)	140(1)
Cj2–Cj3	138,6(9)	138,3(8)	136(1)	140(1)
Cj3–Cj4	136,7(9)	138,9(8)	139(1)	135(1)
Cj5–Cj6	136,2(9)	138,8(8)	137(1)	135(1)
Cj4–Cj5	142,4(8)	139,0(8)	144(1)	142(1)
C11–E1–C21		104,2(3)		102,9(4)
C12–E2–C22		104,7(3)		103,7(4)
Cj4–Oj4–Cj7	115,5(5)	117,5(5)	116,0(9)	116,7(8)
Cj5–Oj5–Cj8	115,8(5)	117,1(5)	115,4(9)	115,6(8)
E1–Cj1–Cj2	124,4(5)	123,5(4)	124,4(9)	124,3(7)
E2–Cj2–Cj1	123,8(5)	124,4(4)	124,3(8)	123,8(7)
E1–Cj1–Cj6	115,5(4)	115,0(4)	115,7(7)	116,6(7)
E2–Cj2–Cj3	115,3(4)	115,8(4)	115,7(7)	116,8(7)

* Die Lagen der Wasserstoffatome, die thermischen Parameter, die Strukturfaktoren sowie die weniger relevanten Bindungsabstände und -winkel in den Arylresten der Verbindungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51923, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

	3 i = 1	i = 2	i = 3	4 i = 1	i = 2	i = 3
Ci11–Oi1	136,9(7)	137,6(7)	134,9(9)	137(1)	138(1)	136(2)
Ci12–Oi2	137,1(7)	137,7(7)	134,5(9)	137(1)	139(1)	134(2)
Ci21–Oi1	136,7(7)	135,7(7)	136,1(9)	138(1)	137(1)	137(2)
Ci22–Oi2	134,7(7)	136,2(7)	136,6(8)	135(1)	137(1)	136(2)
Ci24–Oi24	119,4(8)	121,1(8)	133,1(10)	119(1)	122(1)	119(2)
Ci25–Oi25	119,4(8)	122,3(8)	133,4(11)	118(2)	122(1)	123(2)
Ci13–Cli1	171,0(5)	170,4(5)	171,5(6)	171(1)	170(1)	171(1)
Ci14–Cli2	172,5(6)	171,7(7)	156,6(8)	168(1)	172(1)	160(1)
Ci15–Cli3	172,5(6)	171,4(7)	158,7(8)	173(1)	173(1)	162(1)
Ci16–Cli4	171,6(5)	170,7(5)	169,9(7)	172(1)	173(1)	171(1)
Ci23–Cli5	170,5(6)	170,2(6)	171,4(7)	172(1)	170(1)	173(1)
Ci26–Cli6	170,2(6)	169,2(6)	172,0(7)	170(1)	173(1)	174(1)
Ci11–Ci12	135,0(7)	135,9(7)	142,1(9)	138(1)	138(1)	143(2)
Ci11–Ci16	138,1(8)	139,6(8)	136,7(11)	138(2)	137(2)	138(2)
Ci12–Ci13	137,8(8)	139,5(9)	136,4(11)	136(2)	139(2)	138(2)
Ci13–Ci14	138,0(9)	138,0(9)	139,2(11)	140(2)	138(2)	138(2)
Ci15–Ci16	138,9(8)	137,3(9)	139,8(11)	140(2)	136(2)	136(2)
Ci14–Ci15	137,1(8)	137,6(8)	143,8(10)	142(1)	141(1)	143(2)
Ci21–Ci22	144,4(7)	146,4(8)	143,0(9)	152(1)	149(1)	145(2)
Ci21–Ci26	134,7(9)	133,7(8)	134,9(11)	133(2)	130(2)	139(2)
Ci22–Ci23	133,8(9)	135,7(8)	134,9(11)	134(2)	133(1)	136(2)
Ci23–Ci24	148,3(9)	142,1(9)	147,2(12)	144(2)	143(2)	156(2)
Ci25–Ci26	147,3(10)	143,6(9)	147,2(13)	133(2)	146(2)	139(2)
Ci24–Ci25	153,6(9)	155,9(9)	149,4(11)	158(1)	158(2)	151(2)
Ci11–Oi1–Ci21	117,9(4)	118,0(4)	119,1(5)	120(1)	120(1)	121(1)
Ci12–Oi2–Ci22	118,4(4)	117,1(4)	119,3(5)	120(1)	118(1)	119(1)
Cli1–Ci13–Ci12	119,8(5)	118,7(5)	119,6(5)	120(1)	119(1)	121(1)
Cli4–Ci16–Ci11	119,6(4)	118,6(4)	121,1(5)	119(1)	119(1)	120(1)
Cli1–Ci13–Ci14	121,4(5)	122,8(5)	119,9(6)	120(1)	123(1)	120(1)
Cli4–Ci16–Ci15	121,8(4)	122,8(5)	119,6(6)	122(1)	121(1)	121(1)

Tab. IV. Relevante Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] für die Akzeptormoleküle in den Komplexen **3** und **4** mit Standardabweichungen in Klammern.

	Vn₂S₂ (1) [8]	Vn₂S₂·TCNQ 3 [2]	[Vn ₂ S ₂][SbCl ₆] [9]
q [°]	127,0	132,1	133,8
C–S–C [°]	99,9	99,9	101,0
S–C1–C2 [°]	121,0	121,2	121,1
S–C [pm]	177,0	177,6	178,2
O–C [pm]	137,5	136,6	136,7
C1–C6 [pm]	140,6	139,6	138,9
C5–C6 [pm]	137,6	138,3	138,1
C1–C2 [pm]	138,6	138,3	138,2
C4–C5 [pm]	140,7	141,8	140,7
S1···S2 [pm]	321	322	323
O4···O5 [pm]	260	256	257
		137,8	161,2
		102,4	104,5
		121,7	124,0
		177,4	176,8
		136,1	135,8
		140,2	138,7
		138,0	137,7
		138,7	136,4
		141,1	140,7
		325	334
		256	259
			255

Tab. V. Einfluß des Faltungswinkels φ auf die Strukturdaten der Vn₂S₂-Einheit verschiedener Verbindungen. Die Numerierung der Atome entspricht der in Abb. 1; es sind aber die Mittelwerte der bei C_{2v}-Symmetrie äquivalenten Winkel und Abstände angegeben.

	5 benzoider Teil	chinoider Teil	Oktachlor- dibenzodioxin	<i>o</i> -Chlor- anil
C–O–C [°]		117,9	115,9	
Cl–C3–C2 [°]	119,2	121,3	118,7	123,9
Cl–C3–C4 [°]	122,2	118,2	121,5	116,1
C–O [pm]	137,5	135,8	137,4	
C=O [pm]		120,6		120,8
C–Cl [pm]	171,5	170,0	171,6	170,6
C1–C2 [pm]	135,5	145,4	138,3	146,1
C2–C3 [pm]	138,8	134,5	138,5	134,7
C3–C4 [pm]	138,1	145,3	139,6	146,4
C4–C5 [pm]	137,4	154,8	139,2	153,2

Tab. VI. Gegenüberstellung einiger Strukturdaten von Hexachlor-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon (**5**) in **3** (Mittelwerte für die Moleküle **A1** und **A2**) und von Oktachlor-dibenzo-*p*-dioxin [11] sowie von *o*-Chloranil [12]. Die Numerierung entspricht der in Abb. 1, doch sind Mittelwerte der bei C_s-Symmetrie äquivalenten Winkel und Abstände angegeben.

Mit zunehmendem Faltungswinkel, d.h. mit zunehmender Einebnung der Vn_2S_2 -Einheit, werden im zentralen Dithiiring der C–S–C- und der S–C–C-Winkel größer. Während nämlich in dem gefalteten Molekül die natürlichen Bindungswinkel eingenommen werden können, ist dies bei einer ebenen Anordnung nicht mehr möglich: Wird der ideale S–C–C-Winkel von 120° beibehalten, so muß der C–S–C-Winkel auf ebenfalls 120° aufgeweitet werden, bleibt dagegen der C–S–C-Winkel unter 120° , so muß der S–C–C-Winkel größer als 120° werden. Realiter werden beide Winkel so verändert, daß bei völliger Coplanarität die in Abb. 3 definierten Abweichungen α und β gleich groß werden. Wie Abb. 3 zeigt, kann bei den verschiedenen Vn_2S_2 -Derivaten die Differenz der Abweichungen, also $(\alpha - \beta)$, direkt mit dem Faltungswinkel bzw. seinem halben Komplementärwinkel γ korreliert werden.

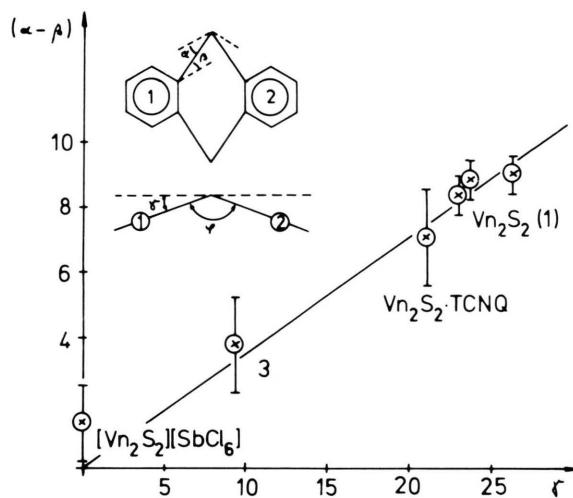
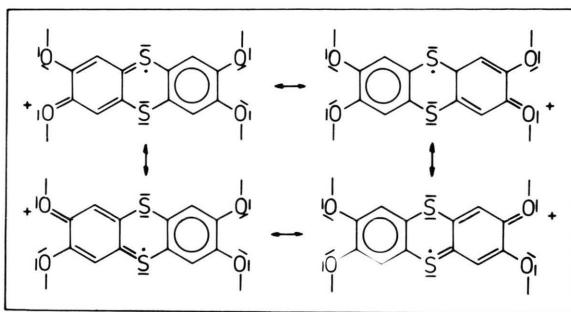


Abb. 3. Einfluß des Faltungswinkels φ auf die C–S–C- und S–C–C-Winkel im zentralen Dithiiring verschiedener Vn_2S_2 -Derivate. Die verwendeten Winkel sind wie folgt definiert: $\alpha = 1/2 (120 - \angle CSC)$, $\beta = \angle SCC - 120$, $\gamma = 1/2 (180 - \varphi)$.

Da mit zunehmender Ladung das Ion $[Vn_2S_2]^{x+}$ mehr und mehr eingebnet wird, sollte seine Stabilisierung gemäß der für $[Vn_2S_2]^+$ formulierten Mesomerie zunehmen. Danach sollten mit zunehmenden Mesomeriemöglichkeiten vor allem die C–S- und C–O-Abstände mehr Doppelbindungscharakter erhalten; ein entsprechender Trend ist in der Tat zu beobachten (Tab. V). Innerhalb der Arylringe sollten die



mesomere Grenzformeln für $[Vn_2S_2]^{2+}$

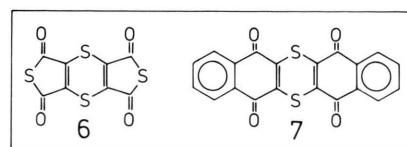
Abstände C1–C6 und C5–C6 wenig verändert, die Abstände C1–C2 und C4–C5 dagegen etwas aufgeweitet werden. Auf die letzteren haben aber auch noch sterische Wechselwirkungen zwischen den jeweils *ortho*-ständigen Schwefel- bzw. Sauerstoffsubstituenten Einfluß. So kommt es, daß hier die Trends weniger gut ausgeprägt sind.

Akzeptormoleküle

Wegen der Fehlordnung des Moleküls **A3** werden zur Diskussion nur die Werte für die Moleküle **A1** und **A2** verwendet. Auch hier wird wieder auf Grund der unterschiedlichen Güte der Strukturbestimmungen nur auf den Komplex **3** Bezug genommen; die Ergebnisse für **4** stimmen aber innerhalb ihrer Meßgenauigkeit mit denen für **3** überein.

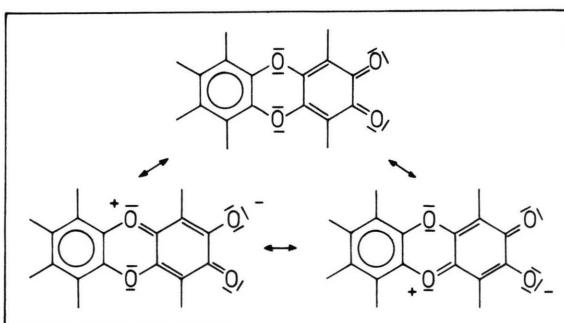
Das Hexachlor-dibenzo-*p*-dioxin-2,3-chinon (**5**) besitzt in seinem benzoiden Teil Strukturelemente des Oktachlordibenzo-*p*-dioxins [11] und in seinem chinoiden Teil solche des *o*-Chloranils [12]. Wie aus Tab. VI zu ersehen, stimmen entsprechende Abstände und Winkel gut überein.

Dibenzo-*p*-dioxin [13] und eine Reihe seiner Halogenderivate [11, 14–16] sind planar, selbst Dithiinderivate, die elektronenziehende Substituenten tragen, wie die Verbindungen **6** [9] und **7** [17], sind im Gegensatz zu Thianthren [18], Perfluorthianthren [19] oder 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (**1**) [8]



nicht mehr an der S/S-Achse gefaltet. Daher hätte man annehmen können, daß auch **5** planar ist. Man findet jedoch in den Komplexen **3** und **4** Faltungswinkel von 172,0° bzw. 172,5° für **A1**, 163,4° bzw. 162,0° für **A2** (und 178,4° bzw. 178,6° für **A3**). Sieht man aber **3** und **4** als charge-transfer-Komplexe an, so kann den Akzeptormolekülen eine gewisse negative Ladung zugeschrieben werden. Diese sollte dann bei den Dibenzodichalkogeninderivaten zu einer Zunahme der Faltung führen, so wie umgekehrt eine positive Ladung eine Einebnung bewirkt [20].

Die Unterschiede in den Faltungswinkeln von **A1** und **A2**, die wie beim Tetramethoxythianthren **1** [8] auf Packungseffekte zurückzuführen sind (s. u.), sollten sich auch auf die Bindungsabstände in dem chinoïden Teil der Akzeptormoleküle **5**, vor allem auf die C–O-Abstände, auswirken. Denn die Mesome-



mesomere Formeln Dibenzodioxinquinone

rie sollte um so mehr ausgeprägt sein, je ebener das Molekül ist. Im vorliegenden Fall reicht aber die Genauigkeit der Strukturbestimmungen nicht aus, um hier verlässliche Aussagen machen zu können.

Kristallstruktur der Komplexe **3** und **4**

Die Packung der Bausteine in den isotypen Komplexen **3** und **4** ist in Abb. 4 wiedergegeben.

In der asymmetrischen Einheit sind die dachförmigen Moleküle **A1**, **D** und **A2** parallel übereinander angeordnet; **A2** ist aber gegenüber **A1** um die zur zentralen 0/0-Achse senkrecht stehende Achse um 180° gedreht. Im Gitter sind diese **A1**, **D**, **A2**-Einheiten durch Inversionszentren derart verknüpft, daß versetzte Stapel entstehen, in denen jeweils die Aryl-

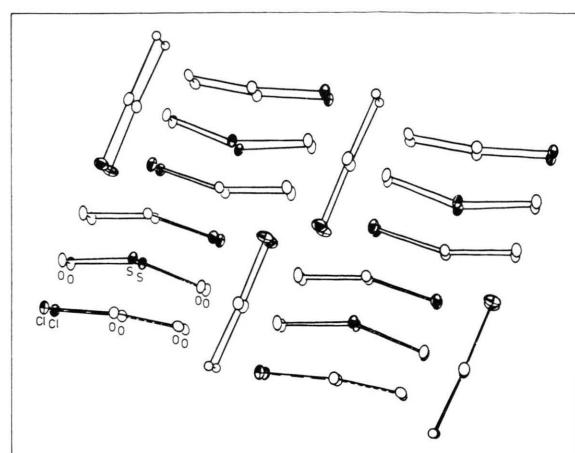


Abb. 4. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4**.

reste der einen Hälfte der Moleküle parallel zueinander ausgerichtet und nahezu äquidistant sind. Die mittleren Abstände zwischen den Ebenen der Arylreste betragen für **3** und **4** bei **A1/D** 340 bzw. 345 pm, bei **D/A2** 345 bzw. 350 pm und bei **A2/A2'** jeweils 335 pm. Die Abstände liegen damit in einem Bereich, wie er auch bei anderen Stapelstrukturen gefunden wird [21–23]. Auf diese Weise sind Wechselwirkungen zwischen den π -Molekülorbitalen der Bausteine durch den ganzen Kristall hindurch möglich. Da aber keine getrennten Donor- und Akzeptorstapel ausgebildet werden, haben die Komplexe nicht den Charakter elektrischer Leiter. Im Einklang damit wurde bei einem Preßling von **3** eine Gleichstromleitfähigkeit von $1,2 \cdot 10^{-8}$ S cm $^{-1}$ (Raumtemperatur) gemessen.

Die in den Komplexen noch vorhandenen, fehlgeordneten dritten Akzeptormoleküle **A3** sind seitlich an den **A1**, **D**, **A2**-Stapel mit ihrer bevorzugten Lage so angeordnet, daß sie mit ihrem „dicken“ Ende, dem benzoiden Teil, auf die **A2**-Moleküle des benachbarten Stapels ausgerichtet sind. Dies erklärt den im Vergleich zu **A1** größeren Faltungswinkel bei **A2**.

Experimentelles

Zur Darstellung der Titelverbindungen wurde zu der siedenden Lösung von 1 mmol des Dibenzodichalkogenins **1** bzw. **2** in 50 ml Acetonitril die Lösung von 250 mg (1 mmol) *o*-Chloranil, ebenfalls in 50 ml Acetonitril, getropft. Die Reaktionsmischung, die sich alsbald tiefblau färbte, wurde noch 6 h unter

Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich blauschwarze Kristalle ab, deren Ausbeute durch Einengen der Lösung erhöht werden konnte.

Mit 335 mg (1 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxythianthren (**1**) [24] wurden 206 mg **3** vom Schmp. 157–159 °C erhalten.

$C_{16}H_{16}O_4S_2 \cdot 3 C_{12}Cl_6O_4$ (1599,0)

Ber.	C 39,06	H 1,01	Cl 39,91	S 4,01,
Gef.	C 39,31	H 1,52	Cl 39,6	S 3,8.

430 mg (1 mmol) 2,3,7,8-Tetramethoxyselenanthren (**2**) [25] lieferten 210 mg **4** vom Schmp. 161–163 °C.

$C_{16}H_{16}O_4Se_2 \cdot 3 C_{12}Cl_6O_4$ (1692,8)

Ber.	C 36,90	H 0,95	Cl 37,7	Se 9,33,
Gef.	C 37,06	H 1,9	Cl 37,3	Se 9,1.

Der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für finanzielle Unterstützung.

- [1] Teil X: K. von Deuten, W. Hinrichs, T. Weiß und G. Klar, *J. Chem. Res.* **1985**, (S) 52, (M) 0501.
- [2] W. Hinrichs und G. Klar, *J. Chem. Res.* **1982**, (S) 336, (M) 3540.
- [3] E. A. Allen, B. J. Brisdon und G. W. A. Fowles, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4531.
- [4] G. Rouschias und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 489.
- [5] G. M. Sheldrick, SHELX-84, Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge, England, 1976.
- [7] C. K. Johnson, ORTEP: ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1966.
- [8] W. Hinrichs, H.-J. Riedel und G. Klar, *J. Chem. Res.* **1982**, (S) 334, (M) 3501.
- [9] W. Hinrichs, Dissertation Universität Hamburg, 1983.
- [10] C. Schiffling, Diplomarbeit Universität Hamburg, 1984.
- [11] M. A. Neuman, P. P. North und F. P. Boer, *Acta Crystallogr.* **B28**, 2313 (1972).
- [12] G. Zanotti und A. del Pra, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2997 (1978).
- [13] P. Singh und J. D. McKinney, *Acta Crystallogr.* **B34**, 2956 (1978).
- [14] F. P. Boer und P. P. North, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1613 (1972).
- [15] F. P. Boer, F. P. van Remortere, P. P. North und M. A. Neuman, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1023 (1972).
- [16] D. Rainville, R. A. Zingaro und E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Comm.* **9**, 771 (1980).
- [17] N. Wölki, Dissertation Universität Hamburg, 1986.
- [18] I. Rowe und B. Post, *Acta Crystallogr.* **11**, 372 (1958).
- [19] D. Rainville, R. A. Zingaro und E. A. Meyers, *Cryst. Struct. Comm.* **9**, 909 (1980).
- [20] F. Gerson, C. Wydler und F. Kluge, *J. Magn. Reson.* **26**, 271 (1977).
- [21] J. J. Daly und F. Sanz, *Acta Crystallogr.* **B31**, 620 (1975).
- [22] L. I. Buravov, G. I. Zvereva, V. F. Kaminskii, L. P. Rosenberg, M. L. Khidekel, R. P. Shibaeva, I. F. Shchegolev und E. B. Yagubskii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 720.
- [23] W. Hinrichs, J. Kopf, K.-W. Stender und G. Klar, *Z. Naturforsch.* **40b**, 39 (1985).
- [24] T. Weiß und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 785.
- [25] T. Weiß, W. Nitsche, F. Böhnke und G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1418.