

Heterocyclische 8π -Systeme, 14¹⁾

Erzeugung und Reaktionen von Cyaninfarbstoff-Leukoverbindungen

Richard R. Schmidt* und Hermann Hensen

Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 18. September 1980

Aus den symmetrischen Cyaninfarbstoffen **2a** – **c**, **3a**, **4a** und **5a** wurden die Leukoverbindungen **7** – **10**, **12** und **14** hergestellt. Durch Deprotonierung von **7** und **8** mit Lithium-diisopropylamid wurden die entsprechenden Cyaninfarbstoff-Anionen erzeugt, welche mit Elektrophilen zu Derivaten der Leukoverbindungen (**25** – **30** bzw. **34**, **35**) führten. Aus den Cyaninfarbstoffen **2a**, **3a** und den Leukoverbindungen **7**, **8** wurden mit Lithium-[tetracyan-*p*-chinodimethan-Anion] (LiTCNQ) bzw. Tetracyan-*p*-chinodimethan (TCNQ) einfache (**36**, **37**) und komplexe Salze (**38**, **39**) erhalten. **39** zeigte interessante Leitfähigkeitseigenschaften.

Heterocyclic 8π -Systems, 14¹⁾

Generation and Reactions of Cyanine Dye Leuko Compounds

The symmetric cyanine dyes **2a** – **c**, **3a**, **4a**, and **5a** were transformed into the leuco compounds **7** – **10**, **12**, and **14**. Deprotonation of **7** and **8** with lithium diisopropylamide led to the corresponding cyanine dye anions, which yielded derivatives of the leuco compounds (**25** – **30** and **34**, **35**, respectively) with electrophiles. The cyanine dyes **2a**, **3a** and the leuco compounds **7**, **8** delivered with lithium tetracyano-*p*-quinodimethan anion (LiTCNQ) and tetracyano-*p*-quinodimethan (TCNQ) simple (**36**, **37**) and complex salts (**38**, **39**), respectively. **39** displayed interesting conductivity.

Nach unseren Untersuchungen kommt Ringgliedern aus der zweiten Achterperiode eine besondere Bedeutung in der Stabilisierung von negativ geladenen Systemen mit formal acht π -Elektronen zu^{1,2)}. Die beobachtete leichte Erzeugung des Thiopyranyl-Anions bzw. Thiabenzol-Anions³⁾ und des Benzodithioly-Anions^{4,5)} waren Anlaß, Erzeugung und Reaktionen methinverknüpfter Systeme zu untersuchen¹⁾. Zu diesem Zweck wurden Versuche zur Synthese von Leukoverbindungen von Cyaninfarbstoffen unternommen^{6,7)}. Wir berichten hier vor allem über Arbeiten an Benzodithiolyssystemen⁶⁾.

A. Herstellung der Leukoverbindungen

Für den Aufbau von Polymethinfarbstoffen besteht eine sehr große Variationsbreite in der Wahl der Heterocyclen, der Länge der Polymethinkette und der Art der Substituenten⁸⁾. Die Cyaninfarbstoffe **2a** – **c** und **4a** wurden aus den 2-Mercaptobenzol-Derivaten **1a** – **c** nach bekannten Verfahren hergestellt^{9–11)}. **2b** wurde dabei in unbefriedigenden Mengen erhalten. Das Verfahren nach *Costa et al.*¹⁰⁾ lieferte als Hauptprodukt die 2-Methylencarbonsäure **6**. Das Tetrafluoroborat von **2b** konnte jedoch bequem aus **1b** und Malodinitril in Analogie zu einem Verfahren von *Degani und Fochi*¹²⁾ erhalten werden. Das methylsubstituierte Monomethincyanin **3a** wurde aus

Chem. Ber. 114 (1981)

Perchlorsäure insbesondere in Anwesenheit von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon bequem durchgeführt werden konnte⁶). Als bequemeres Reaktionsmedium insbesondere für **2a**, **3a** und **5a** erwies sich Acetonitril, da die Produkte **7**, **8** und **10** teilweise direkt ausfielen (**7** und **8**) bzw. mit Wasser weitgehend ausgefällt werden konnten. **5a** wurde deutlich schneller reduziert als **4a**. Dies wird auf sterische Behinderungen der Koplanarität in der Cyaninkette durch die Methylgruppen zurückgeführt. Molekülmodelle und der Vergleich der UV-Spektren (**4a**: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 648 \text{ nm}$, **5a**: $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_3\text{CN}} = 666 \text{ nm}$) stützen diese Ansicht^{6,8}). Bei der Hydrid-Einführung in **4a** und **5a** wurden Isomere der Konstitution **11** nicht beobachtet.

Natriumborhydrid/Dimethylformamid wurde auch für die Hydrid-Einführung in **2b** eingesetzt. Als Reaktionsprodukt wurde ein 1:1-Diastereomerenmischung **12** erhalten, das weder durch Kristallisation noch durch Chromatographie gereinigt werden konnte. Versuche in Ethanol führten lediglich zu einem Ethanoladdukt **13**, das ebenfalls als Diastereomerenmischung (*meso*-Form + Enantiomerenpaar) anfiel. **13** wurde auch aus **12** unter der Einwirkung von Sauerstoff erhalten.

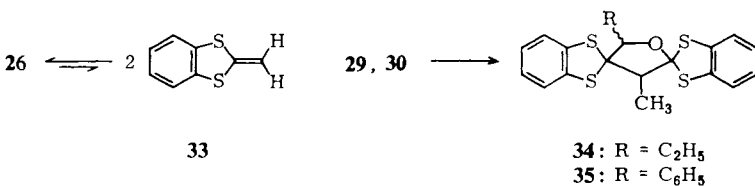
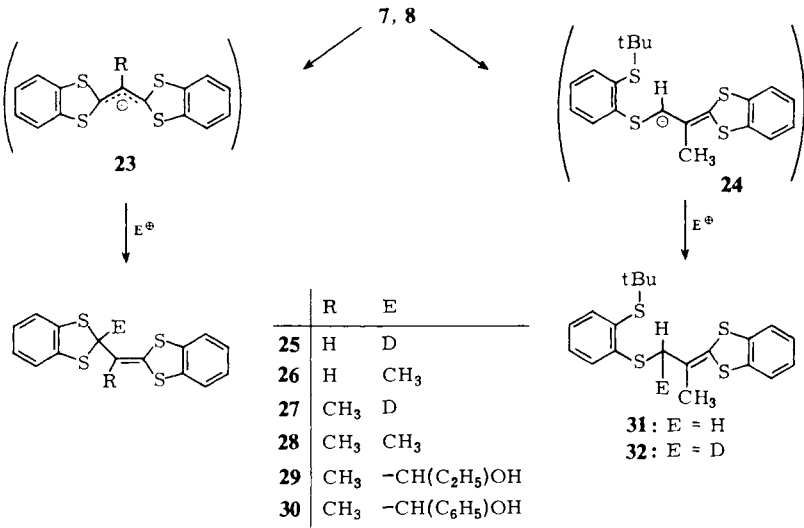
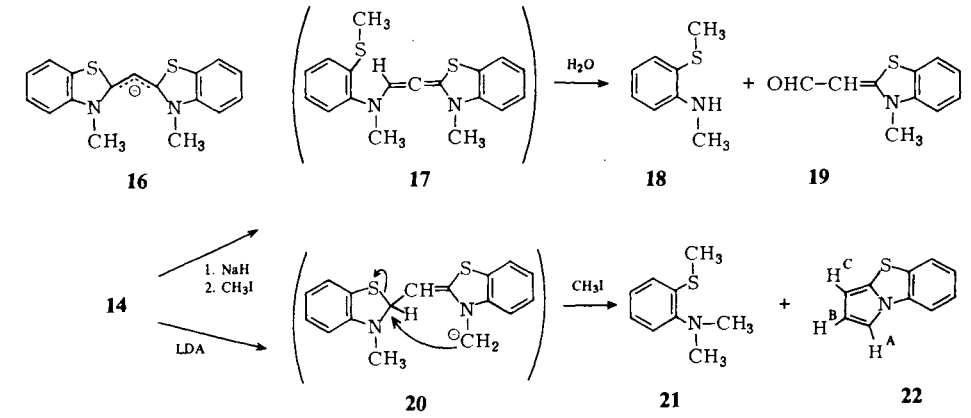
Die Reduktion von **2c** mit Natriumborhydrid bereitete besondere Schwierigkeiten. Nicht nur in Ethanol sondern auch in Dimethylformamid wurde das Enaminsystem in **14** zu **15** (1:1-Diastereomerenmischung) weiter reduziert. Erst durch Zusatz von Aceton zum Dimethylformamid konnte bei -60°C die Reduktion auf der Stufe der Leukoverbindung **14**, welche bereits auf anderem Wege bekannt war¹⁷), angehalten werden. Nach beiden Methoden wurde diastereospezifisch ein Enantiomerenpaar erhalten.

B. Basenbehandlung der Leukoverbindungen **7**, **8** und **14**

Die Basenbehandlung von **14**¹⁸) führte trotz Variation der Reaktionsbedingungen bislang nicht zum direkten Nachweis des Cyaninfarbstoff-Anions. Mit Natriumhydrid in Anwesenheit von Methyljodid wurde nach hydrolytischer Aufarbeitung das 2-(Methylthio)anilin **18** und der ω -Aldehyd **19**¹⁹) isoliert; beide Produkte dürften aus der Hydrolyse des Allens **17** hervorgehen. Die Einwirkung von Lithium-diisopropylamid zeigte deutlich die geringe Bildungstendenz von **16**. Über das *N*-Methyl-Anion **20** wurde der bislang unbekannte Grundkörper Pyrrolo[2,1-*b*]benzothiazol (**22**) und mit Methyljodid das 2-(Methylthio)anilin **21** gebildet.

Erwartungsgemäß verlief die Deprotonierung der Dithiol-Leukoverbindungen **7** und **8** mit Lithium-diisopropylamid in Tetrahydrofuran problemlos. Durch Deuterierung, Methylierung und Hydroxyalkylierung wurden **25** – **30** als Reaktionsprodukte in guten Ausbeuten erhalten und damit auch die Cyaninfarbstoff-Anionen **23** (R = H, CH₃) als Zwischenstufen gesichert. Die methylierten Produkte **26** und **28** und die hydroxyalkylierten Produkte **29** und **30** sind weitgehend oxidationsunempfindlich. Die Konstitution von **26** wurde auf unabhängigem Wege bewiesen. Aus 2-Methyl-1,3-benzodithioliumperchlorat wurde 2-Methylen-1,3-benzodithiol (**33**) erzeugt, das wie die entsprechende Benzothiazolverbindung^{17,20}) bei Raumtemperatur langsam, bei erhöhter Temperatur rasch zu **26** dimerisiert. Durch Erwärmen des Hydroxyalkylproduktes **29** in Pyridin wird ein Ringschluß zur Spiroverbindung **34** (2:1-Diastereomerenmischung) beobachtet. Eine analoge Prozedur lieferte bei **30** lediglich eine partielle Bildung der Spiroverbindung **35**.

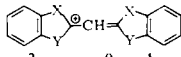
Butyllithiumverbindungen in Tetrahydrofuran führten bei **7** und **8** unter nucleophilem Angriff am Schwefel zur Öffnung des Dithiolringes⁶⁾. So wurden beispielsweise aus **8** mit *tert*-Butyllithium über das Anion **24** nach Protonierung oder Deuterierung die Verbindungen **31** und **32** erhalten.



TCNQ²⁻ und damit zu ungünstiger Coulombscher Wechselwirkung kommt²⁵⁾. Die Leitfähigkeitsmessungen wurden deshalb zunächst auf das komplexe Salz **39** beschränkt (s. Tab. 1). Da die elektronischen Eigenschaften der Kationen einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit von TCNQ-Komplexen haben²⁶⁾, wurden bereits von anderen Autoren Cyaninfarbstoffe als Kationen eingebaut²⁷⁾. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen längstwelliger Absorption bzw. Polarisierbarkeit des Kations und Leitfähigkeit des TCNQ-Komplexsalzes festgestellt. Damit ordnet sich **39** mit seiner deutlich höheren Kristall-Leitfähigkeit gut in Tab. 1 ein.

Tab. 1. UV-Daten und Leitfähigkeit von komplexen TCNQ-Salzen von Monomethincyaninen^{a)}

X	Y	λ_{\max} [nm]	σ_{RT} [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
O	N-Et	375	$5 \cdot 10^{-3}$ b)
S	N-Et	423	$6.7 \cdot 10^{-3}$ b)
Se	N-Et	430	$4.8 \cdot 10^{-3}$ b)
S	S	500	$1 \cdot 10^0$ c)

a) Allgemeine Formel:  TCNQ^{•-}·TCNQ⁺, - b) Lit.²⁷⁾, c) **39**; Mittelwert aus neun Messungen ($6 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Versuche, den vollständigen Elektronentransfer von der Leukoverbindung **7** bzw. **8** zum Elektronenakzeptor zu vermeiden, wurden mit verschiedenen Chinonen durchgeführt⁶⁾. Aus **7** wurde jedoch über das Anion **23** (R = H) lediglich ein Dimerisierungsprodukt **40** isoliert, welches mit Perchlorsäure zum Cyaninfarbstoff **2a** und in geringer Ausbeute zu einem neuen Farbstoff führte, welchem aufgrund der analytischen Daten Konstitution **41** zugeschrieben wird. Bei entsprechender Umsetzung wurde aus **8** ein u. a. aus radikalischen Spezies bestehender Komplex erhalten, welcher erst auf Zusatz von Methanol zum Oxidationsprodukt **42** und Hydrochinon führte.

¹H-NMR-Daten der hergestellten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen^{a)}

Nr.	L. ^{b)}	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten
6	C	8.95 (s, OH); 7.25–7.75 (m, 4H, C ₆ H ₄); 5.87 (s, 1H, CH)
7	A	6.92–7.25 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 5.87 (d, 1H, CH, J = 10); 5.67 (d, 1H, SCH, J = 10)
8	A	6.80–7.17 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 6.02 (s, 1H, SCH); 1.90 (s, 3H, CH ₃)
9	A	6.92–7.25 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 5.40 (t, 2H, 2CH, J = 7 Hz); 2.77 (t, 2H, CH ₂ , J = 7 Hz)
10	A	6.96–7.20 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 2.92 (s, 2H, CH ₂); 1.72 (s, 6H, 2CH ₃)
12	A	1. Diast. 6.77–7.20 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 6.57 (d, 1H, CH, J = 8); 5.67 (d, 1H, CH, J = 8) 2. Diast. 6.77–7.20 (m, 9H, 2C ₆ H ₄ + 1CH); 5.17 (d, 1H, CH, J = 8)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	L. ^{b)}	Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten
13	A	6.80–7.20 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 3.35–3.80 (m, 4H, 2CH ₂); Mesoform: 3.35 (d, 2H, CH ₂); 1.10 (t, 3H, CH ₃) Enantiomerenpaar: 3.38 (s, 2H, CH ₂); 1.16 (t, 3H, CH ₃)
14	A	6.22–7.10 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 5.65 (d, 1H, SCH, <i>J</i> = 9); 4.62 (d, 1H, CH, <i>J</i> = 9); 3.12 (s, 3H, NCH ₃); 2.67 (s, 3H, NCH ₃)
15	A	6.25–7.00 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 2.77 (s, 3H, NCH ₃); 2.75 (s, 3H, NCH ₃); 2.42 (t, 2H, CH ₂ , <i>J</i> = 6 Hz); Mesoform: 5.02 (dd, 1H, SCH, <i>J</i> = 6, 7) Enantiomerenpaar: 5.22 (t, 1H, SCH, <i>J</i> = 5)
18	A ^{c)}	6.45–7.35 (m, 4H, C ₆ H ₄); 4.77 (s, 1H, NH); 2.82 (s, 3H, NCH ₃); 2.25 (s, 3H, SCH ₃)
19	A ^{d)}	9.31 (d, 1H, CHO, <i>J</i> = 2); 7.00–7.50 (m, 4H, C ₆ H ₄); 5.71 (d, 1H, CH, <i>J</i> = 2); 3.42 (s, 3H, NCH ₃)
21	A ^{e)}	6.97 (s, 4H, C ₆ H ₄); 2.72 (s, 6H, N(CH ₃) ₂); 2.37 (s, 3H, SCH ₃)
22	A	7.02–7.80 (m, 5H, C ₆ H ₄ + H ^A); 6.52 (dd, 1H, H ^B ; ³ <i>J</i> _{BC} = 3.5, ³ <i>J</i> _{BA} = 3); 6.16 (dd, 1H, H ^C ; ³ <i>J</i> _{CB} = 3.5, ⁴ <i>J</i> _{CA} = 1.5)
25	A	6.95–7.25 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 5.87 (s, 1H, CH)
26	A	6.92–7.27 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 5.65 (s, 1H, CH); 2.07 (s, 3H, CH ₃)
27	A	6.96–7.26 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 1.93 (s, 3H, CH ₃)
28	A	6.96–7.24 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 2.16 (s, 3H, CH ₃); 2.04 (s, 3H, CH ₃)
29	A	6.92–7.32 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 4.10 (dd, 1H, CH, <i>J</i> = 8, 2); 2.77 (s, 1H, OH); 2.05 (s, 3H, CH ₃); 1.25–1.87 (m, 2H, CH ₂); 1.02 (t, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 8)
30	A	6.90–7.52 (m, 13H, 2C ₆ H ₄ + C ₆ H ₅); 5.35 (d, 1H, CH; <i>J</i> = 2); 3.10 (d, 1H, OH; <i>J</i> = 2); 1.62 (s, 3H, CH ₃)
31	A	6.92–7.48 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 3.60 (s, 2H, CH ₂); 1.84 (s, 3H, CH ₃); 1.32 (s, 9H, C(CH ₃) ₃)
32	A	6.92–7.48 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 3.60 (s, 1H, CH); 1.84 (s, 3H, CH ₃); 1.32 (s, 9H, C(CH ₃) ₃)
33	A	6.92–7.22 (m, 4H, C ₆ H ₄); 5.12 (s, 2H, CH ₂)
34	A	6.97–7.34 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 3.03 (q, 1H, CH, <i>J</i> = 7); 1.70–2.07 (m, 2H, CH ₂); 1.50 (d, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 7); 1.00 (t, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 8); 1. Diast.: 4.45 (dd, 1H, CH; <i>J</i> = 8, 4) 2. Diast.: 4.02 (dd, 1H, CH, <i>J</i> = 8, 4)
35	A	6.82–7.40 (m, 13H, 2C ₆ H ₄ + C ₆ H ₅); 5.35 (s, 1H, CH); 3.30 (q, 1H, CH, <i>J</i> = 7); 1.57 (d, 3H, CH ₃ , <i>J</i> = 7)
40	B	7.14–7.52 (m, 16H, 4C ₆ H ₄); 5.98 (s, 2H, 2CH)
41	C	8.75–8.03 (m, 16H, 4C ₆ H ₄)
42	A	6.87–7.20 (m, 8H, 2C ₆ H ₄); 3.43 (s, 3H, OCH ₃); 2.13 (s, 3H, CH ₃)

a) δ -Werte; Kopplungskonstanten *J* in Hz; Aufnahmebedingungen s. Experimenteller Teil. –

b) Lösungsmittel: A = CDCl₃, B = [D₇]DMF, C = [D₆]DMSO. – c) Lit. ²⁸⁾. – d) Lit. ¹⁹⁾. – e) Lit. ²⁹⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. – Wir danken Herrn Dr. G. Zibold, Fakultät für Physik, Universität Konstanz, für die Durchführung der Leitfähigkeitsuntersuchungen.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Metallblock. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker CP 80 CW, Bruker HX 90. – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Fa. Machery & Nagel, Korngröße 0.05–0.2 mm). – Dünnschichtchromatographie (DC): 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator als Schichtmaterial (Fa. Machery & Nagel, „Polygram Sil G UV₂₅₄“), Fließmittel bei den einzelnen Verbindungen angegeben; Detektion durch Bestrahlung mit UV-Licht (254 nm) bzw. durch Besprühen mit 15proz. Schwefelsäure und Trocknen bei 120°C. – *Lithium-diisopropylamid*: Die Herstellung erfolgte in situ in absol. Tetrahydrofuran aus äquimolaren Mengen Diisopropylamin und *tert*-Butyllithium in Pentan (1.5 M Lösung).

Die elektrische Leitfähigkeit von neun Kristallen von **39** (s. Tab. 1) wurde mit einem Keithley Elektrometer Modell 602 gemessen. Dazu wurden an einem Kristall (Länge etwa 3 mm, Durchmesser 0.025 ± 0.01 mm) zwei Elektroden im Abstand von 1 ± 0.2 mm mit Leitsilber befestigt.

2-[(1,3-Benzoxathiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzoxathiolium-tetrafluorborat (2b): 3.0 ml (30 mmol) 2-Mercaptophenol (**1b**) und 1.28 ml (20.4 mmol) Malodinitril wurden in 60 ml 54proz. HBF_4 -Etherat suspendiert und die Suspension 2 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 200 ml absol. Ether gefällt, der abfiltrierte Feststoff in 200 ml absol. Acetonitril gelöst und erneut mit 500 ml absol. Ether gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig absol. Ether gewaschen und aus Eisessig bzw. Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 6.84 g (92%); Schmp. 230°C (Zers.). – UV (Eisessig): $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm ($\epsilon = 23\,200$); die Substanz ist laut UV-Spektrum identisch mit der in Lit.¹⁰ beschrieben.

2-[1-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]-1,3-benzodithiolium-perchlorat (3a): 5.0 g (35 mmol) 1,2-Benzodithiol (**1a**) und 4.13 g (35 mmol) Methylmalonsäure wurden mit 87.5 ml (940 mmol) POCl_3 5 min zum Sieden erhitzt und anschließend in ein Gemisch aus 350 ml Eisessig und 88 ml Wasser eingetragen. Nach 5 min wurden 18.4 ml (320 mmol) 70proz. Perchlorsäure zugegeben. Das erhaltene Produkt wurde abfiltriert und zur Analyse aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 1.8 g (24%); Schmp. 307°C (Zers.). – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 504$ nm ($\epsilon = 77\,800$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{S}_4$ (430.9) Ber. C 44.59 H 2.57 Cl 8.23 S 29.76

Gef. C 44.67 H 2.65 Cl 8.23 S 29.50

2-[3-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)-1-methyl-1-butenyl]-1,3-benzodithiolium-perchlorat (5a): 3.60 g (12 mmol) 2-Ethyl-1,3-benzodithiolium-perchlorat⁶) in 50 ml absol. Acetonitril wurden mit 2.5 ml (15 mmol) Orthoameisensäure-triethylester versetzt. Die Lösung verfärbte sich bei der Zugabe des Esters nach grün. Nach 30 min bei 90°C wurden beim Abkühlen grüne Nadeln erhalten, welche ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden. Ausb. 0.49 g (17%); Schmp. 290°C (Zers.). – UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 666$ nm ($\epsilon = 63\,040$).

1,3-Benzoxathiol-2-ylidenessigsäure (6): Eine Suspension von 2.52 g (20 mmol) 2-Mercaptophenol (**1b**) und 1.04 g (10 mmol) Malonsäure in 5 ml POCl_3 wurden mit 2 ml 70proz. Perchlorsäure versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wurden 10 ml absol. Acetonitril zugegeben, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit absol. Ether gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.84 g (43%); Schmp. 175°C.

$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$ (194.2) Ber. C 55.66 H 3.11 S 16.51 Gef. C 55.80 H 3.21 S 16.63

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzodithiol (7): Eine Suspension von 6.0 g (14.4 mmol) **2a**⁹) in 1000 ml absol. Acetonitril wurde bei 60°C unter Stickstoff mit 624 mg (16.5 mmol)

Natriumborhydrid versetzt und solange zum Sieden erhitzt, bis die rote Lösung entfärbt war. Bei Raumtemp. wurden 1000 ml Wasser zugegeben, der farblose Niederschlag abfiltriert, in 600 ml Ethanol in der Hitze unter Stickstoff aufgelöst und mit 0.5 g Aktivkohle zum Sieden erhitzt. Aus dem Filtrat wurden farblose Kristalle erhalten, welche sich am Licht sofort rot verfärbten. Ausb. 2.50 g (71%), Schmp. 141 °C. – MS (100 °C, 70 eV): $m/e = 318 (M^+)$, 209, 166.

$C_{15}H_{10}S_4$ (318.5) Ber. C 56.57 H 3.16 S 40.27 Gef. C 56.33 H 3.07 S 40.37

2-[1-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]-1,3-benzodithiol (**8**): Eine Suspension von 4.0 g (9.2 mmol) **3a** in 900 ml absol. Acetonitril wurde bei 60 °C unter Stickstoff mit 350 mg (9.2 mmol) Natriumborhydrid versetzt und solange bei 60 °C gehalten, bis die Lösung entfärbt war. Bei Raumtemp. wurden 900 ml Wasser zugegeben, der farblose Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Die Kristalle verfärbten sich am Licht rot. Ausb. 2.60 g (87%); Schmp. 137 °C. – MS (100 °C, 70 eV): $m/e = 332 (M^+)$, 315, 299, 223, 208, 191

$C_{16}H_{12}S_4$ (332.5) Ber. C 57.79 H 3.64 S 38.57 Gef. C 57.99 H 3.54 S 38.39

2,2'-(1,3-Propandiyliiden)bis[1,3-benzodithiol] (**9**): Zu einer Lösung von 0.50 g (1.1 mmol) **4a**⁹⁾ in 100 ml absol. Dimethylformamid wurden unter Stickstoff portionsweise 19 mg (0.51 mmol) Natriumborhydrid bei Raumtemp. gegeben. Als die Lösung sich von blau nach braun verfärbte, wurde mit 50 ml Wasser versetzt, das Gemisch mit 100 ml Ether extrahiert, die etherische Lösung noch zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Eine weitere Reinigung des Produktes durch Umkristallisation gelang nicht. Ausb. 0.22 g (58%, Rohprodukt); Schmp. 115–120 °C. – MS (100 °C, 70 eV): $m/e = 344 (M^+)$.

$C_{17}H_{12}S_4$ (344.5) Ber. S 37.23 Gef. S 36.95

2,2'-(2,4-Pentandiyliiden)bis[1,3-benzodithiol] (**10**): Eine Suspension von 3.0 g (6.4 mmol) **5a** in 400 ml absol. Acetonitril wurde bei 60 °C unter Stickstoff mit 241 mg (6.4 mmol) Natriumborhydrid versetzt und solange bei 60 °C gehalten, bis die blaugrüne Lösung entfärbt war. Bei Raumtemp. wurden 300 ml Wasser zugegeben, der farblose Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 1.85 g (77%); Schmp. 180–181 °C. – MS (150 °C, 70 eV): $m/e = 372 (M^+)$, 357, 231, 220, 193.

$C_{19}H_{16}S_4$ (372.6) Ber. C 61.25 H 4.33 S 34.42 Gef. C 60.81 H 4.66 S 34.00

2-[(1,3-Benzoxathiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzoxathiol (**12**, 1:1-Diastereomergemisch): Zur Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **2b** in 50 ml absol. Dimethylformamid wurden bei 0 °C 102 mg (2.7 mmol) Natriumborhydrid portionsweise zugegeben. Nach 15 min Reaktionszeit wurde noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 500 ml Wasser eingerührt, mit 200 ml Ether extrahiert, die Etherphase zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Das erhaltene Öl konnte nicht weiter gereinigt werden. ¹H-NMR-Daten s. Tab. 2. Ausb. 40 mg (53%, Rohprodukt); Umkristallisationsversuche in Ethanol führten zu einem Öl, welches mit **13** identisch war (¹H-NMR).

2,2'-Methylenbis[2-ethoxy-1,3-benzoxathiol] (**13**, 1:1-Diastereomergemisch): Zur Lösung von 1.0 g (2.7 mmol) **2b** in 220 ml absol. Ethanol wurden bei Raumtemp. 106 mg (2.8 mmol) Natriumborhydrid portionsweise zugegeben. Nach 2 h wurde auf 50 ml eingengt, mit 150 ml Wasser versetzt und mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wurde mit 100 ml 5proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das erhaltene Öl wurde mit dem Kugelrohrföfen destilliert; Sdp. 140–150 °C/12 Torr. Ausb. 0.53 g (52%). – MS (100 °C, 70 eV): $m/e = 376 (M^+)$, 330, 285.

$C_{15}H_{20}O_4S_2$ (376.5) Ber. C 60.62 H 5.35 S 17.03 Gef. C 59.99 H 5.72 S 16.91

2-[(2,3-Dihydro-3-methylbenzothiazol-2-yliden)methyl]-2,3-dihydro-3-methylbenzothiazol (**14**): Zur Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **2c** in 50 ml absol. Dimethylformamid wurde bei –60 °C eine

Suspension von 45 mg (1.2 mmol) Natriumborhydrid in 20 ml absol. Dimethylformamid gegeben. Nach 5 h wurden 10 ml absol. Aceton hinzugefügt und nach 12 h bei -60°C wurden nochmals 45 mg (1.2 mmol) Natriumborhydrid zugegeben. Nach weiteren 4 d bei -60°C wurde bei Raumtemp. auf ein 1:1-Gemisch aus Petrolether ($50-70^{\circ}\text{C}$)/Essigester (8:2) und Wasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Festprodukt wurde aus absol. Acetonitril und anschließend aus absol. Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.10 g (26%); Schmp. 160°C .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$ (312.5) Ber. C 65.35 H 5.16 N 8.97 S 20.52
Gef. C 64.91 H 5.06 N 8.59 S 20.08

2,2'-Methylenbis[2,3-dihydro-3-methylbenzothiazol] (**15**, 1:1-Diastereomerenmischung): Zu Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **2c** in 100 ml absol. Ethanol wurden bei Raumtemp. 45 mg (1.2 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Nach 2 d wurde noch 2 h zum Sieden erhitzt, anschließend eingeengt und der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen. Die etherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Öl konnte nicht weiter gereinigt werden; $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Tab. 2. Ausb. 105 mg (28%, Rohprodukt). – MS (150°C , 70 eV): $m/e = 314$ (M^+), 150, 109.

N-Methyl-2-(methylthio)anilin (**18**) und *2,3-Dihydro-3-methylbenzothiazol-2-ylidenacetaldehyd* (**19**): 499 mg (1.6 mmol) **14** und 48 mg (12 mmol) Natriumhydrid in 30 ml absol. Dimethylformamid wurden bei 0°C unter Stickstoff mit 0.4 ml (6.4 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 2 h bei 0°C wurde noch 14 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$)/Essigester (4:1) und Wasser extrahiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, eingeengt und das erhaltene Öl mit dem Kugelrohr-Ofen destilliert. Ausb. 122 mg (50%) **18**; Sdp. $75^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr (Lit.²⁸): $70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr; die Substanz ist laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identisch mit der in Lit.²⁸) beschriebenen. Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Umkristallisation aus Cyclohexan und Benzol 180 mg (59%) **19** erhalten. Schmp. 110°C (Lit.¹⁹) 110°C). **19** stimmte mit authentischem Material¹⁹) überein (Misch.-Schmp., $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

N,N-Dimethyl-2-(methylthio)anilin (**21**) und *Pyrrolo[2,1-b]benzothiazol* (**22**): Zu einer Lösung von 1.9 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei -25°C unter Stickstoff 499 mg (1.6 mmol) **14**, gelöst in 10 ml absol. Tetrahydrofuran, getropft. Nach 1 h wurden 0.25 ml (4.0 mmol) Methyljodid zugegeben und auf 0°C erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde nach 10 min mit Chloroform/Wasser (6:4) extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das erhaltene Öl im Kugelrohr-Ofen destilliert. Es wurden 130 mg (49%) **21**, Sdp. $50-60^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, und 138 mg (50%) **22**, Sdp. $70-75^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr, erhalten. **21** stimmte mit nach Lit.²⁹) hergestelltem **21** überein (IR, $^1\text{H-NMR}$).

22 kristallisierte zu einer farblosen Verbindung; Schmp. 54°C . – MS (25°C , 70 eV): $m/e = 173$ (M^+).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NS}$ (173.2) Ber. C 69.33 H 4.07 N 8.09 S 18.51
Gef. C 69.45 H 4.09 N 8.14 S 18.65

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-2-deuterio-1,3-benzodithiol (**25**): Zu einer Lösung von 1.9 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei -65°C unter Stickstoff 0.50 g (1.6 mmol) **7**, gelöst in 10 ml absol. Tetrahydrofuran, gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich rot. Nach 30 min wurden 0.2 ml (5.0 mmol) Methan-[D]ol hinzugefügt und dadurch ein sofortiges Verschwinden der Farbe beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform/Wasser (6:4) extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das erhaltene Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (80%); Schmp. 141°C (keine Schmp.-Depression mit **7**).

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-2-methyl-1,3-benzodithiol (26): Zu einer Lösung von 1.7 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei -65°C unter Stickstoff 500 mg (1.6 mmol) **7**, gelöst in 10 ml Tetrahydrofuran, gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich rot. Nach 1 h wurden 0.14 ml (1.8 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester (oder die äquivalente Menge Methyljodid) hinzugefügt. Es wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt, das Reaktionsgemisch in Chloroform eingerührt, mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung und mit Wasser mehrmals gewaschen, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Festprodukt wurde in Methanol in der Hitze gelöst, mit Aktivkohle abfiltriert und im Eisschrank kristallisiert. Ausb. 0.45 g (85%), Schmp. 87°C . – MS (100°C , 70 eV): $m/e = 332 (\text{M}^+)$, 300, 191, 180, 166.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{S}_4$ (332.5) Ber. C 57.79 H 3.64 S 38.57 Gef. C 57.95 H 3.73 S 38.64

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]-2-deuterio-1,3-benzodithiol (27): Wie für **25** beschrieben, wurden aus 0.50 g (1.5 mmol) **8**, 2.5 mmol Lithium-diisopropylamid und 0.2 ml (5.0 mmol) Methan-[D]ol 0.42 g (84%) **27** als farblose Kristalle vom Schmp. 137°C (keine Schmp.-Depression mit **8**) erhalten.

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]-2-methyl-1,3-benzodithiol (28): Wie für **26** beschrieben, wurden aus 2.5 mmol Lithium-diisopropylamid, 0.50 g (1.5 mmol) **8** und 0.31 ml (5.0 mmol) Methyljodid (oder 0.14 ml (1.8 mmol) Fluorsulfonsäure-methylester) 488 mg (94%) **28** erhalten. Schmp. 149°C (aus Ethanol/Acetonitril = 1:1). – MS (200°C , 70 eV): $m/e = 346 (\text{M}^+)$, 331, 205, 194.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{S}_4$ (346.6) Ber. C 58.92 H 4.07 S 37.01 Gef. C 58.08 H 4.27 S 37.57

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]- α -ethyl-1,3-benzodithiol-2-methanol (29): Zu einer Lösung von 1.65 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei -60°C unter Stickstoff 0.50 g (1.5 mmol) **8**, gelöst in 10 ml absol. Tetrahydrofuran, gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich rot. Nach 1.5 h bei -30°C wurden 0.12 ml (1.65 mmol) Propanal hinzugefügt, dadurch entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Es wurde innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmt, anschließend in 100 ml Wasser eingerührt, zweimal mit je 100 ml Petroläther ($40-60^{\circ}\text{C}$) extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und das Produkt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petroläther ($40-60^{\circ}\text{C}$)/Pyridin = 4:1) gereinigt. Ausb. 0.24 g (41%), farbloses Öl. Das Produkt hielt hartnäckig Pyridin fest; s. Verb. **34**.

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{OS}_4 \cdot 0.75$ Pyridin (450.4) Ber. C 60.73 H 4.87 N 2.32 S 28.51
Gef. C 60.59 H 5.23 N 2.49 S 29.18

2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]- α -phenyl-1,3-benzodithiol-2-methanol (30): Wie für **29** beschrieben, wurden 1.65 mmol Lithium-diisopropylamid, 0.50 g (1.5 mmol) **8** und 0.15 ml (1.5 mmol) Benzaldehyd umgesetzt. Zur Entfernung von überschüssigem Benzaldehyd wurde nach der Extraktion die organische Phase mit 5proz. NaHSO_3 -Lösung behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde aus Cyclohexan oder Ethanol mit Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 407 mg (62%); Schmp. $122-123^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{OS}_4$ (438.7) Ber. C 62.98 H 4.13 S 29.24 Gef. C 62.96 H 4.22 S 29.41

2-[1-[2-(tert-Butylthio)phenylthiomethyl]ethyliden]-1,3-benzodithiol (31): Zu einer Lösung von 0.30 g (0.30 mmol) **8** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei -65°C unter Stickstoff 1 mmol *tert*-Butyllithium (1.5 M Lösung in Pentan) gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dunkelrot. Nach 1 h wurde 0.1 ml (2.5 mmol) Methanol zugegeben. Die Lösung entfärbte sich sofort. Das Reaktionsgemisch wurde bei 0°C mit Chloroform/Wasser (6:4) extrahiert, die organische

Phase mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Festprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 180 mg (51%); Schmp. 135–136°C.

$C_{20}H_{22}S_4$ (390.6) Ber. C 61.49 H 5.91 S 32.78 Gef. C 60.73 H 5.67 S 33.37

Analogue wurde mit Methan-[D]ol die deuterierte Verbindung **32** erhalten. 1H -NMR-Daten s. Tab. 2.

2-Methylen-1,3-benzodithiol (33): Zur Lösung von 1.2 g (4.5 mmol) 2-Methyl-1,3-benzodithiolium-perchlorat in 25 ml absol. Acetonitril wurde bei Raumtemp. unter Stickstoff eine Lösung von 6 ml (45 mmol) Ethyldiisopropylamin (Hünig-Base) in 10 ml absol. Acetonitril getropft. Nach 15 min wurden 25 ml absol. Ether und anschließend 50 ml 50proz. Natronlauge zugegeben. Die organische Phase wurde mit Kaliumcarbonat behandelt, eingeengt und das erhaltene Öl mit dem Kugelrohrföfen rasch destilliert. Sdp. 150–170°C/0.1 Torr; Ausb. 210 mg (28%). – MS (75°C, 70 eV): m/e = 166 (M^+), 134, 121.

$C_8H_6S_2$ (166.3) Ber. C 57.59 H 3.64 S 38.57 Gef. C 57.60 H 3.72 S 38.60

Aus dem Destillationsrückstand wurden durch Umkristallisation aus Methanol 0.30 g (40%) **26** erhalten; Schmp. 86°C. **33** wurde durch Erhitzen auf 150°C quantitativ in **26** übergeführt.

5'-Ethyl-3'-methylspiro[1,3-benzodithiol-2,2'-tetrahydrofuran-4',2''-[1,3]benzodithiol] (34): Erwärmen des Pyridin-Adduktes **29** auf 70–80°C/0.1 Torr lieferte nach 12 h quantitativ **34**. Schmp. 134–135°C (aus Acetonitril).

$C_{19}H_{18}OS_4$ (390.6) Ber. C 58.42 H 4.65 S 32.83 Gef. C 58.21 H 4.72 S 32.64

Unter den gleichen Bedingungen wurde **30** teilweise in die Spiroverbindung **35** übergeführt. 1H -NMR-Daten s. Tab. 2.

Umsetzung von 2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzodithiolium-perchlorat (2a) mit Lithium-[2,2'-(2,5-cyclohexadien-1,4-diyliiden)bis[propandinitril]-Anion] (LiTCNQ) zum 1:1-Addukt [2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzodithiolium]-[2,2'-(2,5-cyclohexadien-1,4-diyliiden)bis[propandinitril]-Anion] (36): Zur siedend heißen, filtrierten Lösung von 253 mg (1.2 mmol) LiTCNQ in 600 ml absol. Acetonitril wurde eine siedend heiße Lösung von 0.50 g (1.2 mmol) **2a** gegeben. Der nach dem Erkalten ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit absol. Acetonitril und dann mit absol. Ether gut gewaschen. Das Produkt war ohne weitere Reinigung analysenrein. Ausb. 460 mg (73%); Schmp. 252–255°C, dunkle Nadeln. – UV (Acetonitril): λ_{max} (TCNQ $^{\ominus}$) = 843 (ϵ = 42600), 760, 743, 679, 420 nm (ϵ = 23300); λ_{max} (Kation) = 500 nm (ϵ = 92600).

$C_{15}H_9S_4 \cdot C_{12}H_4N_4$ (521.7) Ber. C 62.16 H 2.15 N 10.74 S 24.59
Gef. C 62.10 H 2.43 N 10.89 S 24.36

Umsetzung von 3a mit LiTCNQ zum 1:1-Addukt 37: Zur siedend heißen Lösung von 0.42 g (0.97 mmol) **3a** in 100 ml absol. Acetonitril und 130 ml absol. Ethanol wurde eine siedend heiße, filtrierte Lösung von 420 mg (1.9 mmol) LiTCNQ in 200 ml absol. Acetonitril und 15 ml absol. Ethanol gegeben. Nach kurzem Stehenlassen wurden dunkle Nadeln erhalten, welche abfiltriert und mit absol. Acetonitril und absol. Ether gewaschen wurden. Das Produkt war ohne weitere Reinigung analysenrein. Ausb. 270 mg (51%); Schmp. 221–222°C. – UV (Acetonitril): λ_{max} (TCNQ $^{\ominus}$) = 843 (ϵ = 38500), 762, 744, 680, 665, 420 nm (ϵ = 21500); λ_{max} (Kation) = 504 nm (ϵ = 74500).

$C_{16}H_{11}S_4 \cdot C_{12}H_4N_4$ (535.7) Ber. C 62.78 H 2.82 N 10.46 S 23.94
Gef. C 62.62 H 2.83 N 10.31 S 23.95

1:2-Addukt [2-[(1,3-Benzodithiol-2-yliden)methyl]-1,3-benzodithiolium]-[2,2'-(2,5-cyclohexadien-1,4-diyliiden)bis[propandinitril]-Anion]-2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliiden)bis[propandi-

nitri] (1/1) (38): a) aus 7 und 2,2'-(2,5-Cyclohexadien-1,4-diyliden)bis[propandinitri] (TCNQ): Zu einer siedend heißen Lösung von 320 mg (1.56 mmol) TCNQ in 30 ml absol. Acetonitril wurde eine siedend heiße Lösung von 250 mg (0.78 mmol) **7** langsam getropft. Nach kurzer Zeit fielen feine, dunkle Nadeln aus. Es wurde abfiltriert und mit absol. Acetonitril und absol. Ether gewaschen. Das Produkt war ohne weitere Reinigung analysenrein. Ausb. 0.29 g (52%), kein Schmp. bis 310°C. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (TCNQ) = 844 (ϵ = 35 300), 762, 744, 680, 394 nm (ϵ = 68 800); λ_{\max} (Kation) = 500 nm (ϵ = 74 700).

$C_{15}H_9S_4 \cdot 2C_{12}H_4N_4$ (725.9) Ber. C 64.53 H 2.36 N 15.44 Gef. C 64.37 H 2.51 N 15.82

b) aus 36 und TCNQ: Zur siedend heißen Lösung von 470 mg (0.9 mmol) **36** in 250 ml absol. Acetonitril wurde eine siedend heiße Lösung von 258 mg (1.4 mmol) TCNQ in 125 ml absol. Acetonitril gegeben. Es fielen sofort dunkle Nadeln aus. Es wurde abfiltriert, mit absol. Acetonitril und absol. Ether gewaschen. **38** war analysenrein; physikalische Daten s. o.; Ausb. 0.26 g (40%).

1:2-Addukt 39: a) aus 8 und TCNQ: Wie für **38** beschrieben, wurden aus 230 mg (0.7 mmol) **8** und 290 mg (1.4 mmol) TCNQ 0.21 g (41%) **39** als dunkle Nadeln erhalten; kein Schmp. bis 310°C. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (TCNQ) = 842 (ϵ = 42 300), 762, 744, 680, 393 nm (ϵ = 80 500); λ_{\max} (Kation) = 504 nm (ϵ = 77 800).

$C_{16}H_{11}S_4 \cdot 2C_{12}H_4N_4$ (739.9) Ber. C 64.93 H 2.59 N 15.15 S 17.33
Gef. C 64.80 H 2.62 N 15.26 S 17.40

b) aus 37 und TCNQ: Wie für **38** beschrieben, wurden aus 500 mg (0.9 mmol) **37** und 385 mg (1.4 mmol) TCNQ 255 mg (49%) **39** als dunkle Nadeln erhalten; physikalische Daten s. o.

2,2'-Bis[(1,3-benzodithiol-2-yliden)methyl]-2,2'-bi-1,3-benzodithiol (40) aus 7: Zu einer Lösung von 1.7 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei –65°C unter Stickstoff eine Lösung von 0.50 g (1.6 mmol) **7** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich rot. Nach 1 h wurde eine Lösung von 389 mg (3.6 mmol) *p*-Benzochinon in 10 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionslösung wurde sofort dunkel und schied einen Niederschlag ab. Nach 30 min wurde auf 0°C erwärmt, das Festprodukt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid oder Benzol umkristallisiert. Ausb. 244 mg (48%); Schmp. 223°C, farblose Kristalle. – MS (455°C, 70 eV): m/e = 634 (M^+), 494, 317 ($\frac{1}{2} M^+$), 316.

$C_{30}H_{18}S_8$ (635.0) Ber. C 56.75 H 2.86 Gef. C 56.69 H 2.88

40 wurde auch mit anderen Chinonen (Durochinon, 1,4-Naphthochinon) und 9-Fluorenol als Elektronenakzeptor erhalten.

2,2'-[1,2-Bis(1,3-benzodithiol-2-yliden)ethylen]bis[1,3-benzodithiolium-perchlorat] (41): Eine Mischung von 0.14 g (0.2 mmol) **40**, 0.4 ml (6.6 mmol) 70proz. Perchlorsäure und 250 ml Eisessig wurde 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die grün metallisch glänzenden Nadeln abfiltriert und mit Eisessig und absol. Ether gewaschen. **41** war analysenrein. Ausb. 15 mg (8%); Schmp. 270°C (explosive Zers.). – UV (Acetonitril): λ_{\max} = 490 (ϵ = 21 000), 332 nm.

$[C_{30}H_{16}S_8]2ClO_4 \cdot HClO_4$ (932.3) Ber. C 38.65 H 1.84 Cl 11.41 S 27.51
Gef. C 38.80 H 1.73 Cl 11.07 S 27.98

Aus dem Filtrat wurden durch Einengen auf 100 ml und Zusatz von absol. Ether 80 mg (49%) **2a** als Perchlorat erhalten. **2a** stimmte mit authentischem Material überein (UV-, IR-Spektrum).

2-[1-(1,3-Benzodithiol-2-yliden)ethyl]-2-methoxy-1,3-benzodithiol (42): Zu einer Lösung von 3.3 mmol Lithium-diisopropylamid in 20 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei –65°C unter Stickstoff eine Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) **8** in 20 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich rot. Nach 1 h wurde eine Lösung von 389 mg (3.6 mmol) *p*-Benzochinon in 10 ml absol. Tetrahydrofuran zugegeben. Nach 1 h wurde auf 0°C erwärmt, der ausge-

fallene violette Feststoff (772 mg) abfiltriert und mit 15 ml Methanol verrührt. Der beim Einengen auf 5 ml ausfallende Feststoff wurde abfiltriert und aus absol. Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 0.42 g (39%); Schmp. 146–147°C. – MS (125°C, 70 eV): $m/e = 362 (M^+)$, 347, 331.

$C_{17}H_{14}OS_4$ (362.6) Ber. C 56.32 H 3.89 S 35.38 Gef. C 56.18 H 3.87 S 35.29

- 1) 13. Mittel.: R. R. Schmidt, Lectures in Heterocyclic Chemistry, Vol. IV, S. 97 (1978); Supplement to J. Heterocycl. Chem. **15** (1978); 12. Mittel.: R. R. Schmidt und G. Berger, Chem. Ber. **109**, 2936 (1976)
- 2) R. R. Schmidt, Angew. Chem. **87**, 603 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 581 (1975).
- 3) R. R. Schmidt und U. Burkert, Tetrahedron Lett. **1973**, 4355; R. R. Schmidt, U. Burkert und R. Prewo, ebenda **1975**, 3477.
- 4) I. Degani und R. Fochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 1886.
- 5) S. Ncube, A. Pelter und K. Smith, Tetrahedron Lett. **1978**, 2345, und dort zit. Lit.
- 6) H. Hensen, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1976; Dissertation, Univ. Konstanz 1980.
- 7) V. Koch, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1977; Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- 8) L. Barlin und O. Riester, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 5/1 d, S. 227, Thieme, Stuttgart 1972; G. E. Ficken, in The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 2 and 4, Hrsg. K. Venkataraman, Academic Press, New York 1971; F. M. Hamer, in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 18, The Cyanine Dyes and Related Compounds, Hrsg. A. Weissberger, Interscience, New York 1964; und dort zit. Lit.
- 9) **2a**, **4a** (Perchloratsalze): L. Soder und R. Wizinger, Helv. Chim. Acta **42**, 1733 (1959); R. Wizinger und D. Dürr, ebenda **46**, 2167 (1963).
- 10) **2b** (Perchloratsalz): R. Wizinger und D. Dürr, Helv. Chim. Acta **46**, 2167 (1963); L. Costa, I. Degani, R. Fochi und P. Tundo, J. Heterocycl. Chem. **11**, 943 (1974).
- 11) **2c** (Monomethylsulfat und Iodid): M. Koral, A. Leifer, D. Bonis, M. Collins, P. Dougherty, A. J. Fusco und J. E. LuValle, J. Chem. Eng. Data **10**, 67 (1965).
- 12) I. Degani und R. Fochi, Synthesis **1976**, 757.
- 13) C. Jutz, A. F. Kirschner und R. M. Wagner, Chem. Ber. **110**, 1259 (1977).
- 14) N. V. Paulish, V. A. Ketlinskii und A. V. El'tsov, J. Org. Chem. USSR **13**, 2084 (1977); Zh. Org. Khim. **13**, 2233 (1977) [Chem. Abstr. **88**, 38 937 r (1978)].
- 15) F. Degani und R. Fochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1976**, 323; E. J. Corey und D. L. Boger, Tetrahedron Lett. **1978**, 5.
- 16) R. R. Schmidt und M. Dimmler, Chem. Ber. **108**, 6 (1975), und dort zit. Lit.
- 17) J. Metzger, H. Larivé und E. Vincent, J. Chim. Phys. **60**, 944 (1963); J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilauler, R. Baralle und C. Gaurat, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 2879.
- 18) Ebenso führte die Basenbehandlung von **12** bislang nicht zum Nachweis des entsprechenden Cyaninfarbstoff-Anions⁶⁾.
- 19) R. R. Schmidt, Dissertation, Univ. Stuttgart 1962.
- 20) J. R. Owen, Tetrahedron Lett. **1969**, 2709, und dort zit. Lit.
- 21) A. F. Garito und A. J. Heeger, Acc. Chem. Res. **7**, 232 (1974); J. B. Torrance, ebenda **12**, 79 (1979), und dort zit. Lit.
- 22) Die Verbindungen **36**–**39** wurden direkt rein erhalten, Umkristallisationsversuche führen häufig zu Umwandlungen; s. dazu A. Lombardo und T. R. Fico, J. Org. Chem. **44**, 209 (1979).
- 23) L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson und W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 3374 (1962).
- 24) L. R. Melby, Can. J. Chem. **43**, 1448 (1965); W. J. Siemons, P. E. Bierstedt und R. G. Kepler, J. Chem. Phys. **39**, 3523 (1963).
- 25) J. B. Torrance, B. A. Scott und F. B. Kaufman, Solid State Commun. **17**, 1369 (1975).
- 26) O. H. LeBlanc, J. Chem. Phys. **42**, 4307 (1965).
- 27) H. Meier, Organic Semiconductors, Monographs in Modern Chemistry, Verlag Chemie 1972.
- 28) P. Ainpour und N. E. Heimer, J. Org. Chem. **43**, 2061 (1978).
- 29) A. Zweig und J. E. Lehnsen, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2647 (1965).

[302/80]