

Polycarbonylverbindungen, XXXI¹⁾

Schwefel- und Selenanaloga phenylsubstituierter Dreiecksäure-Anionen und ihre Derivate

Götz Arndt, Gunther Seitz* und Thomas Kämpchen

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg (Lahn)

Eingegangen am 27. Juni 1980

Die Umsetzung des Vinamidinium-chlorids **6** mit Hydrogensulfid- oder -selenid-Anion als Nucleophil führt zu den Thio- bzw. Selenoamiden **7** bzw. **9**, die als Edukte zur Synthese neuer, phenylsubstituierter C-3-Pseudooxokohlenstoffe dienen. Bei der alkalischen Hydrolyse entstehen gemischte Oxo-thioxo- bzw. Oxo-selenoxokohlenstoffe **11** bzw. **13**, bei der Sulphydrolyse Thioxokohlenstoffe **15**, die durch Alkylierung mit Methyljodid charakterisiert werden. Daneben werden ihre spektroskopischen Daten, insbesondere aus ¹³C-NMR-Messungen, diskutiert.

Polycarbonyl Compounds, XXXI¹⁾

Sulfur and Selenium Analogues of Phenyl Substituted Deltic Acid Anions and Their Derivatives

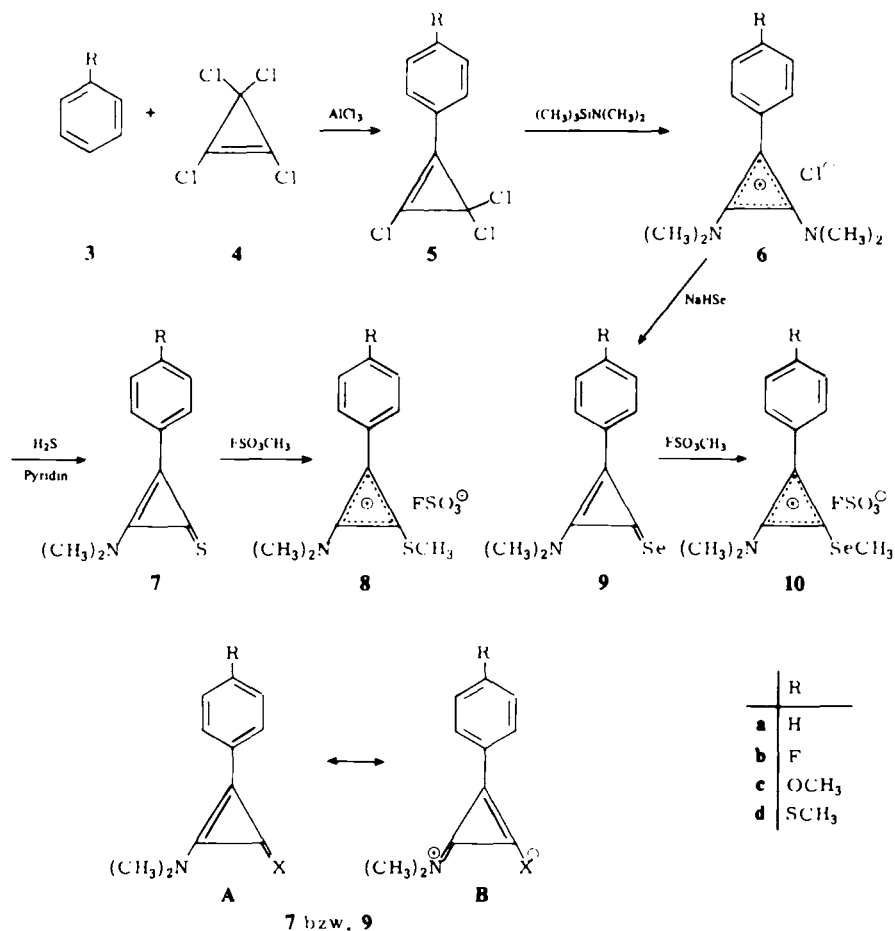
Treatment of the vinamidinium chloride **6** with the hydrogen sulfide or hydrogen selenide anion leads to the thio- and selenoamides **7** or **9**, respectively, which are starting materials for the synthesis of novel C-3-pseudooxocarbons. They can be hydrolyzed in alkaline medium to the mixed oxo-thioxo- and oxo-selenoxocarbons **11** and **13**, respectively, whereas sulphydrolysis of **7** yields the thioxocarbon **15**. All the new anions can be characterized by alkylation with methyljodide. Besides their spectral data, especially those from ¹³C-NMR measurements are discussed.

Das Dianion des Dihydroxycyclopropenons **1a** – auch Dreiecksäure oder „deltic acid“ genannt^{2a-c)} – ist das erste Glied einer von West kreierte neuen homologen Serie nichtbenzoider Aromaten der allgemeinen Formel C_nO_n²⁻. Die kürzlich gelungene Synthese des Dreiecksäure-Dianions^{2b)} bestätigte theoretische Voraussagen^{3a,b)}, nach denen **1a** eine zur Isolierung ausreichende Stabilität besitzen sollte; die im Vergleich zu seinen höheren Homologen Quadrat, Krokonat und Rhodizonat ungewöhnlich große Resonanzenergie von **1a** sollte nämlich die durch extreme Ringspannung und hohe Ladungsdichte hervorgerufene Destabilisierung kompensieren können.

Heteroanaloge von **1a** wie **1b** oder **1c**, in denen die Sauerstoffatome partiell oder insgesamt durch Schwefel oder Selen ersetzt sind, blieben bisher unzugänglich, trotz zahlreicher Synthesversuche⁴⁾.

Das Anion des Phenylhydroxycyclopropenons **2a** soll nach MO-Berechnungen durch π -Elektronendelokalisierung ebenfalls eine erhebliche Stabilisierung erfahren, trotz der durch Einführung des Phenylsubstituenten gestörten Symmetrie der Ladungsverteilung⁵⁾. Einen qualitativen Hinweis für die Richtigkeit der theoretischen Berechnungen zur Resonanzstabilisierung von **2a** erhält man aus dem pK_s-Wert der schon länger bekannten und eingehend untersuchten konjugaten

gnale sowohl in den ^1H - wie in den ^{13}C -NMR-Spektren dokumentiert und die behinderte Rotation um die $\text{C}-\text{N}$ -Bindung anzeigt.

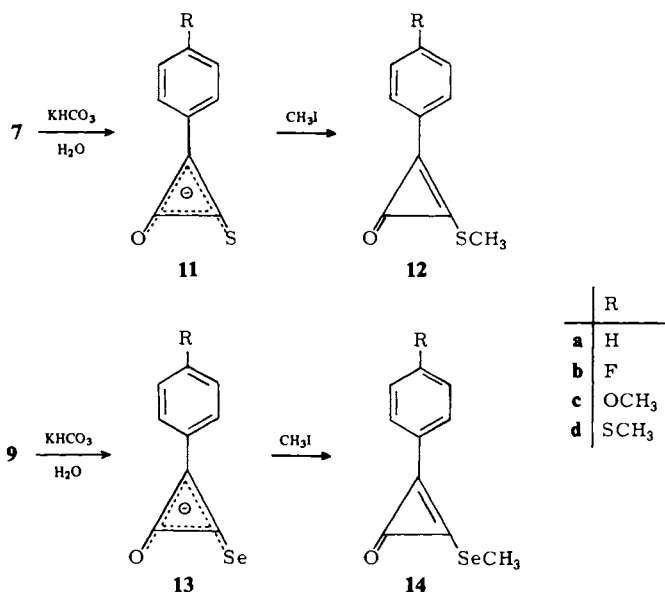


Bemerkenswert in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **7**, aber auch **9** ist die hohe Lage der $\text{C}=\text{S}$ - bzw. $\text{C}=\text{Se}$ -Resonanzen um $\delta \approx 160$ bzw. um $\delta \approx 150$. Dies ist neben der ungewöhnlichen Hybridisierung der C-Atome im Cyclopropensystem sicherlich mitbedingt durch eine Erhöhung der $\text{C}-\text{C}$ - und eine Erniedrigung der $\text{C}-\text{S}$ - bzw. $\text{C}-\text{Se}$ -Bindungsordnung, wie die Grenzstrukturen **7B** bzw. **9B** veranschaulichen.

B. Hydrolyse von **7** und **9**, Synthese gemischt substituierter Phenyldreiecksäure-Anionen

Die Hydrolyse von **7** und **9** mit in Ethanol suspendiertem Kaliumhydrogencarbonat führt unter nucleophiler Verdrängung der Dimethylaminofunktion zu den phenylsubstituierten Anionen der gemischten Oxo-thioxo- bzw. Oxo-selenoxo-Kohlenstoffe **11**

bzw. **13**. Beide sind in Form ihrer Kaliumsalze isolierbar, können aber in gebräuchlichen Lösungsmitteln durch Umkristallisation nicht ganz analysenrein erhalten werden, auch nicht durch mehrmaliges, vorsichtiges Umfällen. Durch Überführung der zersetzlichen Anionen mit Methyljodid in die stabileren, vinylogenen Ester konnten **11d** als Thiolester **12d** und **13d** als Selenolester **14d** charakterisiert werden. Die gut wasserlöslichen Anionen **11** sind farblos bis blaßgelb, die Anionen **13** sind gelb. In den Elektronenspektren (gemessen in Ethanol) geht der Ersatz einer Sauerstoff-Funktion z. B. in **2a** ($R = H$) ($\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.25$)) durch Schwefel zu **11a** (λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 217 (4.3), 306 nm (4.2)) oder Selen zu **13a**²⁰ (λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 336 (4.25), 225 nm (4.5)) unter Beibehaltung des Habitus erwartungsgemäß mit einer bathochromen Verschiebung einher. Dieser Effekt ist beim Übergang von **2a** → **11a** mit ca. 40 nm etwa doppelt so groß wie bei **11a** → **13a**.



In den ¹³C-NMR-Spektren von **2a**, **11d** und **13d** ($R = \text{SCH}_3$) werden die Signale der Dreiringkohlenstoffatome bei tiefem Feld registriert. Die Substitution einer Sauerstoff-Funktion im Anion **2a** durch Schwefel oder Selen hat einen auffallenden Entschirmungseffekt für alle Positionen des Dreirings zur Folge, ein Phänomen, das gleichermaßen auch bei Quadratatzen zu beobachten ist⁹). Demgegenüber bleiben die Verschiebungen der Phenylkohlenstoffatome nahezu unverändert. Offenbar sind Schwefel und Selen eher in der Lage, einen Teil der negativen Ladung des cyclischen, anionischen Systems zu übernehmen, so daß die Kohlenstoffatome an Elektronen verarmen und somit eine geringere Abschirmung erfahren.

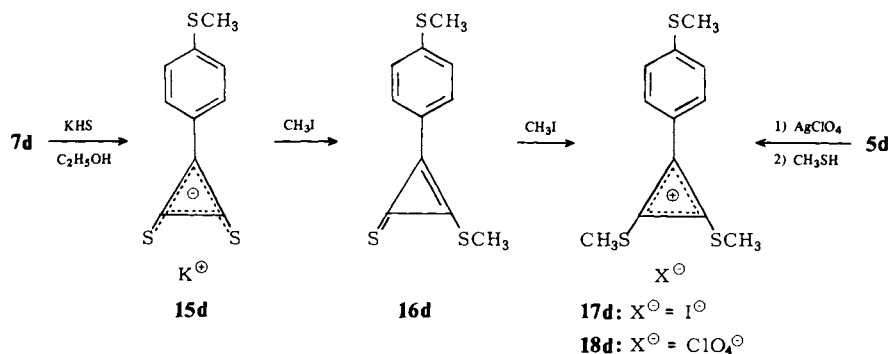
Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten der Anionen **2a**, **11d** und **13d**, gemessen in D_2O mit Dioxan als internem Standard, δ [ppm]

	2a	11d	13d
C-1	121.0	120.8	121.6
C-2, 6	130.5	130.6	130.3
C-3, 5	126.4	126.1	126.7
C-4	140.8	143.0	143.4
C-3' (Ar-C)	126.9	144.7	153.2
$\text{C}=\text{O}$	154.4	162.1 ^{*)}	154.0
$\text{C}=\text{X}$	154.4	163.4 ^{*)}	165.8
SCH_3	14.8	15.0	15.1

^{*)} Zuordnung nicht gesichert. Die Zuordnungen erfolgten nach den aus den „gated“-entkoppelten Spektren erhaltenen zusätzlichen Informationen. Eine eindeutige Zuordnung der Aryl-C-Atome gelang durch vergleichende Analyse der ^{13}C -NMR-Daten von **2a**, **11d** und **13d** mit denen der entsprechenden β -fluorsubstituierten Spezies unter Zuhilfenahme der ^{13}C -, ^{19}F -Kopplungskonstanten¹⁷⁾.

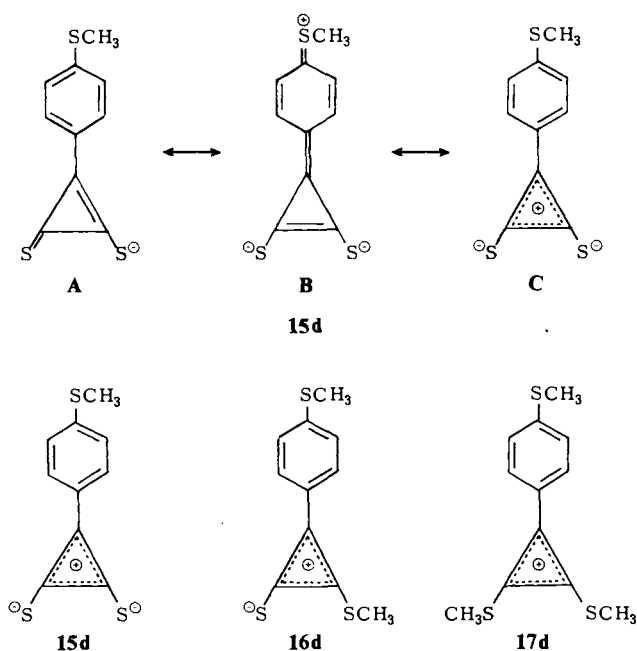
C. Sulphydrolyse von **7** und **9**, Synthese von Schwefelanaloga von **2a**

Die Sulphydrolyse von **7d** ($\text{R} = \text{SCH}_3$) mit in ethanolischer Lösung frisch vorbereitetem Kaliumhydrogensulfid führt zum symmetrischen Anion **15d**, dem phenylsubstituierten Thioxokohlenstoff der Dreiecksäure, das als Semihydrat anfällt und sich als stabiler erweist als das ebenfalls synthetisierte Anion **15a** ($\text{SCH}_3 = \text{H}$)¹²⁾. Mit Methyljodid läßt sich **15d** stufenweise zweifach alkylieren. Mit stöchiometrischen Mengen des Alkylierungsreagens entsteht der blaßgelbe Phenyl-dreiecksäure-thion-thiolester **16d**, der als Phenylloges des kürzlich dargestellten Trithiodreiecksäure-dimethylesters¹⁸⁾ aufzufassen ist. Überschüssiges Methyljodid alkyliert auch die Thiocarbonylfunktion in **16d** unter Bildung des resonanzstabilisierten Cyclopropenylkations **17d**. Es wird zur besseren Identifizierung in das stabilere Perchlorat **18d** übergeführt, das auch auf anderem Wege aus der Umsetzung von **5d** mit Silberperchlorat und überschüssigem Methylmercaptan entsteht¹⁹⁾. Versuche, mit Mineralsäure unter verschiedenen Reaktionsbedingungen die zu **15d** konjugierte Säure herzustellen, führten nicht zum gewünschten Produkt, sondern zu bisher nicht identifizierten Polymeren, vermutlich mit Halbmercaptalfunktionen²⁰⁾.



Interessant erschien ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **15d**, **16d** und **17d**, die neben dem aromatischen Ring als gemeinsames Strukturelement ein Dreiringssystem mit je zwei Schwefelfunktionen aufweisen; sie unterscheiden sich aber darin, daß **15d** ein Anion, **16d** eine Neutralverbindung und **17d** ein Kation ist.

15d läßt sich durch mehrere Resonanzstrukturen **A** – **C** beschreiben, die mehr oder weniger gut den Grundzustand des Anions repräsentieren. Da ^{13}C -Verschiebungen in aromatischen Systemen in erster Näherung die π -Elektronendichteverteilung widerspiegeln, sollte ein Vergleich der ^{13}C -Resonanzen des Anions **15d** mit denen der Neutralverbindung **16d** und des Kations **17d** zumindest qualitative Hinweise geben, welche der aufgeführten Resonanzstrukturen den Grundzustand von **15d** am besten beschreiben können.



Anhand der vorliegenden Daten ist abschätzbar, daß die Elektronendichteverteilung bezüglich des C-Gerüskes in allen drei Verbindungen nicht wesentlich differiert, auch wenn man berücksichtigt, daß in die paramagnetische Abschirmung σ_p – die im wesentlichen die ^{13}C -Verschiebung bestimmt – neben Ladungsdichte auch Bindungsordnungsterme sowie die mittlere Anregungsenergie ΔE aller besetzten Orbitale eingehen. Naheliegend ist, für den Grundzustand aller drei Species eine Cyclopropenylumstruktur als bestimmend anzusehen. Sie sollte energetisch besonders bevorzugt sein, da sie einmal neben einem $6\text{C}-6\pi$ - zusätzlich ein resonanzstabilisiertes $3\text{C}-2\pi$ -Hückelsystem aufweist, die miteinander in Konjugation stehen. Andererseits kommt sie der geringen Tendenz des Schwefels entgegen, Doppelbindungen vom Typ $(3p-2p)\pi$ auszubilden.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten von **15d**, **16d** und **17d**, δ [ppm]

Verb. Lösungs- mittel	15d	16d	17d
	D ₂ O	CDCl ₃	CF ₃ CO ₂ D
C-1	119.9	117.9	115.5
C-2, 6	131.0	131,1	135.6
C-3, 5	126.1	125.6	128.1
C-4	144.8	146.5	156.8
C-1'*)	175.7 (C \equiv S)	173.7 (C=S)	160.9 (C-SCH ₃)
C-2'*)	175.7 (C \equiv S)	156.2 (C-SCH ₃)	160.9 (C-SCH ₃)
C-3'*)	155.7 (Ar-C)	150.6 (Ar-C)	153.4 (Ar-C)
S-CH ₃	15.0	14.7	15.1
		16.3	20.1

*) Dreiring-C-Atome.

Im IR-Spektrum von **15d** fällt neben der für das Dreiringsystem charakteristischen Absorption bei 1792 cm^{-1} ein Bandenkomplex zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} auf, der in Analogie zum Tetrathioquadrat auch hier von der C \equiv C \equiv S-Valenzschwingung herrühren dürfte^{9,21)}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Geräte Varian T60A und XL 100, Tetramethylsilan als innerer Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 281. – Elektronenspektren: Zeiss-PMQ3-Photometer. – Massenspektren: Gerät MAT 111, Varian. – Schmelzpunkte: Linström-Gerät, unkorrigiert.

Zur Herstellung von **5a** – c vgl. Lit.⁷⁾.

1,3,3-Trichlor-2-(4-methylthiophenyl)cyclopropen (5d): Eine Suspension aus 22.4 g (170 mmol) Aluminiumchlorid und 30 g (170 mmol) **4** in 150 ml Dichlormethan wird bei 0°C unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung von 20.8 g (170 mmol) Thioanisol in 75 ml Dichlormethan versetzt. Danach läßt man 18 h bei Raumtemp. reagieren und hydrolysiert anschließend mit 600 ml Eiswasser. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Dichlormethanphasen werden mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotavapor wird der ölige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält 18.5 g (41%) eines gelben Öles, Sdp. 112 – $115^\circ\text{C}/0.05$ Torr, das beim Anreiben mit Hexan zu hygroskopischen Kristallen erstarrt. Schmp. 62°C (Hexan). – IR (KBr): 3062, 2992, 2928, 1800, 1780, 1640, 1593, 1565, 1490, 1437, 1404, 1255, 1236, 1153, 1094, 1020, 1005, 928, 818 cm^{-1} . – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 239 (4.1), 317 nm (4.3). – ^1H -NMR (CCl₄): δ = 2.52 (s, 3H, SCH₃), 7.42 (mc, 4H, Aromaten-H).

C₁₀H₇Cl₃S (265.6) Ber. C 45.22 H 2.66 S 12.07 Gef. C 45.22 H 2.86 S 12.02

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,2-Bis(dimethylamino)-3-arylcyclopropenyliumchloride 6a – d bzw. -perchlorate 6'a – d: Eine Lösung von 32 mmol **5a** – **d** in 85 ml wasserfreiem Dichlormethan versetzt man bei 0°C unter Feuchtigkeitsausschluß tropfenweise mit einer Lösung

von 7.5 g (64 mmol) *N,N*-Dimethyl(trimethylsilyl)amin in 50 ml Dichlormethan. Nach 30 min Rühren wird das Reaktionsgemisch am Rotavapor auf ein Drittel eingengt und mit 200 ml Ether versetzt. Die ausgefallenen farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Wegen wechselnder Mengen Kristallwasser wurden die Chloride **6a–d** zur Elementaranalyse in die Perchlorate **6'a–d** übergeführt. Dazu wurde eine Lösung von 1.2 mmol **6a–d** in 15 ml Acetonitril bei 0°C mit einer Lösung von 0.25 g (1.2 mmol) Silberperchlorat in 15 ml Acetonitril versetzt. Nach 20 min wird vom ausgefallenen Silberchlorid abfiltriert, die nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen farblosen Kristalle werden aus wenig Acetonitril umkristallisiert.

1,2-Bis(dimethylamino)-3-phenylcyclopropenylium-chlorid (6a): Ausb. 69%; Schmp. 260°C (Zers.). – IR (KBr): 3460, 3410, 1940, 1912, 1617, 1520, 1432, 1419, 1411, 1220, 780, 755 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 285 nm (4.1). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.22 (s, 6H, NCH₃), 3.44 (s, 6H, NCH₃), 3.33 (s, 5.5H, H₂O), 7.48–7.90 (m, 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CF₃CO₂D): δ = 45.8 (NCH₃), 111.6 (C-1'), 124.5 (C-1), 133.4 (C-3, 5), 133.5 (C-2, 6), 135.6 (C-4), 137.5 (C-2', 3').

[C₁₃H₁₇N₂]Cl · 2.75 H₂O (286.3) Ber. C 54.54 H 7.92 N 9.79
Gef. C 54.50 H 7.70 N 9.86

1,2-Bis(dimethylamino)-3-(4-fluorphenyl)cyclopropenylium-chlorid (6b): Ausb. 57%; Schmp. 292°C (Zers.). – IR (KBr): 3400, 1938, 1610, 1484, 1452, 1430, 1405, 1228, 1169, 852, 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 3.36 (s, 6H, NCH₃), 3.47 (s, 6H, NCH₃), 7.58 (mc, 4H, Aromaten-H).

Perchlorat 6'b: Ausb. quantitativ; Schmp. 265°C (Zers.). – IR (KBr): 1937, 1910, 1602, 1478, 1418, 1408, 1239, 1090, 842, 620 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 286 nm (4.2). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 3.43 (s, 6H, NCH₃), 3.53 (s, 6H, NCH₃), 7.22 (mc, 2H, Aromaten-H), 7.52 (mc, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CF₃CO₂H): δ = 45.8 u. 45.9 (NCH₃), 110.8 (C-1'), 120.7 (C-3, 5, ²J_{CCF} = 23.2 Hz), 120.9 (C-1, ⁴J_{CCCCF} = 3.6 Hz), 135.9 (C-2, 6, ³J_{CCCF} = 9.8 Hz), 137.2 (C-2', 3'), 168.7 (C-4, ¹J_{CF} = 253.9 Hz).

[C₁₃H₁₆FN₂]ClO₄ (318.7) Ber. C 48.99 H 5.06 N 8.79 Gef. C 48.98 H 5.10 N 8.77

1,2-Bis(dimethylamino)-3-(4-methoxyphenyl)cyclopropenylium-perchlorat (6'c): Hergestellt über das nicht näher charakterisierte **6c** vom Schmp. 240°C. Ausb. 60%; Schmp. 281°C. – IR (KBr): 1942, 1599, 1485, 1467, 1448, 1430, 1408, 1307, 1264, 1230, 1181, 1086, 841 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 296 nm (4.4). – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 3.43 (s, 6H, NCH₃), 3.53 (s, 6H, NCH₃), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 7.44 (mc, 4H, Aromaten-H).

[C₁₄H₁₉N₂O]ClO₄ (330.8) Ber. C 50.84 H 5.79 N 8.47 Gef. C 50.90 H 5.87 N 8.57

1,2-Bis(dimethylamino)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenylium-chlorid (6d): Ausb. 57%; Schmp. 254–255°C (Zers.). – IR (KBr): 3430 (breit), 1935, 1602, 1520, 1432, 1415, 1402, 1228, 1127, 1087, 834, 785 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 314 nm (4.3). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.53 (s, 3H, SCH₃), 3.34 u. 3.46 (2s, 12H, N–CH₃), 7.48 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CF₃CO₂D): δ = 16.8 (SCH₃), 45.6 (verbreitertes Signal, NCH₃), 111.3 (Ar–C), 120.1 (C-1), 129.7 (C-3, 5), 133.5 (C-2, 6), 136.6 (C–N(CH₃)₂), 148.4 (C-4).

Perchlorat 6'd: Ausb. 97%; Schmp. 242°C (Zers.). – IR (KBr): 1935, 1601, 1518, 1459, 1428, 1401, 1228, 1125, 1104, 1087, 828, 786, 619 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 2.55 (s, 3H, SCH₃), 3.42 u. 3.53 (2s, 12H, N–CH₃), 7.50 (mc, 4H, Aromaten-H).

[C₁₄H₁₉N₂S]ClO₄ (346.8) Ber. C 48.48 H 5.52 N 8.08 Gef. C 48.58 H 5.61 N 8.25

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(Dimethylamino)-3-arylcyclopropenthione 7a–d: In 30 ml Pyridin leitet man bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein und tropft anschließend bei

0°C eine Lösung von 8 mmol des jeweiligen Salzes **6a–d** in 5 ml Methanol hinzu. Nach 30 min Rühren unter Einleitung von Schwefelwasserstoff versetzt man unter Kühlung mit Eiswasser mit kalter 40proz. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion. Man verdünnt mit 100 ml Eiswasser und saugt den farblosen Kristallbrei ab, wäscht mit Wasser sowie wenig Methanol und kristallisiert aus Acetonitril um.

2-(Dimethylamino)-3-phenylcyclopropenthion (7a): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift fällt **7a** nach dem Ansäuern nicht aus, sondern wird durch mehrfache Extraktion der wäßrigen Lösung mit Dichlormethan, Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des gelbbraunen Rückstandes aus Methanol isoliert. Ausb. 83%; Schmp. 136°C. – IR (KBr): 1845, 1577, 1522, 1481, 1450, 1357, 1229, 762 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 250 (S, 4.04), 325 (4.28), 338 nm (S, 4.13). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.40 (s, 3H, NCH₃), 3.42 (s, 3H, NCH₃), 7.35–7.58 (m, 3H, Aromaten-H), 7.67–7.90 (m, 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.0 und 42.3 (NCH₃), 123.0 (Ar–C), 126.8 (C-1), 129.0 (C-3, 5), 129.5 (C-2, 6), 130.6 (C-4), 148.7 (C–N(CH₃)₂), 158.4 (C=S). – MS (70 eV): m/e = 189 (M⁺).

C₁₁H₁₁NS (189.3) Ber. C 69.80 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.27 H 5.82 N 7.29

2-(Dimethylamino)-3-(4-fluorphenyl)cyclopropenthion (7b): Ausb. 87%; Schmp. 151°C. – IR (KBr): 1853, 1600, 1525, 1488, 1441, 1410, 1366, 1229, 1152, 1100, 833 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 248 (S, 4.11), 323 (4.25), 338 nm (S, 4.07). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38 (s, 3H, NCH₃), 3.41 (s, 3H, NCH₃), 7.43 (mc, 4H, Aromaten-H).

C₁₁H₁₀FNS (207.3) Ber. C 63.74 H 4.86 N 6.76 Gef. C 63.64 H 4.80 N 6.64

2-(Dimethylamino)-3-(4-methoxyphenyl)cyclopropenthion (7c): Ausb. 77%; Schmp. 169°C (Zers.). – IR (KBr): 1850, 1604, 1571, 1531, 1485, 1442, 1365, 1345, 1308, 1250, 1230, 1172, 1106, 1025, 841 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 248 (4.25), 318 (S, 4.29), 328 (4.35), 342 nm (S, 4.16). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.36 (s, 3H, NCH₃), 3.40 (s, 3H, NCH₃), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 7.33 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 40.9 und 42.3 (NCH₃), 55.4 (OCH₃), 114.5 (C-3, 5), 115.9 (C-1), 127.3 (Ar–C), 131.5 (C-2, 6), 147.6 (C-4), 156.2 (C=S), 161.4 (C–N(CH₃)₂).

C₁₂H₁₃NOS (219.3) Ber. C 65.72 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.36 H 5.94 N 6.42

2-(Dimethylamino)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenthion (7d): Ausb. 78%; farblose Nadeln vom Schmp. 157°C. – IR (KBr): 2968, 2925, 2908, 1842, 1588, 1521, 1477, 1410, 1343, 1228, 1111, 1081, 839, 804 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 232 (4.4), 255 (S, 4.1), 282 (3.8), 344 (4.5), 361 nm (S, 4.4). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.50 (s, 3H, SCH₃), 3.36 u. 3.40 (2s, 6H, NCH₃), 7.47 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.9 (SCH₃), 40.9 und 42.3 (NCH₃), 119.2 (C-1), 125.8 (C-3, 5), 126.5 (Ar–C), 129.6 (C-2, 6), 142.8 (C-4), 148.1 (C–N(CH₃)₂), 157.5 (C=S). – MS (70 eV): m/e = 235 (M⁺).

C₁₂H₁₃NS₂ (235.4) Ber. C 61.24 H 5.57 N 5.95 S 27.25

Gef. C 61.22 H 5.51 N 5.84 S 27.28

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-(Dimethylamino)-2-(methylthio)-3-arylcyclopropenylium-fluorosulfate **8a, b, d:** Eine Lösung von je 3.2 mmol **7** in 30 ml wasserfreiem Chloroform wird unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 3.2 mmol Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Die nach 10 min ausgefallenen, farblosen Kristalle werden abgesaugt, mit Chloroform, anschließend mit Ether gewaschen und durch Umfällen aus Aceton durch Zusatz von Ether gereinigt.

1-(Dimethylamino)-2-(methylthio)-3-phenylcyclopropenylium-fluorosulfat (8a**):** Ausb. 95%; Schmp. 196°C. – IR (KBr): 1886, 1595, 1552, 1421, 1332, 1288, 768 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 3.12 (s, 3H, SCH₃), 3.51 (s, 3H, NCH₃), 3.67 (s, 3H, NCH₃), 7.56–8.06 (m, 5H, Phenyl).

[C₁₂H₁₄NS] FSO₃ (303.4) Ber. C 47.51 H 4.65 N 4.62 Gef. C 47.60 H 4.69 N 4.46

1-(Dimethylamino)-2-(methylthio)-3-(4-fluorphenyl)cyclopropenylium-fluorosulfat (8b): Ausb. 93%; Schmp. 195 °C (Zers.). – IR (KBr): 1888, 1600, 1558, 1497, 1428, 1340 (S), 1319 (S), 1282, 1240, 1109, 1069, 847, 730, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.12$ (s, 3 H, SCH_3), 3.52 (s, 3 H, NCH_3), 3.67 (s, 3 H, NCH_3), 7.73 (mc, 4 H, Aromaten-H).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FNS}] \text{FSO}_3$ (321.4) Ber. N 4.36 S 19.95 Gef. N 4.26 S 19.91

1-(Dimethylamino)-2-(methylthio)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenylium-fluorosulfat (8d): Ausb. 93%; Schmp. 183 °C. – IR (KBr): 1887, 1585, 1551, 1484, 1426, 1340, 1235, 1125, 1085, 1060, 832 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.61$ (s, 3 H, Ar-SCH_3), 3.04 (s, 3 H, SCH_3), 3.48 (s, 3 H, NCH_3), 3.64 (s, 3 H, NCH_3), 7.60 (mc, 4 H, Aromaten-H).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NS}_2] \text{FSO}_3$ (349.5) Ber. S 27.53 Gef. S 27.44

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 2-(Dimethylamino)-3-arylcyclopropenselenone 9a–d: Zu 40 ml einer ethanolischen Natriumhydrogenselenidlösung¹⁵⁾ tropft man unter Stickstoff eine Lösung von 4 mmol des entsprechenden Salzes **6a–d** in 20 ml Ethanol. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. saugt man den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht mit wenig kaltem Ethanol. Zur Abtrennung von rotem Selen und Natriumtetraborat löst man **9** in Chloroform, filtriert und engt ein. Der gelbe kristalline Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert.

2-(Dimethylamino)-3-phenylcyclopropenselenon (9a): Ausb. 86%; Schmp. 158 °C. – IR (KBr): 1851, 1596, 1575, 1529, 1481, 1448, 1423, 1415, 1345, 1329, 1309, 1225, 762 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 239 (4.4), 345 nm (3.2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (s, 3 H, NCH_3), 3.47 (s, 3 H, NCH_3), 7.38–7.60 (m, 3 H, Aromaten-H), 7.73–7.95 (m, 2 H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 40.4 und 42.8 (NCH_3), 123.0 (C-1), 129.1 (C-3, 5), 129.3 (C-2, 6), 131.1 (C-4), 134.9 (Ar–C), 149.3 (C=Se), 152.9 (C–N(CH_3)₂). – $^{77}\text{Se-NMR}$: $\delta = 139.9$ (C=⁷⁷Se, Dimethylselenid = 0 ppm als int. Standard). – MS (70 eV): $m/e = 237$ (M^+ , bezogen auf ⁸⁰Se).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NSe}$ (236.2) Ber. C 55.94 H 4.69 N 5.93 Gef. C 56.22 H 4.84 N 5.96

2-(Dimethylamino)-3-(4-fluorphenyl)cyclopropenselenon (9b): Ausb. 79%; Schmp. 167–168 °C. – IR (KBr): 1850, 1609, 1526, 1479, 1458, 1420, 1340, 1225, 771 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.36$ (s, 3 H, NCH_3), 3.40 (s, 3 H, NCH_3), 7.45 (mc, 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{FNSe}$ (254.2) Ber. C 51.98 H 3.97 N 5.51 Gef. C 52.04 H 3.98 N 5.37

2-(Dimethylamino)-3-(4-methoxyphenyl)cyclopropenselenon (9c): Ausb. 73%; Schmp. 181 °C. – IR (KBr): 1851, 1600, 1575, 1532, 1483, 1444, 1411, 1340, 1305, 1250, 1230, 1187, 1170, 1105, 1020, 990, 838, 794, 750, 661 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (4.2), 310 (4.3), 367 (3.8). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.38$ (s, 3 H, NCH_3), 3.42 (s, 3 H, NCH_3), 7.37 (mc, 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NOSe}$ (266.2) Ber. C 54.14 H 4.92 N 5.26 Gef. C 53.91 H 4.85 N 5.00

2-Dimethylamino-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenselenon (9d): Ausb. 88%; Schmp. 146 °C (Ethanol). – IR (KBr): 1852, 1594, 1530, 1481, 1419, 1339, 1328, 1228, 1118, 803 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 234 (4.3), 265 (4.2), 287 (4.1), 360 nm (4.5). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.49$ (s, 3 H, SCH_3), 3.37 (s, 3 H, NCH_3), 3.42 (s, 3 H, NCH_3), 7.48 (mc, 4 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): $m/e = 283$ (M^+ , bezogen auf ⁸⁰Se).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NSSe}$ (282.3) Ber. C 51.06 H 4.64 N 4.96 Gef. C 51.04 H 4.60 N 4.99

1-(Dimethylamino)-2-(methylseleno)-3-phenylcyclopropenylium-fluorosulfat (10a): Eine Lösung von 0.47 g (2 mmol) **9a** in 20 ml getrocknetem Chloroform wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 0.23 g (2 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester versetzt. Nach 0.5 h werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, mit wenig Chloroform und Ether gewaschen und nach Lösen in Aceton durch Zusatz von Ether wieder ausgefällt. Ausb. 0.6 g (86%) farblose Kristalle vom

Schmp. 201 °C. – IR (KBr): 1878, 1595, 1552, 1420, 1322, 1311, 1284, 772 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2): $\delta = 3.00$ (s, 3 H, SeCH_3), 3.52 (s, 3 H, NCH_3), 3.68 (s, 3 H, NCH_3), 7.62–8.05 (m, 5 H, Aromaten-H).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{NSe}] \text{FSO}_3$ (350.3) Ber. C 41.15 H 4.03 N 4.00 Gef. C 41.07 H 4.04 N 3.87

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Salze 11a, b, d: Man suspendiert in einer Lösung von 2.5 mmol **7** in 40 ml wasserfreiem Ethanol 2.5 mmol feingepulvertes Kaliumhydrogencarbonat, erhitzt zum Sieden und rührt 12 h unter Rückfluß. Anschließend wird filtriert und das Filtrat am Rotavapor eingengt. Der farblose Rückstand wird mit Chloroform gewaschen, in Acetonitril gelöst und durch Abkühlen wieder ausgefällt.

Kalium-3-phenyl-1-oxocyclopropen-2-thiolat (11a): Ausb. 88%; Schmp. 236 °C (Zers.). – IR (KBr): 1838, 1818, 1791, 1597, 1578, 1526, 1468, 1446, 760 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 217 (4.3), 306 nm (4.2). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 7.35$ –7.58 (m, 2H, Aromaten-H), 7.70–7.97 (m, 3H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 124.4$ (C-1), 129.9 (C-3, 5), 130.4 (C-2, 6), 131.9 (C-4), 145.3 (Ar-C), 162.7 (C=O), 164.8 (C=S).

Kalium-3-(4-fluorphenyl)-1-oxocyclopropen-2-thiolat (11b): Ausb. 86%; Schmp. 310 °C (Zers.). – IR (KBr): 1813, 1789, 1603, 1527, 1475, 1435, 1408, 1295, 1240, 1148, 835 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 219 (4.3), 306 nm (4.2). – $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 7.36$ (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 116.8$ (d, C-3, 5, $^2J_{\text{CCF}} = 23.2$ Hz), 121.0 (d, C-1, $^4J_{\text{CCCCF}} = 2.4$ Hz), 132.7 (d, C-2, 6, $^3J_{\text{CCCF}} = 8.5$ Hz), 144.0 (s, Ar-C), 162.0 (s, C=O), 163.9 (s, C=S), 164.2 (d, C-4, $^1J_{\text{CF}} = 250.2$ Hz).

K $[\text{C}_9\text{H}_4\text{FOS}]$ (218.3) Ber. S 14.69 Gef. S 14.36

Kalium-3-(4-methylthiophenyl)-1-oxocyclopropen-2-thiolat (11d): Ausb. 88%; Schmp. 220 °C (Zers.). – IR (KBr): 1790, 1590, 1552, 1519, 1467, 1441, 1282, 1258, 1099, 820 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 224 (4.3), 273 (3.8), 325 nm (4.5). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 2.52$ (s, 3 H, SCH_3), 7.51 (mc, 4H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 15.0$ (SCH_3), 120.8 (C-1), 126.1 (C-3, 5), 130.6 (C-2, 6), 143.0 (C-4), 144.7 (Ar-C), 162.1 (C=O), 163.4 (C=S).

K $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OS}_2]$ (246.4) Ber. C 48.75 H 2.86 Gef. C 48.03 H 2.99

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioester 12a, b, d: Je 2 mmol der Salze **11** werden in 30 ml Acetonitril gelöst, mit 7 mmol Iodmethan (Überschuß) versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man engt ein, nimmt den Rückstand in Chloroform auf, filtriert und kristallisiert den nach Einengen der Lösung erhaltenen farblosen Kristallbrei aus wenig Acetonitril um. Als ausreichend stabil erwies sich nur **12d**; **12a** und **b** wurden nur spektroskopisch identifiziert und charakterisiert²⁰.

2-(Methylthio)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenon (12d): Ausb. 89%; Schmp. 126 °C. – IR (KBr): 1840, 1806, 1764, 1592, 1565, 1548, 1479, 1243, 1186, 1090, 819, 810 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 330 (S, 4.45), 320 nm (4.49). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.54$ (s, 3H, Ar-SCH₃), 2.83 (s, 3H, SCH₃), 7.40 (mc, 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{OS}_2$ (222.3) Ber. C 59.43 H 4.53 S 28.84 Gef. C 59.43 H 4.60 S 28.88

Kalium-3-(4-methylthiophenyl)-1-oxocyclopropen-2-selenolat (13d): In einer Lösung von 0.7 g (2.5 mmol) **9d** in trockenem Ethanol suspendiert man 0.25 g (2.5 mmol) feingepulvertes Kaliumhydrogencarbonat und rührt 15 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert, das Filtrat eingengt, der gelbe Rückstand mit wenig Chloroform gewaschen, in wenig Acetonitril aufgelöst und durch Abkühlen auf ca. –10 °C wieder ausgefällt. Ausb. 0.61 g (73%), Schmp. > 240 °C (Zers.). – IR (KBr): 3360, 1802, 1630, 1594, 1518, 1470, 1404, 1309, 1280, 1252, 1179, 1100, 808 cm^{-1} . – UV (Ethanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 226 (4.2), 280 (3.9), 339 nm (4.3). – $^1\text{H-NMR}$

(D₂O): δ = 2.53 (s, 3H, SCH₃), 7.52 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (D₂O): δ = 15.1 (SCH₃), 121.6 (C-1), 126.7 (C-3, 5), 130.3 (C-2, 6), 143.4 (C-4), 153.2 (Ar-C), 154.0 (C=O), 165.8 (C=Se).

K [C₁₀H₇OSSe] (293.8); wegen wechselnden Kristallwassergehaltes konnten keine reproduzierbaren Elementaranalysenwerte erhalten werden.

2-(Methylseleno)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenon (14d): Darstellung analog **12** aus 0.26 g (1 mmol) **13d** und 0.7 g (5 mmol) Iodmethan. Ausb. 0.21 g (76%), farblose Nadeln vom Schmp. 135 °C. – IR (KBr): 2990, 2948, 1840, 1808, 1750, 1592, 1568, 1549, 1479, 1402, 1238, 1097, 817, 703 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 324 (4.5), 334 nm (S, 4.4). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.53 (s, 3H, SCH₃), 2.74 (s, 3H, SeCH₃), 7.41 (mc, 4H, Aromaten-H).

C₁₁H₁₀OSSe (269.2) Ber. C 49.07 H 3.74 Gef. C 48.97 H 3.77

Kalium-3-(4-methylthiophenyl)-1-thioxocyclopropen-2-thiolat (15d): Man löst 0.5 g (12.8 mmol) Kalium in 50 ml wasserfreiem Ethanol und sättigt mit trockenem Schwefelwasserstoff. Unter Einleiten von Schwefelwasserstoff tropft man eine Lösung von 0.7 g (3 mmol) **7d** in 10 ml Dichlormethan hinzu, erhitzt zum Sieden und rührt 1 h unter Rückfluß. Durch Etherzusatz wird anschließend nicht umgesetztes Kaliumhydrogensulfid ausgefällt und die klare Lösung nach Filtration am Rotavapor unterhalb von 20 °C eingeengt. Der kristalline Rückstand wird in Methanol bei Raumtemp. gelöst und durch Abkühlen wieder ausgefällt. Man erhält 0.8 g (90%) gelbe Nadeln, die sich oberhalb von 230 °C zersetzen. – IR (KBr): 3400 (breit, Kristallwasser), 2982, 2918, 1792, 1738, 1589, 1575, 1464, 1307, 1294, 1278, 1264, 1172, 1102, 815, 757, 650 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 (4.2), 271 (4.3), 340 nm (4.4). – ¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.53 (s, 3H, SCH₃), 7.62 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2 im allgemeinen Teil.

K [C₁₀H₇S₃] · 0.5 H₂O (271.5) Ber. C 44.24 H 2.97 Gef. C 44.34 H 2.94

Kalium-3-(4-fluorphenyl)-1-thioxocyclopropen-2-thiolat (15b): Darstellung analog **15d**, Ausb. 66%, Schmp. > 205 °C (Zers.). – IR (KBr): 3350, 1738, 1645, 1595, 1495, 1304, 1290, 1268, 1209, 1149, 1085, 830 cm⁻¹. – ¹H-NMR (D₂O): δ = 7.83 (mc, 4H, Aromaten-H).

K [C₉H₄FS₂] · 0.5 H₂O (252.4) Ber. C 44.42 H 2.07 Gef. C 44.06 H 2.30

2-(Methylthio)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenthion (16d): Eine Lösung von 0.6 mg (2 mmol) **15d** in 20 ml Acetonitril wird mit 0.28 g (2 mmol) Iodmethan versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen am Rotavapor nimmt man den Rückstand in Chloroform auf, filtriert und engt erneut ein. Der leicht gelbliche, kristalline Rückstand wird in Acetonitril bei Raumtemp. gelöst und durch Abkühlen auf ca. –10 °C wieder ausgefällt. Ausb. 0.4 g (83%); Schmp. 138 °C. – IR (KBr): 2930, 2915, 1759, 1592, 1485, 1372, 1332, 1304, 1245, 1181, 1097, 815 cm⁻¹. – UV (CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 234 (4.3), 276 (4.2), 340 (S, 4.4), 352 nm (4.5). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.54 (s, 3H, Ar-SCH₃), 3.05 (s, 3H, SCH₃), 7.51 (mc, 4H, Aromaten-H). ¹³C-NMR: s. Tab. 2 im allgemeinen Teil. – MS (70 eV): m/e = 238 (51%, M⁺), 223 (27%, M⁺ – CH₃), 191 (100%, M⁺ – SCH₃).

C₁₁H₁₀S₃ (238.4) Ber. C 55.42 H 4.23 Gef. C 55.52 H 4.35

1,2-Bis(methylthio)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenylium-iodid (17d): Darstellung analog **16d** aus 0.3 g (1 mmol) **15d** und 1 g (7 mmol) Iodmethan. Man erhält 0.35 g (92%) gelbe Nadeln, die sich oberhalb von 135 °C zersetzen. – IR (KBr): 1580, 1485, 1421, 1337, 1238, 1184, 1081, 832, 811 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 2.66 (s, 3H, Ar-SCH₃), 3.22 (s, 6H, SCH₃), 7.84 (mc, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: s. Tab. 2 im allgemeinen Teil.

[C₁₂H₁₃S₃] I (380.3) Ber. C 37.90 H 3.45 S 25.29 Gef. C 37.25 H 3.46 S 25.32

1,2-Bis(methylthio)-3-(4-methylthiophenyl)cyclopropenylum-perchlorat (18d)

a) *Aus 17d*: Eine Lösung von 0.38 g (1 mmol) **17d** in 20 ml Acetonitril versetzt man mit einer Lösung von 0.21 g (1 mmol) Silberperchlorat in 5 ml Acetonitril und rührt 15 min bei Raumtemp. Ausgefallenes Silberiodid wird abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und der kristalline Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.3 g (85%) gelbe Kristalle.

b) *Aus 5d*: Eine Lösung von 1.1 g (5 mmol) Silberperchlorat in 15 ml Acetonitril versetzt man bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von **5d** in 15 ml Acetonitril. Nach 15 min tropft man eine Lösung von 1.0 g (20 mmol) Methylmercaptan in 20 ml Acetonitril hinzu und rührt 2 h bei Raumtemp. Ausgefallenes Silberchlorid wird abfiltriert, das Filtrat am Rotavapor eingeeengt, der Rückstand mit Chloroform gewaschen und aus wenig Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (81%), Schmp. 186 °C (Zers.). – IR (KBr): 1578, 1422, 1335, 1240, 1189, 1119, 1084, 820, 617 cm⁻¹. – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 251 (4.0), 260 (4.0), 316 nm (4.2). – ¹H-NMR (CD₃NO₂): δ = 2.62 (s, 3H, Ar–SCH₃), 3.17 (s, 6H, SCH₃), 7.73 (mc, 4H, Aromaten-H).

[C₁₂H₁₃S₃] ClO₄ (352.9) Ber. C 40.84 H 3.71 Gef. C 40.84 H 3.72

- 1) XXX. *Mittel.*: G. Seitz und R. Sutrisno, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 959 (1980).
- 2) ^{2a)} E. V. Dehmlo, Tetrahedron Lett. **1972**, 1271, sowie Angew. Chem. **86**, 203 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974). – ^{2b)} D. Eggerding und R. West, J. Am. Chem. Soc. **98**, 3641 (1976), und dort zitierte Literatur; Zusammenfassung: R. West und J. Niu in J. P. Snyder, Nonbenzoid Aromatics, Academic Press, New York 1969. – ^{2c)} M. A. Pericàs und F. Serratos, Tetrahedron Lett. **1977**, 4437.
- 3) ^{3a)} R. West und D. L. Powell, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2577 (1963). – ^{3b)} C. Leibovici, J. Mol. Struct. **13**, 185 (1972).
- 4) G. Seitz, G. Arndt, R. Schmiedel und K. Mann, unveröffentlicht.
- 5) E. Patton und R. West, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8703 (1973), und dort zitierte Literatur.
- 6) D. G. Farnum und P. E. Thurston, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4206 (1964).
- 7) J. S. Chickos, E. Patton und R. West, J. Org. Chem. **39**, 1647 (1974).
- 8) R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976).
- 9) G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, Chem.-Ztg. **99**, 90 (1975), und Chem. Ber. **112**, 990 (1979).
- 10) G. Seitz, K. Mann und R. Matusch, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **308**, 792 (1975).
- 11) G. Seitz und G. Arndt, Synthesis **1976**, 445.
- 12) G. Seitz und G. Arndt, Synthesis **1976**, 693.
- 13) Vgl. auch R. Weiss, H. Kölbl und C. Schlierf, J. Org. Chem. **41**, 2258 (1976), sowie R. Gompper und K. Schönafinger, Chem. Ber. **112**, 1514 (1979).
- 14) M. T. Wu, D. Taub und A. A. Patchett, Tetrahedron Lett. **1976**, 2405.
- 15) D. L. Klayman und T. S. Griffin, J. Am. Chem. Soc. **95**, 197 (1973).
- 16) Vgl. auch Z. Yoshida, H. Konishi und H. Ogoshi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 359.
- 17) Vgl. F. W. Wehrli und T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra, Heyden a. Son., London 1976.
- 18) R. Weiss, C. Schlierf und K. Schloter, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4668 (1976).
- 19) Anwendung des Reaktionsprinzips: Z. Yoshida, S. Miki und S. Yoneda, Tetrahedron Lett. **1973**, 4731; vgl. auch R. Gompper und U. Jersak, ebenda **1973**, 3409, und Lit.¹³⁾ sowie dort zitierte Literatur.
- 20) G. Seitz und G. Arndt, unveröffentlicht.
- 21) W. Beck, F. Götzfried, A. Sebald und A. Lerf, Angew. Chem. **91**, 499 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 463 (1979).

[206/80]