

Polycarbonylverbindungen, XXIV¹⁾**Gemischte „Oxothioxokohlenstoffe“ aus Amid- und Thioamiden der Quadratsäure**

Gunther Seitz*, Klaus Mann, Rainer Schmiedel und Rudolf Matusch

Chemisches Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover,
 Bischofsholer Damm 15, D-3000 Hannover, und
 Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg*,
 Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 30. Mai 1978

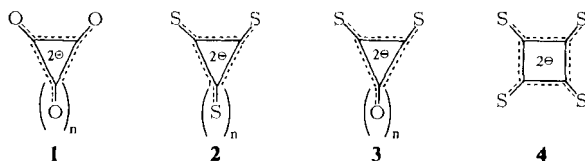
Durch Hydrolyse bzw. Sulphydrolyse von 1,2- oder 1,3-Quadratsäurediamiden bzw. ihrer Mono- oder Dithioderivate entstehen Schwefelanaloga des Quadratsäure-Dianions, Vertreter der gemischten „Oxothioxokohlenstoffe“ (5–8). Es werden Reaktionen mit Elektrophilen und Nucleophilen beschrieben und spektroskopische Daten mitgeteilt.

Polycarbonyls, XXIV¹⁾**Mixed „Oxothioxocarbons“ from Amides and Thioamides of Squaric Acid**

Hydrolysis or sulphydrolysis of 1,2- or 1,3-squaric acid diamides or their mono- or dithioderivatives yields sulfur analogues of squaric acid dianion, examples of mixed „oxothioxocarbons“ (5–8). Reactions with electrophiles and nucleophiles as well as spectroscopic data are reported.

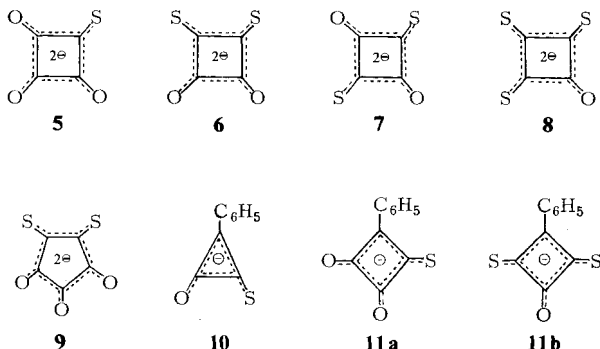
A. Einführung

Ersetzt man in aromatischen „Oxokohlenstoffen“ der allgemeinen Formel $C_nO_n^{2-}$ (1)²⁾ die Sauerstoffatome durch Schwefel, so resultieren „Thioxokohlenstoffe“ $C_nS_n^{2-}$ (2). Der erste Vertreter der Thioxo-Reihe, das Schwefelanalogon 4 des Quadrats, konnte kürzlich auf einfache Weise erstmals dargestellt und als planares delokalisiertes 10π -System charakterisiert werden³⁾.



Auch der stufenweise Ersatz der Sauerstoffatome in „Oxokohlenstoffen“ ist möglich und führt zu gemischten „Oxothioxokohlenstoffen“ 3. Als erste Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Varianten des Quadrats 5–8^{4, 5)} und des Krokonats 9^{6, 7)}

sowie die phenylsubstituierten Dreieck- bzw. Quadratsäurederivate **10**⁸⁾ und **11a, b**⁹⁾ zu nennen.



Gegenstand dieser Mitteilung sind Synthese sowie chemische und spektroskopische Charakterisierung von **5–8**, die sich in der Zahl, bei **6** und **7** in der Position der Schwefelatome unterscheiden.

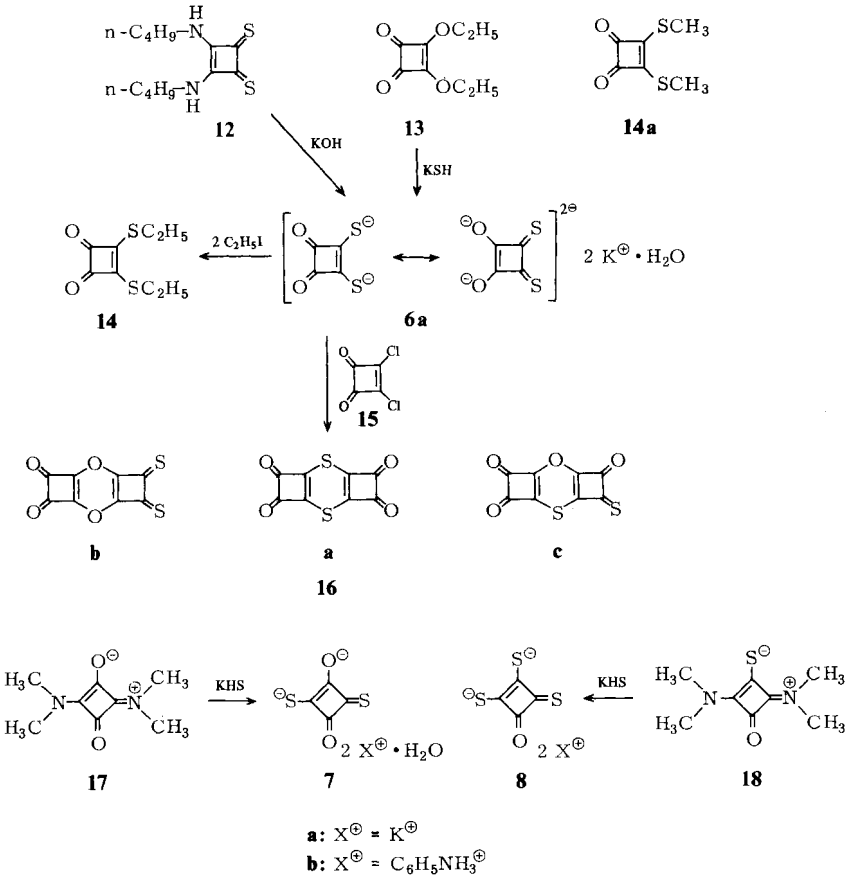
B. Synthese

Ausgangspunkt für Synthesen von **5–8** war der Befund, daß Additions-Eliminierungsreaktionen an der Doppelbindung des Cyclobutendion-Systems immer dann verhältnismäßig glatt verlaufen, wenn geeignete Fluchtgruppen am Vinylkohlenstoff vorhanden sind. Unter Anwendung dieses Reaktionsprinzips ließen sich O-, N-, C-, S-, Se- und P-Nucleophile leicht in das Cyclobutendionsystem einführen^{2, 3, 10a-e}.

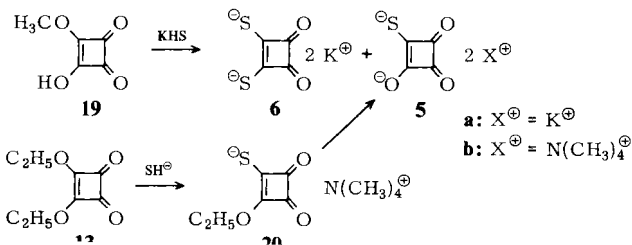
Zur Synthese von **6a** mit zwei vicinalen Schwefelatomen benutzten wir in Anlehnung an die Darstellung von **4**³⁾ 1,2-Dithio-QS-bis(butylamid) (**12**)¹¹⁾ (QS = Quadratsäure) als Edukt; durch äquimolare Mengen Kaliumhydroxid in Ethanol erfolgt erwartungsgemäß nucleophile Verdrängung beider Aminfunktionen unter Bildung des stabilen Kaliumsalzes **6a**, das ein Molekül Kristallwasser enthält und in Form gelber Nadeln kristallisiert. Unabhängig von uns haben *West* und *Eggerding*⁵⁾ **6a** auch durch Sulphydrolyse von QS-diethylester (**13**) gewonnen und chemisch durch zweifache Alkylierung zu **14** charakterisiert. Wir haben **6a** unter Basenkatalyse mit QS-dichlorid (**15**)¹²⁾ umgesetzt. Es resultiert ein orangefarbenes, nicht sehr beständiges Reaktionsprodukt, dessen Massenspektrum mit einem Molekülpeak M^{\oplus} bei $m/e = 224$ auf ein 1:1-Addukt hinweist, für das drei Alternativen **16a, b** oder **c** zu diskutieren sind. Anhand des ¹³C-NMR-Spektrums läßt sich leicht eine Entscheidung treffen zugunsten des symmetrischen Dithiins **16a**. Aus Symmetriegründen erwartet man für dieses Reaktionsprodukt zwei Signale, die man bei $\delta(C=O) = 187.2$ und $\delta(C=C) = 184.1$ auch findet¹³⁾. In den Spektren der beiden denkbaren Alternativen sollten weitere Signale registriert werden.

Zur Synthese des 1,3-Dithio- und 1,2,3-Trithioquadratats (**7** bzw. **8**) wurden die entsprechenden 2,4-QS-bis(dimethylamide) **17** bzw. **18** mit Kaliumhydrogensulfid in trockenem

Ethanol der Sulphydrolyse unterworfen. Die Kaliumsalze **7a** bzw. **8a** lassen sich in die Dianiliniumsalze **7b** bzw. **8b** überführen, die sich analytisch leichter charakterisieren lassen.



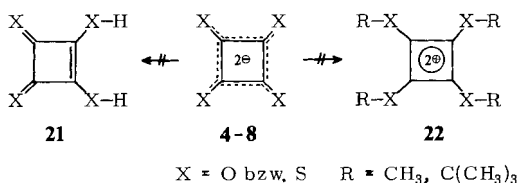
Schwierigkeiten bereitete die Reindarstellung des Monothioquadrats **5**. Bei der Sulphydrolyse des QS-Halbesters **19** erhält man laut ^{13}C -NMR-Spektrum des kristallinen



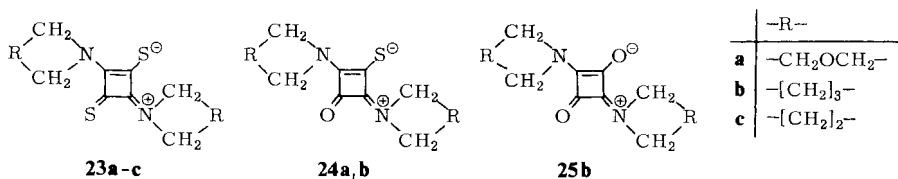
Reaktionsproduktes ein Gemisch der Oxothioxokohlenstoff-Dianionen **5** und **6**¹⁴⁾ Versuche zur Trennung des Salzgemisches durch fraktionierte Kristallisation verliefen erfolglos. Durch *West* und *Eggerding*⁵⁾ wurde jedoch reines Tetramethylammoniumsalz **5b** aus **13** über **20** dargestellt.

C. Chemische Eigenschaften

Geht man von der Voraussetzung aus, daß wie im Quadratat auch in **4** und in den „Oxothioxokohlenstoffen“ **5–8** die negativen Ladungen des Dianions weitgehend von den Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen übernommen werden, so müßte man erwarten, daß Elektrophile am Schwefel, nucleophile Reaktanden den an Elektronen verarmten Vierring angreifen. Naheliegender war, die Dianionen **4–8** mit starken Mineralsäuren oder Alkylierungsreagenzien umzusetzen mit dem Ziel, zu Schwefelanaloga der Quadratsäure **21** oder zu resonanzstabilisierten Cyclobutendiylum-Dikationen **22** mit Hückel-Aromatizität zu gelangen. Alle unter diesen Aspekten unternommenen Versuche führten jedoch nicht zu definierten Reaktionsprodukten.



Erfolgreicher verliefen Reaktionen, in denen die Dianionen elektrophilen Charakter zeigen¹⁵⁾ und mit N-Nucleophilen wie Morpholin, Piperidin oder Pyrrolidin reagieren. In Umkehrung der Sulphydrolysereaktionen von QS-amiden und -thioamiden wurden **4**, **8** und **7** in wäßriger Lösung mit den genannten überschüssigen sekundären Aminen umgesetzt, wobei in guten Ausbeuten die entsprechenden QS-1,3-bisamide **23a–c**, **24a, b** und **25b** gewonnen werden konnten. Eine zusätzliche Bestätigung des elektrophilen Charakters der Dianionen **4a**, **7a** und **8a** stellt die Reaktion mit Hydrazin bzw. Hydrazinderivaten dar; hier bleibt die Reaktion allerdings nicht auf der Stufe der zu erwartenden QS-bishydrazide stehen. Man erhält im Zuge einer Redoxreaktion Tetrakis-hydrazone des bisher nicht isolierten Cyclobutatetraons, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll¹⁶⁾.



D. Spektren

1. *Elektronenspektren*: Das Kaliumsalz der Quadratsäure ist farblos und zeigt in wäßriger Lösung ein längstwelliges Absorptionsmaximum bei 269 nm²⁾. Im Gegensatz dazu sind alle Schwe-

felanaloga **5b**, **6a**, **7a**, **8a** und **4a** intensiv gelb gefärbt. Schon der Ersatz eines Sauerstoffatoms im QS-Dianion durch Schwefel führt zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums um mehr als 50 nm. Mit steigender Substitution der Sauerstoffatome beobachtet man eine zunehmende Verschiebung nach größeren Wellenlängen, wobei zwei Schwefelatome in 1,3-Position einen größeren Einfluß auf die längstwellige Absorption ausüben als zwei vicinale (Abb. 1).

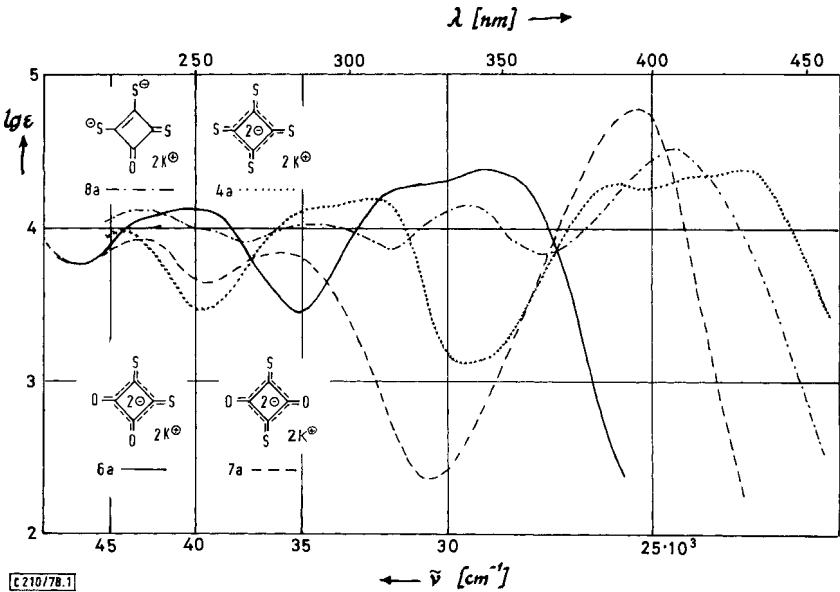


Abb. 1. Elektronenspektren von **4a** (.....), **6a** (—), **7a** (----) und **8a** (-·-·-), gemessen in Wasser

2. IR-Spektren: Die IR-Spektren von **5a** und **6a** sind in Lit.⁵⁾ bereits diskutiert. Das hochsymmetrische **7a** ist im Vergleich zu **6a** und **8a** durch ein sehr bandenarmes IR-Spektrum mit einer sehr intensiven Bande um 1545 cm^{-1} charakterisiert, die dem delokalisierten Oxonolsystem $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}^{\ominus}$ zugeschrieben werden kann. Der Bandenkomplex zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} dürfte auf Vibrationen der $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Funktion zurückzuführen sein^{17a-e)} und ist neben

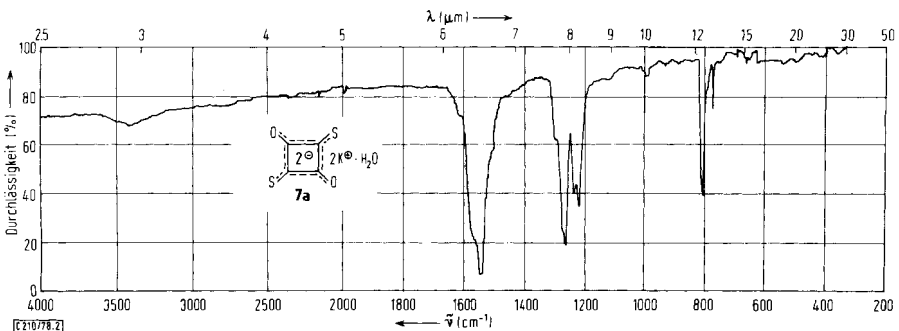


Abb. 2. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von **7a**

der für die C–S-Schwingung verantwortlichen Absorption um 800 cm^{-1} typisch für alle dargestellten gemischten „Oxothioxokohlenstoffe“ und auch für **4**³⁾.

Die im Spektrum von **8a** zusätzlich auftretende Carbonylabsorption bei 1682 cm^{-1} läßt schließen, daß Grenzstruktur **8A** am Grundzustand einen deutlichen Anteil hat, während die Bande bei 1380 cm^{-1} nach Lit.^{17e)} einer Schwingung des $\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{O}$ -Systems zugeordnet werden kann.

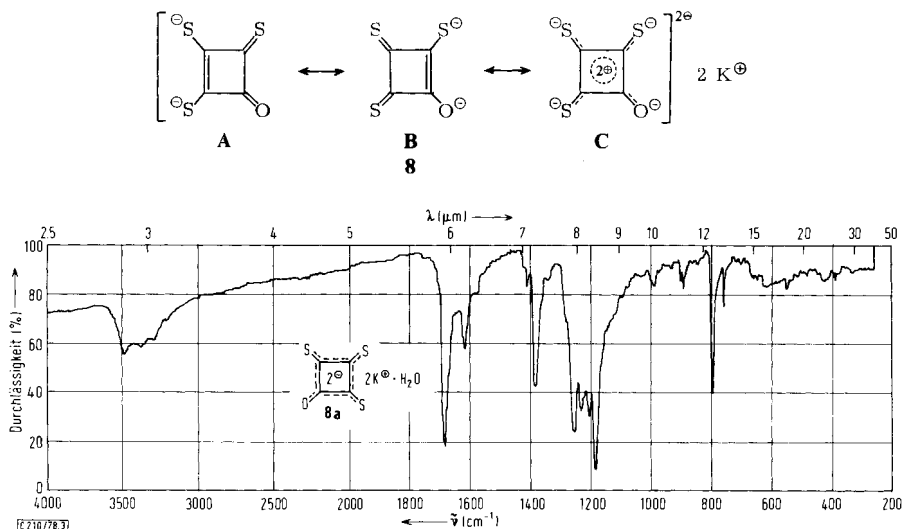
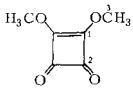

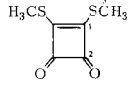









Abb. 3. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von **8a**

3. ¹³C-NMR-Daten: Im Vergleich der ¹³C-NMR-Daten von QS-dimethylester (**26**) oder von Quadratsäure (abgeschätztes ¹³C-Resonanzsignal: $\delta = 186,0$ ^{18a)}), mit denen des Quadrats (27) (vgl. Tab. 1) findet man eine signifikante Tieffeldverschiebung der ¹³C-Resonanzen des delokalisierten Dianions, ein Phänomen, das bei Vergleich entsprechender Carbonsäurederivate ebenfalls auftritt, allerdings in geringerem Ausmaß^{18b)}. Als Erklärung^{18a)} könnte die Umwandlung der Endiol- in carbonylartige Kohlenstoffatome dienen; zusätzlich dürften die negativen Ladungen in **27** weitgehend von den Sauerstoffatomen übernommen werden; dadurch wird die Bildung eines zweifach positiven 4C-2 π -Hückel-Systems gefördert mit der Folge, daß die Vierring-C-Atome an Elektronen verarmen. Die gleiche Erscheinung beobachtet man auch in der Reihe der gemischten „Oxothioxokohlenstoffe“, wie durch Vergleich der ¹³C-NMR-Daten des Dithioesters **14a** mit denen von **6** deutlich wird. Zudem zeigt sich eine fortschreitende Tieffeldverschiebung der ¹³C-Resonanzen mit der Zahl der Schwefelatome in den Thioquadraten. Im Extrem resultiert eine maximale Differenz von 25 ppm zwischen der ¹³C-Absorption von Quadratsäure (27) und Tetra-thioquadratsäure (4). Wegen der geringen Tendenz des Schwefels zur Ausbildung von Doppelbindungen des Typs (3p-2p)- π mit den sp²-hybridisierten Ringkohlenstoffatomen könnte man geneigt sein, die beobachtete Tieffeldverschiebung in den Thioquadraten einer weiteren Elektronenverarmung an den Vierringkohlenstoffatomen zuzuschreiben. Die chemischen Verschiebungen von ¹³C werden jedoch im wesentlichen durch die paramagnetische Abschirmung σ_p bestimmt, in die neben Ladungsdichte und Bindungsordnungsterme auch die mittlere Anregungsenergie ΔE aller besetzten Orbitale eingehen^{18c)}. Für die C=S-Bindung ist ΔE beträchtlich kleiner als für die C=O-Bindung^{18d)} (vgl. auch die Elektronenspektren von **27** und **4**), so daß man a priori eine Tieffeldverschiebung für **4** erwarten sollte, da die paramagnetische Abschirmung σ_p der mitt-

leren Anregungsenergie ΔE umgekehrt proportional ist. Die gleichen Argumente gelten auch für das Krokonat-Dianion **28**, dem nächst höheren Homologen der „Oxokohlenstoffe“, im Vergleich mit dem Dithioderivat **9**. Mit zunehmender Ringgröße stellt man zusätzlich einer verstärkte Abschirmung der Ring-C-Atome fest.

Tab. 1. ^{13}C -Chemische Verschiebungen δ der Dianionen **4–9**, **27** und **28** sowie der Ester **26** und **14a** relativ zu TMS (Meßfrequenz 25.2 MHz)

	C-1	C-2	C-3	Kation	Lösungs- mittel
 26 ¹⁸⁾	184.7	189.4	61.1	–	CDCl_3
 27 ¹⁸⁾	204.2	–	–	Na^+	D_2O
 14a	188.6	191.7	14.2	–	CD_3NO_2
 5	210.8	206.5	204.0	K^+	D_2O
 6	220.5	207.4	–	K^+	D_2O
 7	223.5	205.4	–	K^+	D_2O
 8	228.4	225.7	203.3	K^+	D_2O
 4	229.1	–	–	K^+	D_2O
 28 ¹⁸⁾	189.3	–	–	Na^+	D_2O
 9 ⁶⁾	204.8	187.5	184.7	Na^+	D_2O

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung, den Chemischen Werken Hüls für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben zu verwendeten Geräten, Solventien usw. vgl.¹⁹⁾

Dikalium-1,2-dithioquadrat-*monohydrat* (**6a**)

a) 1.28 g (5 mmol) 3,4-Bis(butylamino)cyclobuten-1,2-dithion (**12**) werden nach Zugabe von 0.56 g (10 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml Ethanol 30 min gerührt. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.55 g (46%).

b) 2.26 g (10 mmol) Quadratsäure-dibutylester werden in 20 ml trockenem Ethanol mit 1.44 g (20 mmol) Kaliumhydrogensulfid 30 min unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und wie unter a) beschrieben umkristallisiert. Ausb. 2.23 g (93%).

IR (KBr): 3500, 3425, 1695, 1618, 1412, 1341, 1326, 1201, 1096, 932, 914 cm^{-1} . – UV (Wasser): λ_{max} (lg ϵ) = 248 (4.12), 320 sh (4.27), 346 nm (4.38). – ^{13}C -NMR (D_2O): δ = 220.4 (C=S), 206.8 (C=O) (mit Dioxan δ = 67.40 als internem Standard).

$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{S}_2]$ (240.4) Ber. C 19.99 H 0.84 S 26.68 Gef. C 19.82 H 0.76 S 26.86

Dicyclobuta[1,4]dithiin-1,2,4,5-tetraon (**16a**): Die Lösung von 750 mg (5 mmol) Dichlorcyclobutendion (**15**)¹²⁾ in 75 ml Methylenchlorid tropft man unter starkem Rühren langsam in eine durch azeotrope Destillation entwässerte Suspension von 950 mg (5 mmol) **6a** in Methylenchlorid. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird zweimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Es resultieren rotorangefarbene Kristalle, die aus Nitromethan umkristallisiert werden. Ausb. 500 mg (45%). Schmp. 165 °C (Zers.). – MS: m/e = 224 (M^+). – IR (KBr): 1751, 1483, 1461, 1157, 1049, 769 cm^{-1} . – ^{13}C -NMR (CD_3NO_2): δ = 187.2 (C=O), 184.1 (=C–S).

Allgemeine Vorschrift zur Synthese von 7a bzw. 8a: 2 mmol **17** bzw. **18** werden mit 430 mg (6 mmol) frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid in trockenem Ethanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, zweimal mit je 30 ml Ethanol, dann mit 15 ml Ether gewaschen. Zur Reinigung wird die Suspension der Kristalle in 30 ml Ethanol erhitzt und in der Siedehitze tropfenweise mit Wasser bis zur vollständigen Lösung versetzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen tiefgelben bis orangefarbenen Kristalle werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

*Dikalium-1,3-dithioquadrat-*monohydrat** (**7a**): Ausb. 460 mg (95%), Schmp. 280 °C (Zers.). – IR (KBr): 3410, 1545, 1264, 1238, 1219, 805, 773 cm^{-1} . – UV (Wasser): λ_{max} (lg ϵ) = 230 (3.93), 276 (3.84), 394 nm (4.79). – ^{13}C -NMR (D_2O): δ = 223.95 (C=S), 205.4 (C=O).

$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3\text{S}_2]$ (240.4) Ber. C 19.99 H 0.84 S 26.68 Gef. C 19.67 H 0.93 S 26.57

*Dikalium-1,2,3-trithioquadrat-*monohydrat** (**8a** · H_2O): Ausb. 470 mg (92%), Schmp. 260 °C (Zers.). – IR (KBr): 3490, 1682, 1618, 1383, 1257, 1186, 796 cm^{-1} . – UV (Wasser): λ_{max} (lg ϵ) = 234 (4.11), 254 sh (3.85), 290 (4.01), 338 (4.14), 406 nm (4.53). – ^{13}C -NMR (D_2O): δ = 228.4 (C=S), 225.7 (C=S), 203.3 (C=O).

$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{S}_3]$ (256.5) Ber. C 18.73 H 0.80 S 37.50 Gef. C 18.46 H 0.69 S 37.42

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Aniliniumsalze 7b bzw. 8b: Zu 1 mmol **7a** bzw. **8a** in 0.5 ml Wasser wird eine Lösung von 0.4 g (3 mmol) Aniliniumchlorid in 1 ml Wasser gegeben. Die ausgefallenen rotorangefarbenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Ethanol, dann mit Ether gewaschen. Die an der Luft getrockneten Salze sind analysenrein.

Dianilinium-1,3-dithioquadrat (**7b**): Ausb. 285 mg (86%), Schmp. 140 °C (Zers.). – IR (KBr): 2830, 2580, 1633, 1552, 1493, 1273, 1229, 1153, 1120, 804 cm^{-1} . – UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) =

298 (4.00), 396 nm (4.77). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 8.16 (verbr. m, 3 NH), 7.02 (m, 5 H, Phenyl).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (332.4) Ber. C 57.81 H 4.85 N 8.42 S 19.29
Gef. C 57.93 H 4.73 N 8.44 S 19.31

Dianilinium-1,2,3-trithioquadrant (**8b**): Ausb. 60 mg (17%), Schmp. 105 °C (Zers.). – IR (KBr): 3020, 2570, 1665, 1592, 1493, 1372, 1254, 1185, 901 cm^{-1} . – UV (DMSO): λ_{max} (lg ϵ) = 300 (3.87), 340 (3.89) 398 nm (4.60). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ = 7.15 (m, 5 H, Phenyl), 6.67 (m, 3 NH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}_3$ (348.5) Ber. C 55.14 H 4.63 N 8.03 S 27.60
Gef. C 55.21 H 4.61 N 8.06 S 27.62

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aminolyse der Thioquadrantate 4a, 7a und 8a: Man erhitzt jeweils 1 mmol **4a**, **7a** bzw. **8a** 15 min in 5 ml des entsprechendenamins. Nach dem Abkühlen saugt man die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert um.

2,4-Dimorpholino-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (**23a**): Ausb. 0.20 g (70%), Schmp. 304 °C (Nitromethan). – MS: m/e = 284 (M^+). – IR (KBr): 2975, 1566, 1445, 1376, 1342, 1319, 1295, 1259, 1109, 990, 926, 849, 806 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 242 (4.29), 282 (3.93), 356 (4.19), 426 (4.70), 488 nm (2.53). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.60 (mc, 8 H, NCH_2), 3.80 (mc, 8 H, OCH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (284.4) Ber. C 50.68 H 5.67 N 9.85 S 22.55
Gef. C 50.52 H 5.69 N 9.88 S 22.43

2,4-Dipiperidino-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (**23b**): Ausb. 0.20 g (78%), Schmp. 295 °C (Acetonitril). – MS: m/e = 280 (M^+). – IR (KBr): 2940, 1566, 1452, 1374, 1332, 1325, 1279, 1202, 805 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 284 (3.96), 350 (4.20), 430 (4.67), 496 nm sh (2.57). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.47 (m, 8 H, NCH_2), 1.72 (m, 12 H, CH_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2$ (280.5) Ber. C 59.96 H 7.19 N 9.99 S 22.86
Gef. C 59.82 H 7.01 N 9.97 S 22.53

2,4-Dipyrolidino-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (**23c**): Ausb. 245 mg (97%), Schmp. 290 °C (Nitromethan). – MS: m/e = 252 (M^+). – IR (KBr): 2980, 1555, 1445, 1376, 1307, 1122, 812 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) 230 (4.30), 276 (4.01), 370 (4.16), 440 (4.66), 490 nm (sh, 2.99). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.24 (m, 8 H, NCH_2), 1.88 (m, 8 H, CH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (252.4) Ber. C 57.10 H 6.39 N 11.09 S 25.41
Gef. C 56.94 H 6.20 N 11.05 S 25.12

2,4-Dimorpholino-3-oxocyclobutenylium-1-thiolat (**24a**): Ausb. 156 mg (58%), Schmp. 302 °C (Nitromethan). – MS: m/e = 268 (M^+). – IR (KBr): 2980 (m), 1751 (s), 1630 (s), 1550 (s), 1260 cm^{-1} (m). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.63 (m, 4 H), 3.90 (m, 12 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (268.3) Ber. C 53.71 H 6.01 N 10.43 Gef. C 54.09 H 5.89 N 10.45

2,4-Dipiperidino-3-oxocyclobutenylium-1-thiolat (**24b**): Ausb. 170 mg (64%), Schmp. 305 °C (Methanol). – MS: m/e = 264 (M^{\oplus}). – IR (KBr): 2935 (m), 1746 (s), 1628 (s), 1547 (s), 1448 (m), 1273 (m), 1252 cm^{-1} (m). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 4.50 (m, 4 H, NCH_2), 3.88 (m, 4 H, NCH_2), 1.72 (m, 12 H, CH_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$ (264.4) Ber. C 63.60 H 7.62 N 10.59 Gef. C 63.66 H 7.76 N 10.72

2,4-Dipiperidino-3-oxocyclobutenylium-1-olat (**25b**): Ausb. 152 mg (62%), Schmp. 296 °C (Wasser) (Lit.²⁰) 298 °C).

Literatur

- ¹⁾ XXIII. Mitteil.: G. Seitz und R. Sutrisno, *Synthesis* **1978**, 831.
- ²⁾ R. West und J. Niu in J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, Academic Press, New York 1969.
- ³⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, *Chem. Ber.* **109**, 2208 (1976).
- ⁴⁾ Vorläufige Mitteilung: G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, *Chem.-Ztg.* **99**, 90 (1975).
- ⁵⁾ D. Eggerding und R. West, *J. Org. Chem.* **41**, 3904 (1976); vgl. auch D. Coucouvanis, F. J. Hollander, R. West und D. Eggerding, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3006 (1974).
- ⁶⁾ G. Seitz, K. Mann und R. Matusch, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **308**, 792 (1975).
- ⁷⁾ R. F. X. Williams, *Phosphorus Sulfur* **2**, 141 (1976).
- ⁸⁾ G. Seitz und G. Arndt, *Synthesis* **1976**, 445, und unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹⁾ A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und H. Dietschmann, *Angew. Chem.* **84**, 110 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 142 (1972).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 888 (1966). — ^{10b)} H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 530 (1968). — ^{10c)} W. Ried und A. H. Schmidt, *Angew. Chem.* **84**, 1048 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 997 (1972); sowie *Synthesis* **1978**, 1. — ^{10d)} E. Neuse und B. Green, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 619, und 633. — ^{10e)} H. Ehrhardt, S. Hünig und H. Pütter, *Chem. Ber.* **110**, 2506 (1977), und dort zitiertes Schrifttum.
- ¹¹⁾ G. Seitz, K. Mann und R. Schmiedel, *Chem.-Ztg.* **99**, 332 (1975).
- ¹²⁾ R. C. De Selms, C. J. Fox und R. C. Riordan, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 781.
- ¹³⁾ Die Zuordnung erfolgte lediglich durch einen Vergleich mit den ¹³C-NMR-Daten des 3,4-Bis(methylthio)cyclobutendions (**14a**), für das $\delta(\text{C}=\text{C}) = 188.6$ bei höherer Feldstärke registriert wird als $\delta(\text{C}=\text{O}) = 191.7$.
- ¹⁴⁾ G. Seitz und K. Mann, unveröffentlicht.
- ¹⁵⁾ Vgl. A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek und W. Schuckmann, *Angew. Chem.* **87**, 879 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 823 (1975).
- ¹⁶⁾ Vorläufige Mitteilung: G. Seitz, R. Matusch und K. Mann, *Chem.-Ztg.* **101**, 557 (1977).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} R. Mayer, E. Schinke, P. Rosmus und S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **312**, 767 (1970). — ^{17b)} P. Stäglich, K. Thimm und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 671. — ^{17c)} K. Hartke und H. Hoppe, *Chem. Ber.* **107**, 3121 (1974). — ^{17d)} P. Vinkler, K. Thimm und J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 2090. — ^{17e)} D. Coucouvanis, D. G. Holan und F. J. Hollander, *Inorg. Chem.* **14**, 2657 (1975).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} W. Stüdeli, R. Hollenstein und W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **60**, 948 (1977). — ^{18b)} R. Hagen und J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4504 (1969). — ^{18c)} Vgl. H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.* **86**, 43 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 90 (1974). — ^{18d)} P. V. Demares, D. Doddrell und E. Wenkert, *Chem. Commun.* **1969**, 1418.
- ¹⁹⁾ G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **310**, 991 (1977).
- ²⁰⁾ J. Gauger und G. Manecke, *Chem. Ber.* **103**, 3553 (1970).