

Darstellung und physikalische Eigenschaften mesoionischer 1,3-Dithiolone¹⁾

Hans Gotthardt*, Michael C. Weissshuhn²⁾ und Brigitte Christl

Institut für Organische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Karlstr. 23

Eingegangen am 2. Juli 1975

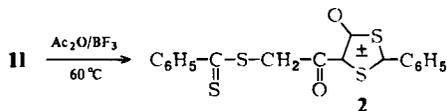
1,3-Dithiolylium-4-olate **3a–l** sind präparativ interessante mesoionische 6π -Aromaten. Ihre Synthese aus den entsprechenden Dithiocarbonester-Derivaten **1a–l** sowie ihre Infrarot-, Elektronen- und Massenspektren werden beschrieben. Als Sydnon-Analoga besitzen **3a, b** und **f** relativ große elektrische Momente von 5.00, 5.54 bzw. 5.98 D.

Preparation and Physical Properties of Mesoionic 1,3-Dithiolones¹⁾

1,3-Dithiolylium-4-olates **3a–l** are preparatively interesting mesoionic 6π Arenes. Their synthesis from the corresponding dithioester derivatives **1a–l** and their infrared, electronic, and mass spectra are described. **3a, b**, and **f** possess as sydnone analogues compounds relatively high dipole moments of 5.00, 5.54, and 5.98 D, respectively.

Die ersten nicht-acylierten Vertreter der 1,3-Dithiolylium-4-olate wurden von uns 1968 beschrieben¹⁾ und der [3 + 2]-Cycloaddition zugeführt^{3,4)}. Diese präparativ interessanten Heterocyklen vom Typ **3** zählen als 6π -Systeme zur Klasse der mesoionischen Aromaten⁵⁾.

Nach einem früheren Bericht haben *Ohta* und *Sugiyama*⁶⁾ bei der Umsetzung von Dithiobenzoesäure-carboxymethylester (**11**) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid ein Produkt mit Zers.-P. 185–186°C erhalten, dem sie die Konstitution **31** zugeordnet haben. Diese Struktur erklärten wir in l. c.¹⁾ für revisionsbedürftig und schlugen dafür die Summenformel $C_{18}H_{12}O_2S_4$ vor. Nach *Potts* und *Singh*⁷⁾ handelte es sich dabei um das acylierte mesoionische 1,3-Dithiolon **2**. Diese Autoren berichteten auch über die Synthese von **31** und der analogen *p*-Methoxy-Verbindung **3** ($R^1 = H, R^2 = 4-CH_3O-C_6H_4$).



¹⁾ Teilweise vorveröffentl.: H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4743.

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von M. C. Weissshuhn, Univ. München 1970.

³⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4747.

⁴⁾ H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4751.

⁵⁾ Mesoionische Aromaten: W. Baker und W. D. Ollis, *Quart. Rev., Chem. Soc.* **11**, 15 (1957); M. Ohta und H. Kato in J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. 1, S. 117, Academic Press, New York, N. Y. 1969.

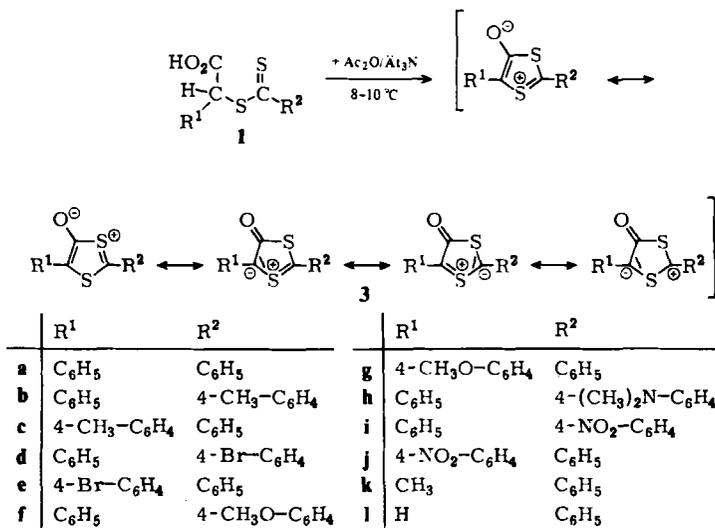
⁶⁾ M. Ohta und M. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 596 (1965).

⁷⁾ K. T. Potts und U. P. Singh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 569.

Im folgenden werden Darstellung und physikalische Eigenschaften verschiedener substituierter 1,3-Dithiolylium-4-olate ausführlich mitgeteilt.

A. Darstellung der 1,3-Dithiolylium-4-olate

90 min Einwirkung einer 1 : 1-Mischung aus Acetanhydrid und Triäthylamin auf Dithiobenzoensäure-(α -carboxybenzylester) (**1a**) bei 8 – 10°C führte in 85 – 90proz. Ausbeute zu den goldschimmernden, tiefvioletten Nadeln des 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olats (**3a**).



Analog vollzog sich die Anhydrierung der Dithioarylester **1b–k** zu den dunkelviolett bis tiefroten mesoionischen Verbindungen **3b–k** (Tab. 1). Für die Cyclisierung von **1l** verwendete man als Base statt Triäthylamin vorteilhafter *N*-Äthylcyclohexylamin. Dabei hängt die Ausbeute an **3l** wesentlich davon ab, wie gut Luftsauerstoff und Feuchtigkeit ausgeschlossen werden. Die dunkelroten Lösungen von **3k** und **l** erwiesen sich als sauerstoffempfindlich. Dagegen sind im Hochvakuum abgeschmolzene kristalline Reinpräparate von **3** im Dunkeln jahrelang haltbar. Ihre Konstitutionen folgen aus Synthesegang, physikalischen Daten (siehe unten) und chemischen Reaktionen⁸⁾. Die für **3** gewählte Substituentenvariation dient späteren mechanistischen Studien.

B. Synthesewege zu 1

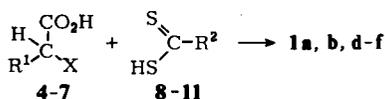
In Anlehnung an Lit.^{9, 10)} setzte man die DL-Halogenarylessigsäuren **4–7** in Form ihrer Natriumsalze mit den entsprechenden Natriumsalzen der Dithiocarbonsäuren **8–11** in wäßrigem Medium unter Eiskühlung zu den Dithioestern **1a, b, d–f** um (Methode C).

⁸⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissuhn und B. Christl, Chem. Ber. **109**, 753 (1976), nachstehend.

⁹⁾ A. Kjaer, Acta Chem. Scand. **4**, 1347 (1950).

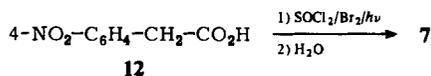
¹⁰⁾ K. A. Jensen und Ch. Pedersen, Acta Chem. Scand. **15**, 1087 (1961).

Durch Einwirkung von Natriumdithiobenzoat auf **5** bzw. **7** bei Raumtemperatur in Acetonitril gelangte man zu **1c** (43%) bzw. **j** (38%) (Methode D). **1k** wurde nach Methode C aus DL- α -Brompropionsäure und **8** synthetisiert.



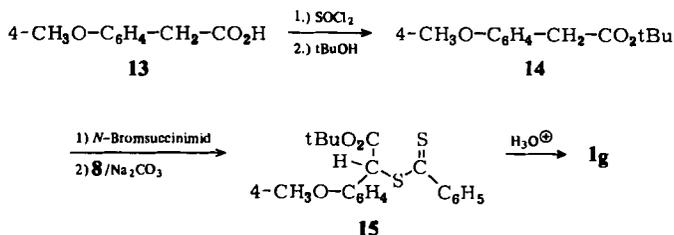
	R ¹	X		R ²
4a	C ₆ H ₅	Br	8	C ₆ H ₅
4b	C ₆ H ₅	Cl	9	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
5	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	Cl	10	4-Br-C ₆ H ₄
6	4-Br-C ₆ H ₄	Cl	11	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
7	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	Br		

4a wurde in 90proz. Ausbeute aus DL-Mandelsäure und 63proz. Bromwasserstoff erhalten. Die Chlorcarbonsäuren **4b**, **5**, **6** stellte man aus den DL-Mandelsäuren durch Reaktion mit Thionylchlorid unter Pyridinkatalyse und anschließender Teilhydrolyse der Arylchloracetylchloride nach Lit.¹¹⁾ dar. Zur Synthese von **7** unterwarf man analog Lit.¹²⁾ die Carbonsäure **12** in Thionylchlorid einer Photobromierung zum DL-Brom(4-nitrophenyl)acetylchlorid, das anschließend partiell zu **7** hydrolysiert wurde.



Die Darstellung der sauerstoffempfindlichen Dithiocarbonsäuren **8**–**11** erfolgte entweder nach einer Grignard-Synthese durch Umsetzung entsprechend substituierter Arylmagnesiumbromide mit Schwefelkohlenstoff unter Reinstickstoff (Methode A)^{9, 10)}, oder günstiger durch Reaktion substituierter Benzylchloride oder -bromide mit einer Mischung aus Schwefel und Natrium-methylat (Methode B)¹³⁾. Letztere Methode führt in besseren Ausbeuten zu reineren Produkten.

Bei der Darstellung von **1g**–**i** führten die Methoden C und D nicht zum Ziel; hier war man auf spezielle Synthesewege angewiesen.



Zur Bereitung von **1g** überführte man die 4-Methoxyphenylessigsäure (**13**) in den *tert*-Butylester **14**, bromierte mit *N*-Bromsuccinimid in Benzylstellung und setzte nach Methode

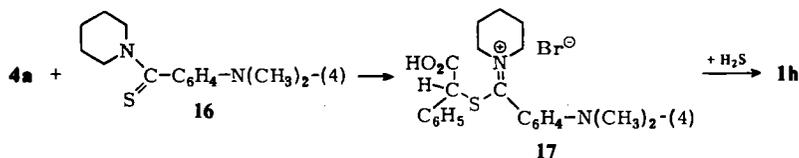
¹¹⁾ H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 188 (1972).

¹²⁾ E. Schwenk und D. Papa, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3626 (1948).

¹³⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. F. Becke und H. Hagen) D. B. P. 1274 121 (16. Juni 1967) [C. A. **70**, 3573 v (1969)].

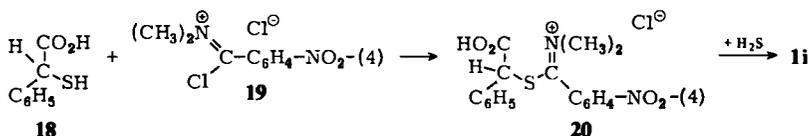
B mit Natriumdithiobenzoat zum Ester **15** um. Saure Hydrolyse von **15** in wäßrigem Dioxan lieferte kristallines **1g** in einer Gesamtausbeute von 39%.

1h war in 51 proz. Ausbeute auf folgendem Weg zugänglich:



4a setzte man analog Lit.¹⁰⁾ mit 1-(4-Dimethylaminothiobenzoyl)piperidin (**16**) zum Imonium-Salz **17** um und spaltete anschließend mit Schwefelwasserstoff in **1h**.

Die Synthese von **1i** erfolgte in Analogie zu Lit.¹⁴⁾ durch Umsetzung von DL-Mercapto-phenyllessigsäure (**18**) mit dem Benzamid-chlorid **19** zu **20**, das mit Schwefelwasserstoff in **1i** (55%) zerlegt wurde.



1c, **i** und **k** unterwarf man in Form ihrer Rohölle der Anhydrierung zu **3c**, **i** und **k**.

C. Infrarotspektren und Dipolmomente

Der mesoionische Charakter der 1,3-Dithiolone **3** läßt einen relativ geringen Doppelbindungsanteil in der Carbonylgruppe erwarten. Da die Kraftkonstanten der Valenzschwingung nicht nur von der Bindungsordnung beeinflusst werden, äußert sich dies allerdings nicht in einer extremen Verschiebung der infraroten C=O-Streckschwingung nach niedrigen Wellenzahlen. Wie ein Blick auf Tab. 1 lehrt, liegen die C=O-Valenzschwingungen in **3** bei $1612 - 1558 \text{ cm}^{-1}$, also um $55 - 109 \text{ cm}^{-1}$ niedriger als beispielsweise im ungesättigten γ -Butyrothiollacton (1667 cm^{-1})¹⁵⁾. Mit Ausnahme von **3g** ist bei den übrigen Vertretern **3** der Tab. 1 der Einfluß *p*-ständiger Kernsubstituenten auf die Lage der C=O-Bande sehr klein. Die strukturell ähnlichen mesoionischen 1,3,4-Thiadiazol-2-one¹⁶⁾ und 1,3-Thiazol-5-one¹⁷⁾ zeigen vergleichsweise die Carbonylbande bei $1650 - 1630$ bzw. $1620 - 1602 \text{ cm}^{-1}$.

Als Besonderheit bieten die Infrarotspektren der meisten mesoionischen Dithiolone **3** mit *p*-substituierten Phenylkernen aufgespaltene Carbonylstreckschwingungen. Diese Kopplungsaufspaltung geht vermutlich auf das Konto einer *Fermi*-Resonanz der Carbonylgrundfrequenz mit der ersten Oberschwingung der in Spalte fünf der Tab. 1 aufgeführten Grundfrequenzen. Bei den Grundfrequenzen handelt es sich hauptsächlich um die Wagging-out-of-plane-Deformationsschwingung *p*-disubstituierter Phylene bei $791 - 815 \text{ cm}^{-1}$.

¹⁴⁾ H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger, Chem. Ber. **96**, 2671 (1963).

¹⁵⁾ C. D. Hurd und K. L. Kreuz, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5543 (1950).

¹⁶⁾ R. Grashey, M. Baumann und W.-D. Lubos, Tetrahedron Lett. **1968**, 5877.

¹⁷⁾ K. T. Potts und D. N. Roy, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 1061.

Die zu beobachtenden Kopplungsaufspaltungen liegen zwischen 13 (**3e**) und 22 cm^{-1} (**3j**); bei **3h** beträgt die Separierung der ersten und vierten Bande sogar 44 cm^{-1} . Besonders erwähnenswert ist das sehr seltene, im Falle **3h** auftretende Phänomen einer doppelten *Fermi*-Resonanz. Hier koppelt die Carbonylstreckschwingung gleich mit beiden ersten Obertönen der Waggingschwingungen bei 808 und 791 cm^{-1} ; die Wellenzahlseparierung der C=O-Dublettbanden (34 cm^{-1}) entspricht z. B. genau dem doppelten Betrag der Differenz der Waggingschwingungen (17 cm^{-1}).

Tab. 1. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und einige spektroskopische Daten von 3

Nr.	% Ausb.	Zers.-P. (°C)	$\nu(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1}	$\nu^{\text{a)}}$ cm^{-1}	λ_{max} (lg ϵ) nm, Dioxan
3a	85–90	150–151	1580		553 (4.11)
b	93	152–153	1596, 1577	802 ^{b)}	556 (4.18)
c	63	151–152	1598, 1578	802 ^{b)}	558 (4.17)
d	35	163–165	1575		562 (4.11)
e	70	176–178	1582, 1569	808 ^{b)}	557 (4.19)
f	91	125–126	1576		563 (4.20)
g	85	138–139.5	1612, 1595	815 ^{b)}	570 (4.15)
h	90	169–171	1602, 1592 1568, 1558	808 ^{b)} 791 ^{b)}	599 (4.36)
i	29	198–200	1596, 1578	849 ^{b)} , 841 ^{c)}	580 (4.11) 576 (4.25) ^{c)}
j	45	230–231.5	1597, 1589 1575	817 ^{d)}	550 (4.25) ^{c)}
k	34	149–150	1576		508 (3.90)
l	33–62	120–122	1600		483 (3.78)

^{a)} Vermutliche Grundfrequenzen, deren erste Oberschwingungen mit der C=O-Bande in *Fermi*-Resonanz treten.

^{b)} *p*-disubst. C₆H₄-Waggingschwingung.

^{c)} $\nu(\text{C}-\text{N})$.

^{d)} Schwache Bande ungewisser Zuordnung.

^{e)} In Methylenchlorid.

Auch die relativ großen elektrischen Momente lassen erkennen, daß die Ladungskompensation innerhalb des mesoionischen Systems bei weitem nicht vollständig ist. So besitzt die Diphenylverbindung **3a** ein Dipolmoment von 5.00 D. Beim Ersatz des Phenyls in 2-Stellung durch *p*-Tolyl (**3b**) bzw. *p*-Methoxyphenyl (**3f**) steigt das Dipolmoment auf 5.54 bzw. 5.98 D (Tab. 4). Dieser Trend ist in Übereinstimmung mit einem vom 1-ständigen Schwefel auf den exocyclischen Sauerstoff gerichteten Dipolmoment und spricht für ein stärkeres Gewicht der ersten Grenzformel am Grundzustand von **3**. Die strukturverwandten Sydnone zeigen vergleichsweise analog gerichtete elektrische Momente von 5.0–6.9 D¹⁸⁾.

D. Elektronenspektren

Als gemeinsames Merkmal bieten die tiefenfarbigen mesoionischen 1,3-Dithiolone **3a–j** im Elektronenspektrum einen langwelligigen, intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 553–599 nm (Tab. 1,

¹⁸⁾ R. A. W. Hill und L. E. Sutton, J. Chem. Soc. 1949, 746; 1953, 1482.

Abb. 1). Nach Ergebnissen einer jüngst durchgeführten PPP-Berechnung am unsubstituierten 3 bzw. 3l, geht die tiefe Eigenfarbe von 3 auf das Konto eines intramolekularen Charge transfer-Übergangs¹⁹⁾.

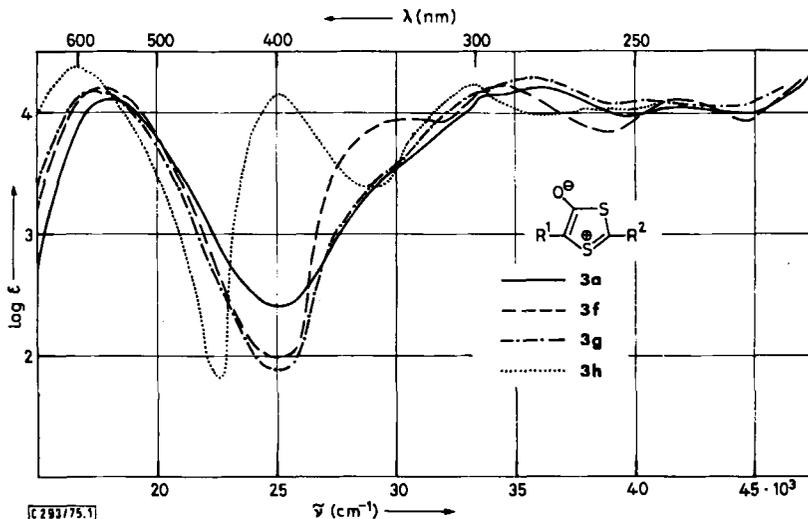


Abb. 1. UV-Spektren einiger 1,3-Dithiolylium-4-olate 3 in Dioxan

Den stärksten Substituenteneinfluß auf die Lichtabsorption übt die Dimethylamino-Gruppe aus; ihre Einführung in den 2-ständigen Phenylrest von 3 hat eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande um 46 nm (= 1388 cm⁻¹) zur Folge. Wie ein Vergleich der längstwelligen Absorptionsbanden von 3b, c bzw. 3f, g lehrt, verschieben elektronenliefernde *p*-ständige Kernsubstituenten in 5-Stellung stärker bathochrom als in 2-Stellung. Elektronenanziehende Kernsubstituenten haben dagegen in der 2-Stellung den größeren bathochromen Verschiebungseffekt als in der 5-Position.

Der Lösungsmiteleinfluß auf die Lage der längstwelligen Elektronenbande ist zwar gering, entspricht aber der Erwartung. So erfolgt in Lösungsmitteln mit steigenden E_T -Parametern²⁰⁾ eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorption (Tab. 2). Im Wellenzahl/ E_T -Diagramm liefert beispielsweise 3a eine lineare Beziehung mit dem Korrelationskoeffizienten 53.7 [mol · cm⁻¹ · kcal⁻¹]. Diese negative Solvatochromie ist in Einklang mit dem sehr polaren Grundzustand im mesoionischen 1,3-Dithiolon 3.

Tab. 2. Längstwellige Lichtabsorption von 3a in Lösungsmitteln unterschiedlicher E_T -Parameter

Lösungsmittel	E_T	λ_{\max} (nm)	Lösungsmittel	E_T	λ_{\max} (nm)
Methanol	55.4	530	Dimethylformamid	43.8	546.5
<i>N</i> -Methylformamid	54.1	538	Aceton	42.2	543.5
Eisessig	51.9	522.5	Dioxan	36.0	554
Acetonitril	46.0	542	Benzol	34.5	558.7
Dimethylsulfoxid	45.0	545	Tetrachlorkohlenstoff	32.5	565

¹⁹⁾ J. Fabian, J. Prakt. Chem. 314, 690 (1973).

²⁰⁾ C. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 29 (1965).

E. Massenspektren

Die diaryl-substituierten Dithiolone **3** zeigen im Massenspektrum Molekül-Ionen mit relativen Intensitäten 88–16%. Wie ein Blick auf Tab. 3 lehrt, spaltet **3** bei der Elektronenstoßanregung in die Fragment-Ionen $R^1CS\gamma^+$ und $R^2CS\gamma^+$. In den meisten Fällen erscheint das Ion $R^2CS\gamma^+$ als Basispeak (100%); Ausnahmen bieten **3c** und **i**.

Tab. 3. Einige Schlüsselfragmente in den Massenspektren der mesoionischen 1,3-Dithiolone **3**

	M^+	$M^+ - CO$	$R^1CS\gamma^+$	m/e (%)	$R^2CS\gamma^+$
3a	270(20)	242(1)		121(100)	
b	284(63)	256(1)	121(5)		135(100)
c	284(67)	256(0.5)	135(100)		121(4)
d	350(39)	322(2)	121(25)		201(100)
	348(33)	320(1)			199(94)
e	350(16)		201(3)		121(100)
	348(15)		199(4)		60(2)
f	300(42)	272(1)	121(6)		151(100)
g	300(88)	272(0.4)	151(15)		121(100)
h	313(56)	285(1)	121(5)		164(100)
i	315(62)	287(3)	121(24)		166(77)
j	315(28)	287(1)			60(100)
					121(100)
					60(6)

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für die Förderung dieses Forschungsprogramms gedankt. Der *Bayer AG* danken wir für Chemikalienspenden. Für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Durchführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber*, *R. Seidl*, *H. Schulz* und *Frau M. Schwarz*.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20 A; 1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät; Dipolmomente: Dipolmeter DM 01 der Firma Wissenschaftliche Werkstätten, Weilheim. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

DL-Arylhalogenessigsäuren **4**–**7**

DL-Bromphenylessigsäure (**4a**): Die Mischung aus 150.0 g (0.987 mol) *DL*-Mandelsäure und 300 ml 63proz. wäßr. Bromwasserstoff ließ man über Nacht bei Raumtemp. stehen, erhitze 2 h auf 120–125°C (Bad), verdünnte bei Raumtemp. mit 400 ml Wasser, trennte die organische Phase (unten) ab und schüttelte mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus Cyclohexan zu insgesamt 191 g (90%) farblosen Kristallen mit Roh-Schmp. 76–80°C umgelöst. Rein-Schmp. 83–84°C (Lit.²¹⁾ 82–83°C).

DL-Chlorphenylessigsäure (**4b**): Zur gerührten Mischung aus 135 ml (1.88 mol) Thionylchlorid, 500 ml absol. Benzol und 10 Tropfen Pyridin tropfte man in 4 h bei Raumtemp. eine Lösung aus 100 g (0.66 mol) *DL*-Mandelsäure in 1 Liter absol. Äther und kochte anschließend 3 h unter Rückfluß. Vak.-Destillation des Eindampfrückstands erbrachte 103 g (83%) *DL*-Chlorphenylacetyl-

²¹⁾ *H. Alexander*, Liebigs Ann. Chem. **258**, 67 (1890).

chlorid mit Sdp. 102–104 °C/29–30 Torr (Lit. ²²⁾ 124–126 °C/45 Torr). Das Destillat hydrolysierte man bei Raumtemp. durch 16 stdg. Rühren mit 800 ml Wasser und arbeitete über die Ätherphase auf. Aus Cyclohexan/Petroläther insgesamt 77.3 g (83 %) **4b** mit Schmp. 77.5–79 °C (Lit. ²³⁾ 78 °C).

DL-Chlor-*p*-tolylelessigsäure (**5**): Die *DL*-4-Methylmandelsäure bereitete man analog Lit. ²⁴⁾ aus 4-Methylbenzaldehyd und Natriumcyanid in Gegenwart von Natriumsulfit. Aufarbeitung über die Ätherphase lieferte 68 % farbloses 4-Methylmandelsäurenitril mit Schmp. 62.5–63.5 °C (aus Benzol). Saure Hydrolyse erbrachte über die Ätherphase 86 % *DL*-4-Methylmandelsäure, farblose Nadeln (Benzol), Schmp. 144–146 °C (Lit. ²⁵⁾ 145–146 °C). Die Überführung in **5** erfolgte nach l. c. ¹¹⁾.

DL-(4-Bromphenyl)chloressigsäure (**6**): Aus 4-Brommandelsäure ²⁶⁾ und Thionylchlorid unter Pyridinkatalyse und anschließender partieller Hydrolyse nach l. c. ¹¹⁾.

DL-Brom(4-nitrophenyl)essigsäure (**7**): In Analogie zu Lit. ²⁷⁾ setzte man 36.2 g (0.20 mol) 4-Nitrophenylelessigsäure (**12**), 50.0 ml (0.70 mol) Thionylchlorid und 33.6 g (0.42 mol) Brom unter Belichtung (250-W-Wolframdraht-Lampe) zu 39.4 g (71 %) *DL*-Brom(4-nitrophenyl)acetylchlorid, Sdp. 126–129 °C/0.005 Torr, um. 2 stdg. Hydrolyse mit Eiswasser ergab 17.2 g (47 %) **7**, braunstichige Kristalle, Roh-Schmp. 80–125 °C. Auch nach öfterem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln erzielte man kein vollständig analysenreines Präparat; bester Schmp. 102–104 °C.

Dithiobenzoensäuren **8–11**

Methode A: Die Darstellung von **8** erfolgte zum Beispiel durch Umsetzung einer Phenylmagnesiumbromid-Lösung (aus 0.37 mol Magnesium, 0.37 mol Brombenzol und 220 ml absol. Äther) mit 50.0 ml (0.83 mol) Schwefelkohlenstoff (an bas. Al₂O₃ chromatographiert) in 50 ml absol. Äther nach l. c. ⁹⁾. Zur Reinigung der Dithiobenzoensäure (**8**) klärte man die wäbr. Phase mit Aktivkohle, säuerte unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an und schüttelte in die Ätherphase. Aus der prächtig roten Ätherphase zog man **8** mit 200–250 ml eiskalter 8 proz. Sodalösung aus und verarbeitete die wäbr. Phase nach erneuter Klärung mit Aktivkohle sofort weiter.

Methode B: Aus 0.74 mol Schwefel, 0.74 mol Natriummethylat und 0.37 mol unsubstituierter bzw. *p*-substituierter Benzylchloride oder -bromide in Methanol nach l. c. ¹³⁾. Diese Methode lieferte reinere Produkte und ist weniger geruchsbelästigend.

Die Dithiobenzoensäuren **8–10** sind in Form ihrer rohen Natriumsalze, gewonnen durch Einengen der wäbr. Soda-Auszüge am Rotavapor, im Kühlschrank einige Zeit lagerfähig.

Dithioarylcarbonsäure-(α -carboxybenzylester) **1a–j**

Methode C (Darstellung von **1a, b, d–f**): Den nach Methode A oder B bereiteten Soda-Auszug der Dithiocarbonsäure versetzte man unter Eiskühlung mit einer eiskalten Lösung aus 0.23 mol **4a** bzw. **4b** bzw. 6, 12.4 g Natriumcarbonat und 230 ml Wasser und stellte über Nacht in den Kühlschrank. Nach Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure saugte man den Niederschlag ab, wusch mit Wasser und kristallisierte aus 80 proz. Methanol oder Benzol um. Ölige Produkte wurden über die Ätherphase isoliert.

²²⁾ C. A. Bischoff und P. Walden, Liebigs Ann. Chem. **279**, 118 (1894).

²³⁾ B. Radziszewski, Ber. Deut. Chem. Ges. **2**, 207 (1869).

²⁴⁾ H. Gilman und A. H. Blatt, Organic Syntheses, 2. Aufl., Bd. 1, S. 336, J. Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1948.

²⁵⁾ A. Claus und K. Kroseberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **20**, 2048 (1887).

²⁶⁾ Organic Syntheses, Ed. T. Cairns, Bd. 35, S. 11, Wiley, New York 1955.

²⁷⁾ E. Schwenk und D. Papa, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3626 (1948).

Dithiobenzoessäure-(α -carboxybenzylester) (**1a**): 40–45% (bez. auf **4a**) rote Nadeln mit Schmp. 138.5–140°C (aus Benzol).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1710 (C=O), 1597 (C=C), 1590 (C=C), 756 (C₆H₅-Wagging), 695 (C₆H₅-Wagging; immer fallender Intensität), 724 (C₆H₅-Wagging), 679 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₅H₁₂O₂S₂ (288.4) Ber. C 62.47 H 4.19 S 22.24 Gef. C 62.47 H 4.21 S 22.14

4-Methyldithiobenzoessäure-(α -carboxybenzylester) (**1b**): 33–35% (bez. auf **4a**) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 165.5–167.5°C (Zers.; aus 80proz. Methanol).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1710 (C=O), 1599 (C=C), 691 (C₆H₅-Wagging), 722 (C₆H₅-Wagging), 811 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging).

C₁₆H₁₄O₂S₂ (302.4) Ber. C 63.55 H 4.67 S 21.21 Gef. C 63.56 H 4.81 S 21.19

4-Bromdithiobenzoessäure-(α -carboxybenzylester) (**1d**): Durch Umsetzung von **10** mit **4a** nach Methode A. 75% (bez. auf **4a**) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 169–171.5°C (Zers.; aus Methanol).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1712 (C=O), 1582 (C=C), 694 (C₆H₅-Wagging), 725 (C₆H₅-Wagging), 825 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging).

Dithiobenzoessäure-(4-brom- α -carboxybenzylester) (**1e**): Aus **8** und **6** nach Methode A. 30% (bezogen auf **6**) orangefarbene Kristalle mit Zers.-P. 139–141°C.

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1710 (C=O), 1588 (C=C), 760 (C₆H₅-Wagging), 674 (C₆H₅-Wagging), 878 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging).

C₁₅H₁₁BrO₂S₂ (367.3) Ber. C 49.05 H 3.02 S 17.46

1d: Gef. C 49.24 H 3.13 S 17.33

1e: Gef. C 48.86 H 2.99 S 17.22

4-Methoxydithiobenzoessäure-(α -carboxybenzylester) (**1f**): 28–40% (bez. auf **4a**) orangefarbene Kristalle mit Schmp. 154–155.5°C (Zers.; aus 80proz. Methanol).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1710 (C=O), 1601 (C=C), 1567 (C=C), 828 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 723 (C₆H₅-Wagging), 692 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₆H₁₄O₃S₂ (318.4) Ber. C 60.35 H 4.43 S 20.14 Gef. C 60.43 H 4.36 S 20.34

Dithiobenzoessäure-(1-carboxyäthylester) (**1k**): Nach Methode C mit 34.0 g (0.22 mol) DL- α -Brompropionsäure in 75 ml Eiswasser unter Zusatz von Natriumcarbonat bis pH 6. 48–67% rotes Rohöl, das direkt cyclisiert wurde.

Methode D (Darstellung von **1c, j**): Die Mischung aus 25.0 mmol Natrium-dithiobenzoat (Methode B) und 23.0 mmol **5** bzw. **7** in 50 ml Acetonitril rührte man 12 h bei Raumtemp., verdünnte mit 150 ml Wasser, zog am Rotavapor das Acetonitril ab und isolierte **1c** bzw. **1j** nach Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure über die Ätherphase.

Dithiobenzoessäure-(α -carboxy-4-methylbenzylester) (**1c**): 43% rotorangefarbenes Rohöl, das nicht kristallisierte und weiterverarbeitet wurde.

Dithiobenzoessäure-(α -carboxy-4-nitrobenzylester) (**1j**): 38% gelborangefarbene, feine Nadeln mit Zers.-P. 127.5–128.5°C (aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1724 (C=O), 1603 (C=C), 1590 (C=C), 1519 (antisymm. NO₂), 1345 (symm. NO₂), 756 (C₆H₅-Wagging), 727 (C₆H₅-Wagging), 674 (C₆H₅-Wagging), 690 (C₆H₅-Wagging), 878 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 833 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{\max} (lg ϵ) = 500 (2.02), 301 nm (4.29). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 4.00 (s, 1H), 2.72–1.67 (m, 9 arom. H), –0.51 (s, 1H).

C₁₅H₁₁NO₄S₂ (333.4) Ber. C 54.04 H 3.33 N 4.20 S 19.24

Gef. C 53.76 H 3.14 N 4.21 S 19.01

Spezielle Verfahren

Dithiobenzoessäure-(α -carboxy-4-methoxybenzylester) (1g)

4-Methoxyphenylessigsäure-tert-butylester (14): Nach 4stdg. Kochen unter Rückfluß von 50.0 g (0.30 mol) 4-Methoxyphenylessigsäure (13) mit 100 ml (1.39 mol) Thionylchlorid zog man das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. ab und dest. das 4-Methoxyphenylessigsäurechlorid bei 5 Torr. 51.2 g (92%) blaßgelbe, stechend riechende Flüssigkeit mit Sdp. 116–118°C/5 Torr.

Die Lösung aus 9.20 g (49.9 mmol) des Säurechlorids und 100 ml Äther tropfte man unter kräftigem Rühren und Eiskühlung zu einer Suspension aus 22.4 g (303 mmol) *tert*-Butylalkohol, 10.0 g (94 mmol) Natriumcarbonat, 100 ml Äther und einem Tropfen Wasser, saugte von den Salzen ab und arbeitete destillativ auf. 10.0 g (90%) 14, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, Sdp. 119–122°C/0.7–0.8 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.65$ (s, 3 CH_3), 6.68 (s, CH_2), 6.39 (s, OCH_3), 3.38–2.85 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

Überführung von 14 in 1g: 10.0 g (45.1 mmol) 14, 8.02 g (45.1 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 100 ml Tetrachlorkohlenstoff kochte man 3 h unter Rückfluß, saugte ab und engte i. Vak. ein. Der Rückstand zeigte im NMR-Spektrum die Signale des Brom(4-methoxyphenyl)essigsäure-*tert*-butylesters.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.60$ (s, 3 CH_3), 6.33 (s, OCH_3), 4.86 (s, H), 3.33–2.52 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4).

Der Bromester wurde in 50 ml Acetonitril aufgenommen und mit 8.50 g (48 mmol) Natriumdithiobenzoat in 40 ml Acetonitril versetzt und bei Raumtemp. 12 h gerührt. Eine Säure/Neutralstoff-Trennung lieferte über die Ätherphase 11.0 g (65%) 1g-*tert*-Butylester als rotes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 8.56$ (s, 3 CH_3), 6.25 (s, OCH_3), 4.53 (s, 1H), 3.28–2.60 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4), 2.60–1.93 (m, C_6H_5).

Die Lösung aus 10.0 g (26.7 mmol) 1g-*tert*-Butylester und 150 ml Dioxan versetzte man in der Wärme bis zur Trübung mit 2 N H_2SO_4 und hielt die Badtemp. 13 h auf 90–100°C. Die Aufarbeitung über die Ätherphase (Säure/Neutralstoff-Trennung) erbrachte 5.70 g (67%) 1g, orangefarbene, feine Nadeln, Schmp. 130–131°C (aus Benzol/Cyclohexan).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1710 (C=O), 1691 (C=O), 1601 (C=C), 1542 (C=C), 1517 (C=C), 1249 (C–O), 757 (C_6H_5 -Wagging), 682 (C_6H_5 -Wagging), 823 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 233 (4.27), 286 (sh, 4.06), 305 (4.83), 500 nm (2.10). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.20$ (s, OCH_3), 4.26 (s, 1H), 3.16–2.47 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4), 2.62–1.92 (m, C_6H_5), –0.29 (s, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}_2$ (318.4) Ber. C 60.35 H 4.43 S 20.14 Gef. C 60.67 H 4.43 S 19.83

4-(Dimethylamino)dithiobenzoessäure-(α -carboxybenzylester) (1h): 16.15 g (65.1 mmol) 1-(4-Dimethylaminothiobenzoyl)piperidin (16) (in 99 proz. Ausbeute aus Anisaldehyd, Piperidin und Schwefel nach Lit.²⁸⁾ zugänglich) und 15.7 g (73.0 mmol) 4a überführte man analog l. c.¹⁰⁾ über 17 in 1h. 11.0 g (51%) goldgelbe, glänzende Blättchen, Zers.-P. 171–173°C (aus Äthanol/Chloroform).

IR (KBr): 3600–2300 (O–H), 1708 (C=O), 1602 (C=O?), 1265 (C–N), 1180 (C–N), 693 (C_6H_5 -Wagging), 723 (C_6H_5 -Wagging), 737 (C_6H_5 -Wagging), 814 cm^{-1} (*p*-disubst. C_6H_4 -Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (4.06), 250 (sh, 3.98), 272 (sh 3.82), 342 (4.11), 425 (4.23), 480 nm (sh, 3.31). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): $\tau = 6.92$ (s, 2 CH_3), 4.10 (s, 1H), 3.37–1.80 (m, AA'BB', *p*-disubst. C_6H_4), 2.68–2.40 (m, C_6H_5); das acide H wurde vermutlich ausgetauscht.

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$ (331.5) Ber. C 61.60 H 5.17 S 19.35 Gef. C 61.70 H 5.26 S 19.43

²⁸⁾ Dissertation R. Hamprecht, Univ. München 1971, S. 52.

4-Nitrodithiobenzoensäure-(*α*-carboxybenzylester) (**11**): In Analogie zu l. c.¹⁴) setzte man 6.00 g (35.7 mmol) DL-Mercaptophenyllessigsäure (**18**) mit 6.00 g (24.1 mmol) des „*N,N*-Dimethyl-4-nitrobenzamid-chlorids“ **19**¹⁴) zu **20** um, das man nach l. c.¹⁰) mit Schwefelwasserstoff in **11** überführte. 4.40 g (55 %, bez. auf **18**) rotes Öl, das ohne weitere Reinigung der Cyclisierung unterworfen wurde.

1,3-Dithiolylium-4-olate

Allgemeine Arbeitsweise: Die eiskalte Suspension aus 5.00 g **1** und 10.0 ml Acetanhydrid versetzt man unter Umschwenken in einen Guß mit 10.0 ml kaltem Triäthylamin und bewahrt die tiefviolette Lösung (im Falle **1k** rote Lösung) 1.5–2 h bei 8–10°C auf. Der entstandene dicke Kristallbrei wird abgesaugt, mit einer eiskalten 1:1-Mischung aus Cyclohexan/Äther nachgewaschen und aus Cyclohexan/Methylenchlorid oder Acetonitril umkristallisiert.

2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**3a**): 85–90% goldschimmernde, tiefviolette Nadeln mit Zers.-P. 150–151°C. – IR (KBr): 1580 (C=O), 1485 (C=C), 751 (C₆H₅-Wagging), 686 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₅H₁₀OS₂ (270.4) Ber. C 66.64 H 3.73 S 23.72

Gef. C 66.60 H 3.60 S 24.06 Mol.-Masse 277 (osmometr. in CHCl₃)

5-Phenyl-2-(*p*-tolyl)-1,3-dithiolylium-4-olat (**3b**): 93% goldschimmernde, tiefviolette Schuppen, Zers.-P. 152–153°C. – IR (KBr): 1596 (C=O), 1577 (C=O), 1488 (C=C), 802 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 745 (C₆H₅-Wagging), 680 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 236 (4.05), 243 (sh, 4.02), 283 (4.28), 295 (sh, 4.21), 556 nm (4.18).

2-Phenyl-5-(*p*-tolyl)-1,3-dithiolylium-4-olat (**3c**): 63% (bez. auf Rohöl **1e**) tiefviolette, glänzende Nadeln, Zers.-P. 151–152°C. – IR (KBr): 1598 (C=O), 1578 (C=O), 1492 (C=C), 802 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 745 (C₆H₅-Wagging), 679 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 236 (4.07), 244 (sh, 4.08), 284 (4.28), 295 (sh, 4.21), 558 nm (4.17).

C₁₆H₁₂OS₂ (284.4) Ber. C 67.57 H 4.25 S 22.55

3b: Gef. C 68.10 H 4.46 S 22.44 Mol.-Masse 294 (osmometr. in CHCl₃)

3c: Gef. C 67.60 H 4.12 S 22.52

2-(4-Bromphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**3d**): 35% (bez. auf Rohöl **1d**) violetschimmernde, dunkelrote Blättchen, Zers.-P. 163–165°C. – IR (KBr): 1575 (C=O), 1490 (C=C), 755 (C₆H₅-Wagging), 808 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 828 cm⁻¹ (?). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 235 (4.03), 286 (4.23), 562 nm (4.11).

5-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**3e**): 70% (bez. auf Rohöl **1e**) dunkelrotbraune, feine Nadeln, Zers.-P. 176–178°C. – IR (KBr): 1582 (C=O), 1569 (C=O), 1490 (C=C), 749 (C₆H₅-Wagging), 808 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 680 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 245 (4.10), 277 (4.22), 301 (4.23), 557 nm (4.19).

C₁₅H₉BrOS₂ (349.3) Ber. C 51.58 H 2.60 S 18.36

3d: Gef. C 51.37 H 2.67 S 18.25

3e: Gef. C 51.60 H 2.56 S 18.36

2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**3f**): 91% goldschimmernde, dunkelviolette Nadeln, Schmp. 125–126°C. – IR (KBr): 1576 (C=O), 1260 (C–O), 823 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 752 (C₆H₅-Wagging), 685 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 239 (4.11), 290 (4.22), 326 (3.94), 563 nm (4.20).

5-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**3g**): 85% dunkelviolette, verfilzte Nadeln, Zers.-P. 138–139.5°C. – IR (KBr): 1612 (C=O), 1595 (C=O), 1504 (C=C), 1251 (C–O), 815

(*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 748 (C₆H₅-Wagging), 672 (C₆H₅-Wagging), starke Banden bei 1178, 1023 cm⁻¹. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 247 (4.09), 278 (4.27), 302 (sh, 4.10), 570 nm (4.15).

C₁₆H₁₂O₂S₂ (300.4) Ber. C 63.97 H 4.03 S 21.35

3f: Gef. C 64.17 H 4.25 S 21.11 Mol.-Masse 304 (osmometr. in CHCl₃)

3g: Gef. C 63.62 H 3.87 S 21.66

2-(4-Dimethylaminophenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3h): 90% goldschimmernde, schwarzviolette, feine Nadeln, Zers.-P. 169–171°C. – IR (KBr): 1602 (C=O), 1592 (C=O), 1568 (C=O), 1558 (C=O), 1483 (C=C), 1378 (=C–N), 1199 (C–N), 808 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 754 (C₆H₅-Wagging), 696 (C₆H₅-Wagging), 745 (C₆H₅-Wagging), 791 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 236 (4.05), 250 (sh, 4.05), 302 (4.20), 398 (4.14), 599 nm (4.36).

C₁₇H₁₅NOS₂ (313.5) Ber. C 65.14 H 4.82 N 4.47 S 20.46

Gef. C 64.92 H 4.78 N 4.40 S 20.56

2-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3i): 29% (bez. auf Rohöl 1i) dunkelviolette Kristalle, Zers.-P. 198–200°C. – IR (KBr): 1596 (C=O), 1578 (C=O), 1516 (antisymm. NO₂), 1330 (symm. NO₂), 841 (C–N), 849 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 760 (C₆H₅-Wagging), 744 (C₆H₅-Wagging), 680 (C₆H₅-Wagging), 688 (C₆H₅-Wagging), 704 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 250 (sh, 4.08), 279 (4.16), 325 (sh, 3.88), 580 nm (4.11); (Methylenchlorid): 251.5 (sh, 4.01), 282 (4.11), 322 (sh, 3.93), 576 nm (4.25).

5-(4-Nitrophenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3j): 0.700 g (2.10 mmol) 1j, 1.0 ml Acetanhydrid und 20.0 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden 30 min unter Eiskühlung gerührt, mit 1.0 ml Triäthylamin versetzt, nach 3stdg. Rühren unter weiterer Kühlung vom gebildeten Niederschlag abgesaugt und mit einer eiskalten 1:1-Mischung aus Benzol/Cyclohexan nachgewaschen. 0.300 g (45%) dunkelviolette Kristalle mit Zers.-P. 230–231.5°C (aus Acetonitril).

IR (KBr): 1597 (C=O), 1589 (C=O), 1575 (C=O), 1501 (antisymm. NO₂), 1335 (symm. NO₂), 847 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 748 (C₆H₅-Wagging), 675 (C₆H₅-Wagging), 755 (C₆H₅-Wagging), 817 cm⁻¹ (schwach). – UV (Methylenchlorid): λ_{max} (lg ε) = 248.5 (4.19), 276 (sh, 4.06), 305 (3.80), 387 (4.02), 550 nm (4.25).

C₁₅H₉NO₃S₂ (315.4) Ber. C 57.13 H 2.88 N 4.44 S 20.34

3i: Gef. C 57.08 H 2.89 N 4.76 S 20.30

3j: Gef. C 57.34 H 2.99 N 4.35 S 20.45

5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3k): 34% (bez. auf Rohöl 1k) dunkelrote Nadeln, Zers.-P. 149–150°C. – IR (KBr): 1576 (C=O), 759 (C₆H₅-Wagging), 683 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 225 (sh, 3.92), 252 (sh, 3.90), 270 (3.98), 294 (sh, 3.42), 508 nm (3.90). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.68 (s, CH₃), 2.55 (mc, C₆H₅). – MS: m/e = 210 (5%, M⁺ + 2), 209 (3%, M⁺ + 1), 208 (23%, M⁺), 180 (5%, M⁺ – CO), 178 (4), 149 (4), 123 (7), 122 (21), 121 (100%, C₆H₅CS⁺), 106 (6), 105 (62), 78 (5), 77 (40), 76 (9), 69 (4), 60 (14), 59 (10), 32 (12).

C₁₀H₈OS₂ (208.3) Ber. C 57.66 H 3.87 S 30.79

Gef. C 57.79 H 3.88 S 30.56 Mol.-Masse 240 (osmometr. in CHCl₃)

2-Phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3l): Aus 3.00 g (14.2 mmol) Dithiobenzoesäure-carboxymethylester²⁹⁾ (11), 3.0 ml Acetanhydrid, 3.6 ml *N*-Äthyldicyclohexylamin und 4.0 ml absol. Äther unter Reinstickstoff, 3 h 8–10°C; 33–62% dunkelrote Kristalle, Zers.-P. 120–122°C (Lit.⁷⁾ 77%, 113–115°C). Die Ausbeute an 3l hängt stark ab vom Sauerstoff- und Wasserausschluß.

²⁹⁾ F. Kurzer und A. Lawson in Organic Syntheses, Ed. V. Boekelheide, Bd. 42, S. 100, Wiley, New York 1962.

IR (KBr): 1600 cm^{-1} (C=O). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 222 (3.99), 238 (sh, 3.90), 266 (3.92), 290 (sh, 3.64), 483 nm (3.78). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 3.95 (s, H), 2.50 (m, C_6H_5).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{OS}_2$ (194.3) Ber. C 55.64 H 3.11 Gef. C 55.89 H 3.24

Bestimmung der Dipolmomente

Die Molpolarisationen P_2 von 3 bei unendlicher Verdünnung bestimmte man nach dem Näherungsverfahren von Hedestrand³⁰⁾ durch Messung der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten in benzolischer Lösung und wertete nach Gleichung (1) aus.

$$P_2 = \frac{3M_1}{d_1(\epsilon_1 + 2)^2} \left(\frac{\Delta\epsilon}{\gamma_2} \right)_\infty + \frac{(\epsilon_1 - 1)}{(\epsilon_1 + 2)} \left[\frac{M_2}{d_1} - \frac{M_1}{d_1^2} \left(\frac{\Delta d}{\gamma_2} \right) \right] \quad (1)$$

Index 1 = Werte für Lösungsmittel, Index 2 = Werte für Lösungen von 3, M = Mol.-Masse, ϵ = Dielektrizitätskonstante (DK), γ_2 = Molenbruch.

Einsetzen der Werte für Benzol bei 25.0°C bringt (1) in die Form:

$$P_2 = 14.693 (\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty + 0.3409 M_2 - 30.49 (\Delta d/\gamma_2) \quad (2)$$

Die Werte von $(\Delta\epsilon/\gamma_2)_\infty$ und $(\Delta d/\gamma_2)$ wurden graphisch aus den Steigungen der DK /Molenbruch- und Dichte/Molenbruch-Funktion ermittelt (Tab. 4). Pro Meßreihe bestimmte man mindestens sieben Meßpunkte bei 25.0°C. Die graphische Auswertung einer Meßreihe von 3a ergab beispielsweise die Gerade $\Delta\epsilon = 35.81 \gamma_2 + 2.273$.

Tab. 4. Dipolmomente und Meßdaten zur Ermittlung der Dipolmomente von 3a, b, f

	$\left(\frac{\Delta\epsilon}{\gamma_2} \right)_\infty$	$\left(\frac{\Delta d}{\gamma_2} \right)$	P_2	R_D	μ [D]
3a	36.08	1.1176	588.22	76.28	5.01
	35.81		584.25		4.99
3b	43.63	1.0196	706.92	80.93	5.53
	43.90		710.89		5.55
3f	50.64	1.1730	810.70	82.57	5.97
	50.76		812.46		5.98

Die Werte für die Molrefraktion R_D setzte man additiv aus den tabellierten Inkrementen zusammen³¹⁾. Zur Errechnung der Dipolmomente wurde die Debye-Gleichung $\mu = 0.01281 \times \sqrt{(P_2 - R_D)T}$ benützt.

³⁰⁾ G. Hedestrand, Z. Phys. Chem. (Leipzig), Abt. B 2, 428 (1929).

³¹⁾ R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 45. Aufl., S. E105, The Chemical Rubber Co., Cleveland 1964–1965.