

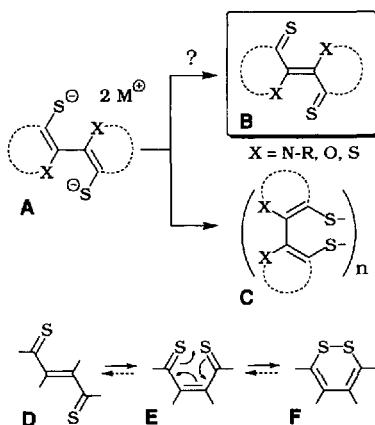
- [7] L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428.
- [8] Tiefbraune Kristalle von **2** wurden direkt im NMR-Röhrchen durch langsames Verdampfen von CD_2Cl_2 gezogen. Zuvor wurde das Vorliegen von ^2H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. **2** kristallisiert bei 20°C in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 14.151(4)$, $b = 8.600(3)$, $c = 15.727(4)$ Å, $\beta = 95.19(3)^\circ$, $Z = 2$. Verfeinerung unter Berücksichtigung von 3228 Reflexen mit $I > 4\sigma(I)$ und 241 Parametern, $R = 0.058$. Da im Mittelpunkt des Makrocyclus ein Symmetriezentrum liegt, sind die 21-C- und 2-N-Atome fehlgeordnet und in der Röntgenstruktur nicht unterscheidbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] D. R. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
- [10] P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 37.
- [11] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.
- [12] a) B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343; b) K.-H. Schumacher, B. Franck, *ibid.* **1989**, *101*, 1292 bzw. **1989**, *28*, 1243.
- [13] A. R. Battersby, M. G. Baker, H. A. Broadbent, J. R. Fookes, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2027.
- [14] A. R. Battersby, F. J. Leeper, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1261.

Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoiden Verbindungen**

Werner Schroth*, Ekkehard Hintzsche, Michael Felicetti, Roland Spitzner, Joachim Sieler und Rhett Kempe

Professor Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet

Indigoide Verbindungen mit Thioxo- anstatt Oxogruppen gemäß **B** (Schema 1) sind – wahrscheinlich^[1] – noch immer unbekannt, obwohl sie interessante Aussagen über Struktur-Farbe-Beziehungen ermöglichen sollten^[1,2]. Problematisch macht ihre Synthese, daß der in **B** integrierte 1,4-Dithioxo-2-buten-Strukturteil **D** über die *cis*-Form **E** mit dem (farbigen) 1,2-Dithiin-Typ **F** in valenzisomerer Beziehung steht und dieser weder in Substanz noch in Lösung eine electrocyclicche Ringöffnung zu **E**



Schema 1.

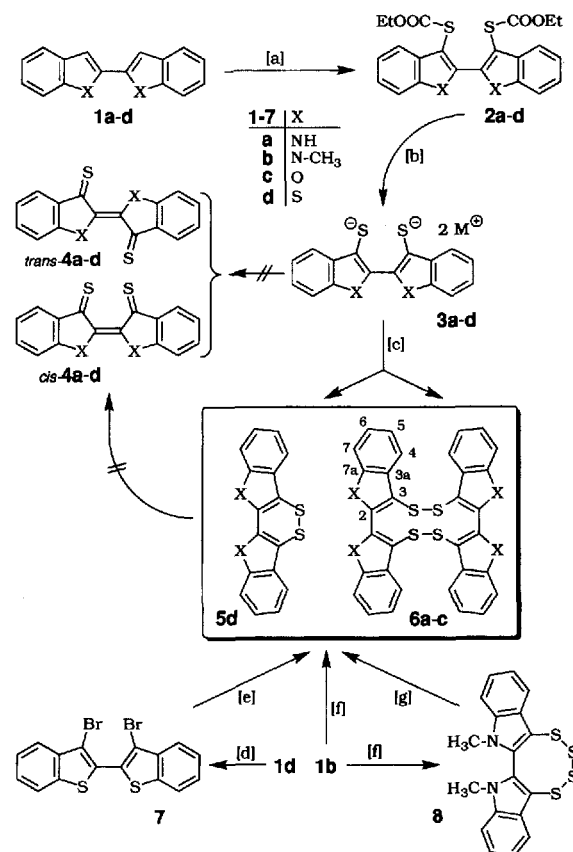
[*] Prof. Dr. W. Schroth, Dr. E. Hintzsche, Dipl.-Chem. M. Felicetti, Dr. habil. R. Spitzner
Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg
D-06099 Halle
Telefax: Int. + 345/649-065
Prof. Dr. J. Sieler, Dr. R. Kempe
Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

erkennen läßt^[3]. In der Tat führt die Oxidation von Alkalimetalldithiolaten **A**, obgleich Thioanaloge von Leukoindigo, keinesfalls zu thioxo-indigoiden Verbindungen **B**. In Abhängigkeit vom Heteroatom X entstehen vielmehr valenzisomere oder oligomere cyclische Dialkenyldisulfide **C**.

Die **A** entsprechenden Dikalium-3,3'-dithiolate **3a-d** werden durch Umsetzung der 2,2'-Bi-hetaryle **1a-d** mit Ethoxycarbonylsulfenylchlorid zu den 3,3'-Di(ethoxycarbonylthio)-Derivaten **2a-d** und deren Verseifung mit ethanolischer Kalilauge gewonnen^[5] und mit Luftsauerstoff oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in situ oxidiert (Schema 2). Anstelle einer Bildung der dithioxo-indigoiden Verbindungen **4a-d** sind folgende Resultate zu verzeichnen:

a) Für $\text{X} = \text{S}$ bildet sich ausschließlich das Di(benzo[b]-thieno)-anellierte 1,2-Dithiin **5d**, ein Valenzisomer von *cis*-**4d**, in tiefroten Nadeln [$\lambda_{\text{max}}(\text{MeCN}) = 465 \text{ nm}$, $\lg \epsilon = 4.413$], das mit NaBH_4 leicht zum Dithiolat **3d** zurück reduziert werden kann. **5d** ist außerdem aus **1d** über Bromierung zum 3,3'-Di-brom-Derivat **7**, Halogen-Lithium-Austausch mit $n\text{BuLi}$ zu 3,3'-Dilithio-2,2'-di(benzo[b]thienyl) und dessen Umsetzung mit elementarem Schwefel zugänglich^[6]. Das Produkt erweist sich als identisch mit der aus 3-Mercaptobenzo[b]thiophen und Morpholin durch Erhitzen in Toluol erhaltenen Verbindung^[1b], die jedoch dort als „Dithioxo-thioindigo“ *trans*-**4d** angesprochen wurde. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse (nicht-



Schema 2. [a] **2a**: 2 Äquiv. ClSCOOEt , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HCOOH}$ (2:1), 90 min -10°C , 4 h 20°C ; 100%, Schmp. 215°C (Zers.); **2b**: wie vorstehend, 83%, Schmp. 139°C ; **2c**: 2 Äquiv. ClSCOOEt , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, 1 h 20°C , 6 h Rückfluß; 60%, Schmp. $139-140^\circ\text{C}$; **2d**: 2 Äquiv. ClSCOOEt , 2 Äquiv. TiCl_4 , CHCl_3 , 3 h 20°C , 1 h Rückfluß; 87%, Schmp. $98-100^\circ\text{C}$. [b]/[c] 3 Äquiv. KOH/EtOH , Argon-Schutz, 1 h Rückfluß, 20°C , Durchleiten von Luft; 100% **5d**, **6a**, 86% **6b**, 70% **6c**. [d] 2 Äquiv. Br_2 , CHCl_3 , 0°C , 3 h 20°C ; 78% **7**, Schmp. $177-178^\circ\text{C}$. [e] 1.2 Äquiv. $n\text{BuLi}/\text{Et}_2\text{O}$, 2.5 h -70°C ; **2**, S_8 , 3 h -10°C ; 3. 10proz. $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$; 4. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 61% **5d**. [f] 1 Äquiv. S_2Cl_2 , CH_2Cl_2 , 6 h -60°C ; 10% **6b**; -20°C ; 16% **8**. [g] NaBH_4 (Überschuß), EtOH ; Durchleiten von Luft.

ebener Ring, C-S-S-C-Diederwinkel: 53.1° ; S-S-Bindungslänge 2.062 \AA , die Bildungsweise und Reaktionen sind in Lit.^[7] beschrieben. Anders als nicht-anellierte 1,2-Dithiine^[3a, b] zeigt **5d** keine Tendenz zur Schwefelextrusion.

b) Im Falle $X = \text{NCH}_3$, O dominieren die relativ schwerlöslichen cyclischen Bisdisulfide **6b**, **c**^[8, 9]. Laut Röntgenstrukturanalyse (von **6b**, Abb. 1)^[10] stehen sich im Kristall zwei Hetarenringe (um ca. 180° zueinander verdreht) nahezu sandwichartig gegenüber, während die beiden anderen eine nach außen gespreizte Lage einnehmen; die Ebenen der 2,2'-Bihetaryleinheiten sind beträchtlich verdreht, in **6b** um 113.7° , in **6c** um 160.9° (C-S-S-C-Diederwinkel 89.5 bzw. 75.4°). Die ^1H - und

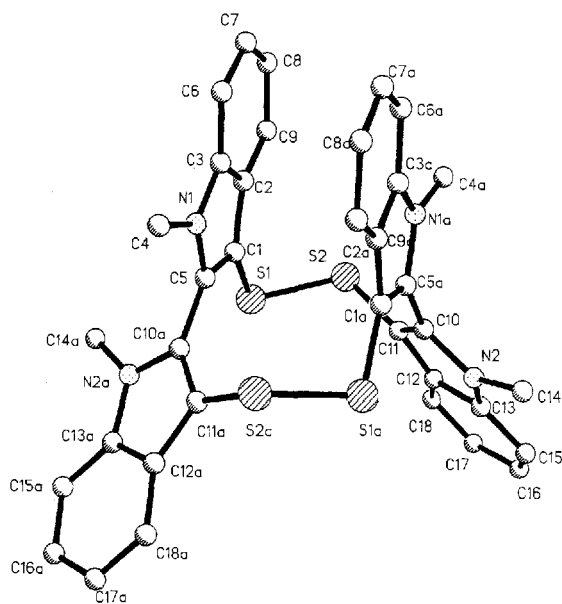


Abb. 1. Molekülstruktur des cyclischen Bisdisulfides **6b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: S1-S2 $2.060(4)$, C11-S2 $1.758(10)$, C10-C11 $1.412(12)$; C11-S2-S1 $109.21(34)$, C10-C11-S2 $124.62(58)$, C10-C11-C12 $108.35(68)$, C10-N2-C13 $108.41(68)$, N2-C10-C11 $107.10(71)$; C11-S2-S1-C1 $89.47(35)$, N1-C5-C10-N2 $113.74(94)$, C1-C5-C10-C11 $120.66(116)$.

^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) kennzeichnen ein dynamisches Struktursystem. Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) von **6b**, **c** erscheint ein aus zweimaliger S-S-Bindungsspaltung hervorgegangenes, der Masse von **4b**, **c/5b**, **c** adäquates Fragment (m/z 322 bzw. 296) als Basispeak^[11]. Die Umsetzung von **1b** mit S_2Cl_2 bei -20 bis -60°C führt zu einem Produktgemisch, aus dem sich in geringerer Ausbeute **6b** und das röntgenstrukturanalytisch gesicherte cyclische Tetrasulfid **8** isolieren lassen (Verdrillung der Indolyl-Ebenen um 67.6° , S-S-S-S-Diederwinkel 78.6°). Über die Reduktion von **8** mit NaBH_4 und die anschließende Sauerstoffeinwirkung gelangt man erneut zu **6b**.

c) Bei $X = \text{NH}$ wird oxidativ ein amorphes und extrem schwerlösliches Produktgemisch gewonnen, das erst oberhalb 360°C in einem breiten Temperaturbereich schmilzt und schwierig zu trennen ist. Das gleiche Resultat erhält man durch schrittweise Reaktion von **1a** mit Iod und Thioharnstoff, gefolgt von alkalischer Verseifung und Oxidation analog Lit.^[12]. Das Massenspektrum enthält bis m/z 600 einen **6a** zukommenden Peak (m/z 588) sowie einen **4a/5a** entsprechenden Basispeak (m/z 294). Reduktion des Produktes mit NaBH_4 führt zur Ausgangsverbindung **3a** zurück. Aus den Befunden kann auf die Anwesenheit oligomerer cyclischer Disulfide, unter anderem **6a**, geschlossen werden (ausgeprägte NH-Brücken-Assoziationen laut IR-Spektrum: starke NH-Banden bei 2700 ± 50 und 3340 cm^{-1}).

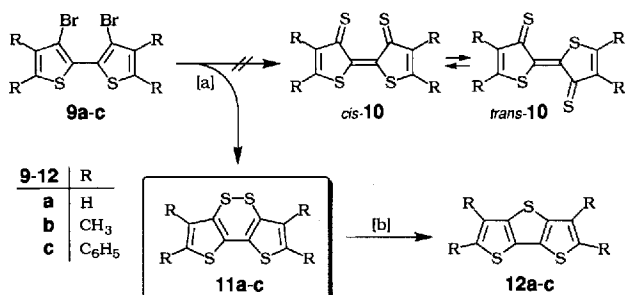
Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten einiger Verbindungen [a].

5d : Tiefrote Nadeln; Schmp. 215°C (Lit. [1b]; 213 – 215°C). UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 227 (4.582), 244 (4.347, Sch.), 274 (4.045), 331 (4.240), 465 nm (4.413); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.30 – 7.50 (m, 4H, Aren-H), 7.75 – 7.86 (m, 4H, Aren-H) (Multipletts im Verhältnis 1:1, ABCD-Spektrum); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 120.9 (C-3), 122.8 (C-7), 123.4 (C-4), 125.5 , 125.8 (C-5/C-6 austauschbare Signale), 134.1 (C-2), 137.0 (C-3a), 138.5 (C-7a); MS (70 eV): m/z (%): 328 (100) [M^+], 296 (50) [$M^+ - S$], 164 (14) [$M/2^+$].
6a : Gelbes Pulver, unlöslich; Schmp. $> 360^\circ\text{C}$ (Zers.). MS (70 eV): m/z (%): 588 (5) [M^+], 556 (9) [$M^+ - S$], 294 (100) [$M/2^+$], 261 (29) [$M/2^+ - SH$].
6b : Gelbe Tafelchen; Schmp. 319 – 320°C (Zers.). UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 235.5 (4.54), 300 nm (4.27); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{HMPT}$, 500 MHz): δ = 3.45 (s, 12H, 4CH ₃), 7.09 – 7.30 (m, 12H, arom. H), 7.74 – 7.81 (m, 4H, arom. H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{HMPT}$, 500 MHz): δ [b] = 133.9 , 132.0 , 132.1 (C-2), 112.0 , 106.9 , 110.4 (C-3), 123.6 , 123.4 , $123.2/121.5$, 120.6 , $120.5/119.4$, 118.9 , 118.4 (C-4, C-5, C-6), 111.4 , 111.2 , 109.5 (C-7), 139.3 , 137.9 , 138.5 (C-7a), 128.5 , 126.5 , 127.9 (C-3a), 31.8 , 31.5 , 31.2 (CH ₃); MS (70 eV) [c]: m/z (%): 644 (6) [M^+], 612 (23) [$M^+ - S$], 580 (19) [$M^+ - 2S$], 548 (45) [$M^+ - 3S$], 322 (100) [$M/2^+$].
6c : Ziegelrote Nadeln; Schmp. 244°C (Zers.). UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 243 (4.54), 300 nm (4.13), 473 nm (3.26); ^1H -NMR ($[\text{D}_8]\text{HMPT}$, 500 MHz): δ = 6.73 – 6.74 (m, 4H, C-4-H), 7.29 – 7.30 (m, 4H, C-6-H), 7.57 – 7.60 (m, 4H, C-5-H), 7.88 – 7.90 (m, 4H, C-7-H); ^{13}C -NMR ($[\text{D}_8]\text{HMPT}$, 500 MHz): δ [b] = 148.8 , 145.6 (C-2), 115.6 , 109.7 (C-3), 120.2 , 120.9 (C-4), 125.0 , $125.3/128.3$, 127.6 (C-5, C-6), 112.7 , 111.2 (C-7), 154.1 , 155.1 (C-7a), 128.6 , 125.2 (C-3a); MS (70 eV) [c]: m/z (%): 592 (8) [M^+], 296 (100) [$M/2^+$], 264 (9) [$M/2^+ - S$].
8 : Blaßgelbe Prismen; Schmp. 303 – 304.5°C (Zers.). UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (4.31), 295 nm (4.18); MS (70 eV): m/z (%): 386 (17) [M^+], 322 (99) [$M^+ - 2S$], 290 (100) [$M^+ - 3S$], 274 (61) [$M^+ - 3S - \text{CH}_3$].
11a : Ziegelrote Nadeln; Schmp. 66°C . UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 260 (3.54, Sch.), 307 (3.98), 425 nm (3.22); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.83 , 6.85 , (d, 2H, Aren-H; J = 4.0 Hz), 7.21 , 7.23 (d, 2H, Aren-H; J = 4.0 Hz); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 123.8 , 125.1 , 126.7 , 134.3 (4C, Aren-C); MS (70 eV): m/z (%): 228 (100) [M^+], 196 (20) [$M^+ - S$], 164 (4) [$M^+ - 2S$], 151 (16) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$].
11b : Rote Blöckchen; Schmp. 202 – 203°C . UV (MeCN): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (4.22, Sch.), 296 (4.21), 335 (4.18), 441 nm (3.52); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.79 (s, 6H, 2CH ₃), 1.74 (s, 6H, 2CH ₃); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 12.8 , 13.5 (2CH ₃), 125.3 , 130.5 , 131.4 , 131.8 (Aren-C); MS (70 eV): m/z (%): 284 (100) [M^+], 269 (16) [$M^+ - \text{CH}_3$], 252 (40) [$M^+ - S$], 251 (61) [$M^+ - SH$].
11c : Orangefarbene Nadeln; Schmp. 304 – 306°C . UV (CHCl_3): λ_{max} (lg ϵ) = 290 (4.29), 401 nm (4.08); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.08 – 7.37 (m, 20H, Aren-H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 127.4 , 127.6 , 127.9 , 128.3 , 128.4 , 128.9 , 130.1 , 130.7 (8C, Phenyl), 133.2 , 134.5 , 136.8 , 138.7 (4C, Thiophenringe); MS (70 eV): m/z (%): 532 (100) [M^+], 500 (50) [$M^+ - S$], 466 (13) [$M^+ - 2SH$].

[a] Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. [b] Drei Signalsätze bei **6b** (relative Intensität: $A \approx B > C$) und zwei Signalsätze bei **6c** (relative Intensität: $A > B$, reversible Zunahme von C (**6b**) bzw. B (**6c**) bei Temperaturerhöhung (80°C); Zuordnung nach Attached-Proton-Test (ATP) im ^{13}C -NMR-Spektrum. [c] Vgl. Lit. [11 b].

Auch in der 2,2'-Dithienyl-Reihe werden keine thioxo-indigo-iden Verbindungen des Typs *cis*- oder *trans*-**10** erhalten (Schema 3): Die sukzessive Umsetzung der 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienyle **9a**–**c**^[13] mit $n\text{BuLi}$ und elementarem Schwefel und die nachfolgende Oxidation der gebildeten 3,3'-Dithiolat-Salze führen zu den valenzisomeren Dithieno-1,2-dithiinen **11a**–**c**. Die cyclische Disulfid-Struktur manifestiert sich gleichermaßen in Lösung (keine ^{13}C -NMR-Indikationen für eine C=S-Gruppe gemäß **10**) und im Kristall. Die Röntgenstrukturanalyse weist für **11a** einen C-S-S-C-Diederwinkel von 50.85° , für **11b** einen von 52.55° aus (siehe Abb. 2)^[10]. Obwohl farbig wie die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine^[3a, e], tendieren die Verbindungen **11** nicht wie diese zur spontanen Schwefelextrusion unter milden Bedingungen (in Lösung bei Raumtemperatur am Tageslicht). Erst unter Mitwirkung von Kupferbronze bei erhöhter Temperatur (Schmelze) gelingt die Schwefelabspaltung zu den Dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d'*]thiophenen **12a**–**c**^[14].

Versuche, die cyclischen Disulfide **5**, **6** und **11** durch Erhitzen (in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln, z.B. Decalin) zu **4** bzw. **10** zu spalten, blieben bisher erfolglos. Aus unseren Befunden ist zu schließen, daß sich thioxo-indigoide Verbindungen **B** (\equiv **4a**–**d**, **10**) einem Zugang auf „klassischem“



Schema 3. [a] 1. 2 Äquiv. *n*BuLi/Et₂O, 2.5 h –70 °C; 2. S₈, 3 h –10 °C; 3. 10proz. NaOH/H₂O; 4. K₃[Fe(CN)₆]; 19% **11a**, 64% **11b**, 61% **11c**. [b] Cu-Pulver (gemischt), 45 min 200 °C. Extraktion mit heißem CHCl₃; 47% **12a** (Schmp. 64–66 °C. Lit. [19]: 66.5–67 °C); 50% **12b** (Schmp. 206–207 °C); 69% **12c** (Schmp. 298 °C).

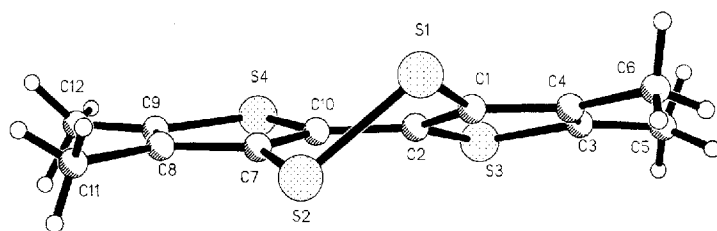


Abb. 2. Molekülstruktur des Thieno-anellierten 1,2-Dithiins **11b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1–S2 2.059(1), S2–C7 1.763(2), S1–C1 1.761(2), C7–C10 1.365(3), C1–C2 1.376(3), C2–C10 1.450(3), S1–C1–C2 120.99(13), C1–C2–C10 125.06(16), C1–C2–S3 109.98(14), C2–S3–C3 92.65, C4–C3–S3 111.54(14), C1–S1–S2–C7 52.55(10), C1–C2–C10–C7 21.45(26).

Wege (Oxidation thioanaloger Leukoverbindungen) entziehen und daß überhaupt ihre Fähigkeit, in Substanz wie auch in Lösung bei Raumtemperatur existieren zu können, in Frage steht^[15]. Es bleibt zu prüfen, ob sich Verbindungen vom Typ **B** in Tieftemperatur-Matrizes generieren und spektroskopisch charakterisieren lassen.

Die Dominanz der cyclischen Disulfide **5**, **6** und **11** gegenüber ringoffenen Thioxo-Valenzisomeren findet eine Parallele bei einigen anderen S-Heterocyclen, so 1,2-Dithieten^[16], 1,2-Dithiolium-3-olaten^[17], 1,2-Dithiolo[3,4-*d*]-1,2-dithiolen^[18], 1,2-Dithiapentalenen^[19] und 1,7,8-Trithiapentalenen^[20].

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6447]

- [1] a) Vgl. fehlgeschlagene Versuche, Dithioxoindigo durch Thionierung von Indigo mit Schwefelüberträgern zu gewinnen: H. Sieghold, Dissertation, Universität Göttingen, 1973; b) H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, 311, 827–843 (korrigiert zugunsten der valenzisomeren 1,2-Dithiine-Struktur **5d**; siehe nachfolgenden Text und Lit. [7]); c) G. Glas, R. Gompper, M. Junius, R. Mertz, H.-U. Wagner, H. Nöth, R. Staudigl, *ibid.* **1990**, 332, 949–967 (strenggenommen handelt es sich hierbei um N-isoindigoide Spezies, vgl. dazu Lit. [15]); d) vgl. ferner Angaben, die zu erheblichen Zweifeln berechtigen: L. Raffa, *Gazz. Chim. Ital.* **1942**, 72, 549–557 [*Chem. Abstr.* **1944**, 38, 5499b (Thioxoindigo und Dithioxoisoindigo als grüne Pulver)]; A. A. El-Kateb, I. T. Hennawy, R. Shabana, F. H. Osman, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, 20, 329–332 (Dithioxoisoindigo als graues kristallines Produkt); A. A. El-Kateb, R. Shabana, F. H. Osman, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1614–1616 (als graues Pulver).
- [2] Zur Thioxofunktion als chromophores Strukturelement: a) J. Voss, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 – Bd. E11, Teil 1, **1985**, S. 195 ff.; b) A. Maciejewski, R. P. Steer, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 67–98; c) J. Fabian, H. Viola, R. Mayer, *Tetrahedron* **1967**, 23, 4323–4329.
- [3] a) Zur Synthese und Charakterisierung: W. Schroth, F. Billig, H. Langguth, *Z. Chem.* **1965**, 5, 353–354, W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold, *Angew. Chem.* **1967**, 79, 685–686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, 6, 698–699; b) vgl. ferner: H. Behringer, E. Meinetsberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1729–1750; *ibid.* **1981**, 1928–1959; *ibid.* **1982**, 315–341; J. R. Moran, R. Huisgen, I. Kalwisch, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1849–1852; K. Hartke, E. Pflöging, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 933–941; c) als Pflanzeninhaltsstoffe: F. Bohlmann, K.-M.

- Kleine, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 3081–3086; J. T. Mortensen, J. S. Sørensen, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 2392–2394; G. H. N. Towers, Z. Abramowski, A. J. Finlayson, A. Zucconi, *Planta Med.* **1985**, 51, 225–229; d) zur Präferenz von F versus E/D in Lösung: R. Radeaglia, H. Polcschner, W. Schroth, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 605–610; e) zur Theorie der Farbigkeit ($\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}550\text{ nm}$) und Molekülstruktur: R. Borsdorf, H.-J. Hofmann, H.-J. Köhler, M. Scholz, J. Fabian, *Tetrahedron* **1970**, 26, 3227–3231; J. Fabian, P. Birner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, 53, 2096–2115; R. Cimbriglia, J. Fabian, B. A. Hess, Jr., *J. Mol. Struct.* **1991**, 230, 287–293; f) vgl. Übersichten: U. Eisner, T. Krishnamurthy, *Int. J. Sulfur Chem. Part B* **1972**, 7, 101–107; F. Freeman, D. S. H. Kim, E. Rodriguez, *Sulfur Rep.* **1989**, 9, 207–256.
- [4] a) Zugang zu **1a**: W. Madelung, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 405, 58–95; b) zu **1b**: J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **1980**, 36, 1439–1443; c) zu **1c**: F. Toda, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, 32, 514–516; d) zu **1d**: L. J. Pandya, D. S. Rao, B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res. Sect. B* **1959**, 18, 516–521 (*Chem. Abstr.* **1960**, 54, 17391 d) oder methodisch analog Lit. [13b].
- [5] Gemäß Vorbild bei Arenen: W. Schroth, M. Haßfeld, W. Schiedewitz, C. Pfothner, *Z. Chem.* **1977**, 17, 411–413; zur analogen Thiolierung von enolisierbaren Ketonen: Y. Sanemitsu, S. Kawamura, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1053–1056.
- [6] Vergleichbare Synthese von Dibenzo[*c,e*]-1,2-dithiin aus 2,2'-Dibromdiphenyl: S. Cosu, G. Delogu, D. Fabbri, P. Maglioli, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, 23, 455–457.
- [7] W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1994**, im Druck.
- [8] Vgl. auch die Reaktion von 2,2'-Dilithio-1,1'-binaphthyl mit S₈ zu Dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*c'*]-1,2-dithiin und die mit Selen zum „dimeren“ cyclischen Bisdiselenid: S. Murata, T. Suzuki, A. Yanagisawa, S. Suga, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, 28, 433–438.
- [9] **6c** ist in Substanz wie in Lösung rot (siehe Tabelle 1); diese Farbe ist sonst charakteristisch für das 1,2-Dithiin-System [3a, e]; ein solches (gemäß **5c**) ist indes sicher auszuschließen, vgl. Lit. [11b].
- [10] Kristallstrukturanalysen: **6b** (Abb. 1): C₁₆H₁₈N₄S₄; triklin, C2/c (Nr. 15), *a* = 22.523(6), *b* = 9.378(3), *c* = 18.956(6) Å, *V* = 3087.6 Å³, *R* = 0.0406, *R_w* = 0.036, *Z* = 4. **11b** (Abb. 2): C₁₂H₁₂S₄; triklin, P1̄ (Nr. 2), *a* = 7.637, *b* = 7.921(1), *c* = 12.08(1) Å, *V* = 648.3 Å³, *R* = 0.0318, *R_w* = 0.0367, *Z* = 2, –Diffraktometer: STADI4 (Fa. STOE), Strahlung: MoK_α (λ = 0.71069 Å), Programm: SHELXS, SHELXS76. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57853 angefordert werden.
- [11] a) Diese Basispeaks treten auch im Massenspektrum von **2b**, c ohne erkennbare Abbau-Zwischenstufen auf, was auf eine thermodynamische Favourisierung der Struktursysteme 4/5 in der verdünnten Gasphase weist. b) MIKE-Spektren (MIKE = mass analyzed ion kinetic energy) und Niedervolt-Massenspektren (20 eV) sowie „Massenchromatographie“ belegen die Abwesenheit eines nennenswerten Anteils von **4b**, c oder **5c** im Präparat.
- [12] R. G. Woodbridge, III, G. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4320–4322.
- [13] a) Zugang zu **9a**: E. Khor, S. C. Ng, H. C. Li, S. Chai, *Heterocycles* **1991**, 32, 1805–1812; b) zu **9b**: S. Gronowitz, A. Wiersma, *Acta Chem. Scand.* **1970**, 24, 2593–2611; c) zu **9c**: E. Hintzsche, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, 1993.
- [14] Unabhängige Synthesen: F. Stoyanovich, F. Fedorov, *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* **1965**, 1, 1296; F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1645–1648.
- [15] Verbindungen der N-isoindigoiden Reihe sind bekannt (Thioamidresonanz): W. Schroth, M. Felicetti, E. Hintzsche, R. Spitzner, J. Sieler, M. Pink, unveröffentlicht; vgl. auch Lit. [1c].
- [16] Vgl. dazu W. Kusters, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3502–3511; F. Diehl, H. Meyer, A. Schweig, B. A. Hess, Jr., J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7651–7653.
- [17] R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, J. Jakisch, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, 31, 109–122.
- [18] H.-D. Stachel, M. Schorp, T. Zoukas, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1039–1044.
- [19] K. Hafner, B. Stowasser, V. Sturm, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 189–192.
- [20] Siehe auch die generelle Problematik einer „no bond resonance“ an vergleichbaren Disulfid-Bindungssystemen: G. Calzaferri, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 559–566; R. Gleiter, R. Gygas, *Top. Curr. Chem.* **1976**, 63, 51–88.