

Polycarbonylverbindungen, XXXIII¹⁾

Ein neuer schwefelhaltiger „Pseudooxokohlenstoff“ der C₄-Reihe mit Cyanimin-Funktion

Thomas Kämpchen, Gunther Seitz* und Rudianto Sutrisno

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 27. Februar 1981

Durch nucleophile Austauschreaktion mit Cyanamid/Triethylamin an 1,2-Dithioquadratsäure-bis(dimethylamid) (6) entstehen das Cyaniminderivat 8 und die Thioquadraine 9 und 10. Aus der Sulphydrolyse von 8 resultiert ein neuer schwefelhaltiger, delokalisierte „Pseudooxokohlenstoff“ 22, dessen Alkylierung mit Methyljodid zu 26, überraschenderweise via intermolekularen Schwefeltransfer aber auch zum Tetrathioquadratsäureester 27 führt. Spektroskopische Daten, insbesondere ¹³C-NMR-Daten, werden mitgeteilt.

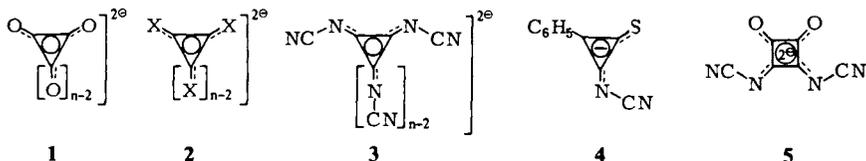
Polycarbonyls, XXXIII¹⁾

A Novel Sulfur Containing „Pseudooxocarbon“ of the C₄ Series with Cyanimine Function

Nucleophilic replacement reaction of cyanamide/triethylamine at 1,2-dithiosquaric bis(dimethylamide) (6) leads to the corresponding cyanimine derivative 8 and the thiosquaraines 9 and 10. Sulphydrolysis of 8 yields the novel sulfur containing delocalized “pseudooxocarbon” 22. Alkylation with methyl iodide gives 26 and, surprisingly, via intermolecular sulfur transfer dimethyl tetrathiosquarate (27). Spectroscopic data, especially those from ¹³C NMR spectra, are reported.

Als Pseudooxokohlenstoffe bezeichnet man eine neue Klasse nichtbenzoider, aromatischer Dianionen, die sich von den Oxokohlenstoffen dadurch herleiten, daß die Sauerstoffe partiell oder ganz durch Substituenten X ersetzt sind²⁾. Analog den Oxokohlenstoffen mit der allgemeinen Formel C_nO_n²⁻ (1) lassen sich die Pseudooxokohlenstoffe durch die Formel C_nX_n²⁻ (2) charakterisieren, wobei X z. B. S, Se, N-R, P-R oder die Dicyanmethylen-Funktion sein kann. Je nach Zahl der Ringglieder n spricht man von C₃-, C₄- oder C₅-Pseudooxokohlenstoffen.

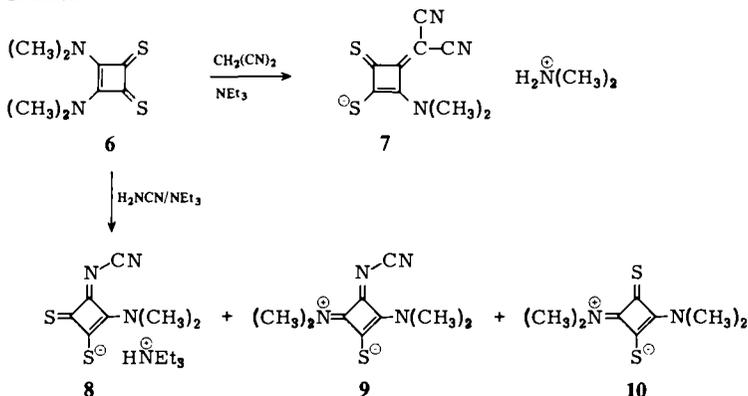
Während Pseudooxokohlenstoffe mit Schwefel- und Dicyanmethylen-Funktionen³⁻⁷⁾ recht gut untersucht sind, blieben Vertreter mit der Cyanimin-Funktion der allgemeinen Formel 3 bisher unbekannt, lediglich gemischt substituierte Verbindungen der C₃- bzw. C₄-Reihe wie 4¹⁾ und 5⁸⁾ konnten dargestellt werden.



Chem. Ber. 114(1981)

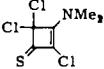
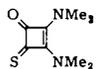
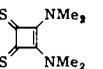
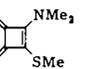
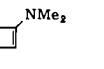
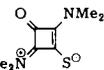
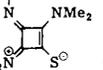
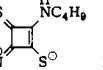
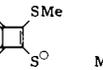
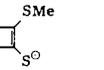
Wir berichten hier über die Synthese, chemische Eigenschaften und spektroskopische Daten eines neuen gemischt substituierten Cyaniminokohlenstoffs der C₄-Reihe.

Als vielversprechendes Edukt wählten wir 1,2-Dithioquadratsäure-bis(dimethylamid) (**6**), das nucleophilen Austauschreaktionen nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus leicht zugänglich ist⁵⁾ und demzufolge auch mit dem Anion des Cyanamids glatt reagieren sollte. Im Gegensatz zur Reaktion mit Malononitril/Triethylamin, die ein einheitliches Reaktionsprodukt **7**⁷⁾ liefert, lassen sich aus der Umsetzung mit Cyanamid/Triethylamin säulenchromatographisch drei kristallisierte Verbindungen isolieren, denen nach analytischen und spektroskopischen Daten die Konstitutionen **8**, **9** und **10** zukommen.



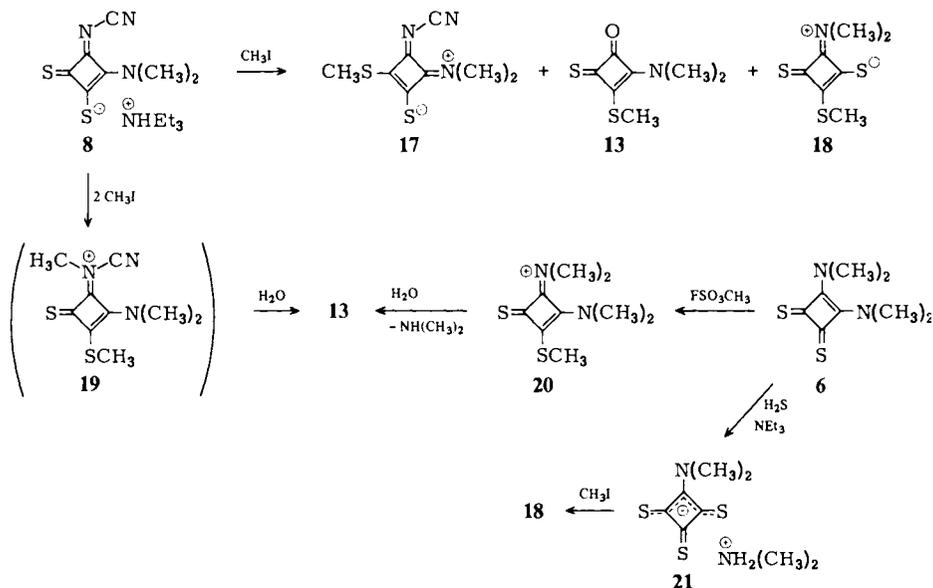
Als Hauptprodukt fällt **8** in etwa 50proz. Ausbeute als Triethylammoniumsalz an. Daneben lassen sich zwei Neutralverbindungen **9** und **10** gewinnen, die laut ¹³C-NMR-Daten Quadrain-Struktur⁹⁾ besitzen. Diese Zuordnung fußt auf dem Befund, daß Thiocarbonyl-C-Atome, die Teil eines Thiovinamidensystems sind, wie z. B. in **11**–**14** (s. Tab. 1), im ¹³C-NMR-Spektrum in der Regel oberhalb $\delta = 200$ registriert werden, während CS-Kohlenstoffatome in Quadrainstrukturen bei höherer Feldstärke zur Resonanz kommen und zwar je nach Nachbargruppeneffekten zwischen $\delta = 180$ und 195. Dies läßt sich an den Beispielen **15**–**18** belegen (Tab. 1).

Tab. 1. ¹³C-Chemische Verschiebungen δ von Thiofunktionen in den Thioquadratsäureamiden **6**, **11**–**14** und Thioquadrainen **9**, **15**–**18** relativ zu TMS (Meßfrequenz 25.2 MHz, Lösungsmittel CDCl₃)

 11 , $\delta = 201,6$	 12 , 203,0	 6 , 206,0	 13 , 215,8	 14 , 219,4
 15 , 178,8	 9 , 181,2	 16 , 184,8	 17 , 191,9	 18 , 194,6

Die Bildung der Quadraine **9** und **10** aus **6** überrascht nicht, da 1,2-Dithioquadrärsäurebisamide beim Behandeln mit H-aciden Nucleophilen erfahrungsgemäß leicht in die entsprechenden Quadraine umgelagert werden¹⁰.

8 läßt sich durch Methylierung mit Methyljodid am Schwefel des Thiovinamidsystems zu **17** charakterisieren. Ein CS-Signal im ¹³C-NMR-Spektrum bei $\delta = 191.9$ bestätigt dessen Quadrain-Struktur. Daneben fallen zwei weitere Verbindungen **13** und **18** an, deren Konstitution spektroskopisch und auf chemischem Wege abgesichert wurden. **13** entsteht sehr wahrscheinlich durch Hydrolyse des nicht isolierten Kations **19**, Reaktionsprodukt zweifacher Methylierung von **8**. Es läßt sich auch aus **6** durch Methylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester zu **20** und anschließende Hydrolyse¹¹ gewinnen.

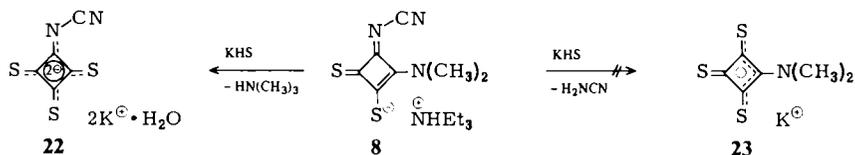


18 besitzt überraschenderweise drei Schwefelatome und muß zwangsläufig via intermolekularen Schwefeltransfer¹⁰ und anschließende Methylierung entstanden sein. Die gleiche Verbindung erhält man auch aus **6** durch Sulphydrolyse zu **21**¹² und nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid.

Sulphydrolyse von **8**, Synthese eines neuen Pseudooxokohlenstoff-Dianions **22**

Bei der Sulphydrolyse von **8** läßt sich nicht a priori voraussagen, ob im Verlauf der Additions-Eliminierungsreaktion Cyanamid oder Dimethylamin nucleophil verdrängt wird. In beiden Fällen ist ein Anion mit drei vicinalen Schwefelatomen zu erwarten, entweder **22** oder **23**.

Als Reaktionsprodukt erhält man ein orangefarbenes Kaliumsalz, das mit einem Molekül Wasser kristallisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man im Bereich um $\delta = 3.5$ kein Signal, so daß offensichtlich Dimethylamin nucleophil verdrängt wurde.



Das IR-Spektrum (KBr) zeigt bei 2172 cm^{-1} eine intensive Nitrilbande, wie man sie für **22** erwartet (s. Abb. 1).

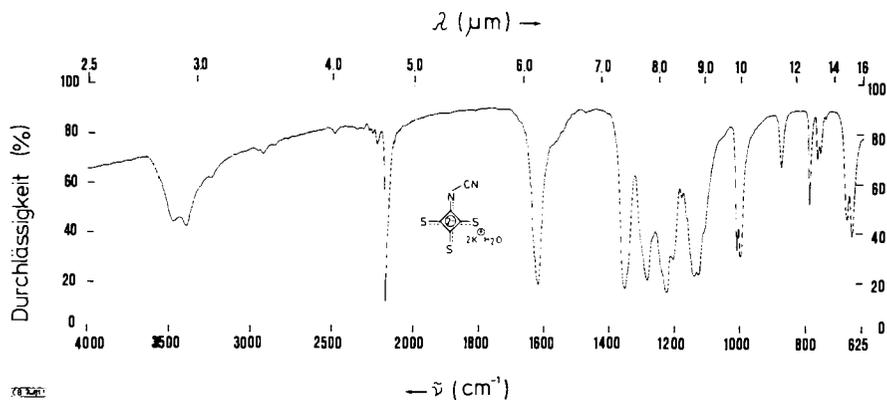
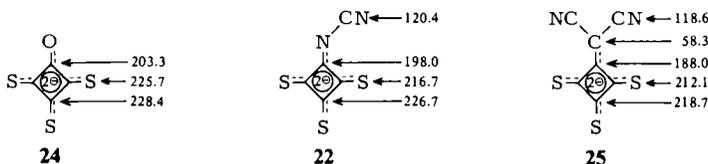


Abb. 1. IR-Spektrum (KBr-Preßling) von **22**

Neben den OH-Valenzschwingungen bei 3400 und 3480 cm^{-1} ist zudem eine intensive $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1618 cm^{-1} typisch für **22** ebenso wie die zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} registrierten intensiven Banden, die $\text{C}=\text{C}=\text{S}$ -Valenzschwingungen zugeordnet werden können⁵⁾. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **22** findet man auf Grund der innerhalb der NMR-Zeitskala offenbar schnellen Inversion (oder Rotation?) der Cyaniminfunktion nur vier Signale, die, wie im Formelbild gekennzeichnet, zugeordnet werden können. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von **22** mit denen der Pseudooxokohlenstoffe **24**⁵⁾ und **25**⁷⁾ verdeutlicht, wie sehr das delokalisierte Elektronensystem in allen drei Dianionen gestört wird, wenn man *eine* Schwefelfunktion im symmetrischen Tetrathioquadratat³⁾ ($\delta_{\text{C}=\text{S}} = 229.1$) durch Sauerstoff, die Cyanimin- oder die Dicyanmethyl-Funktion ersetzt.



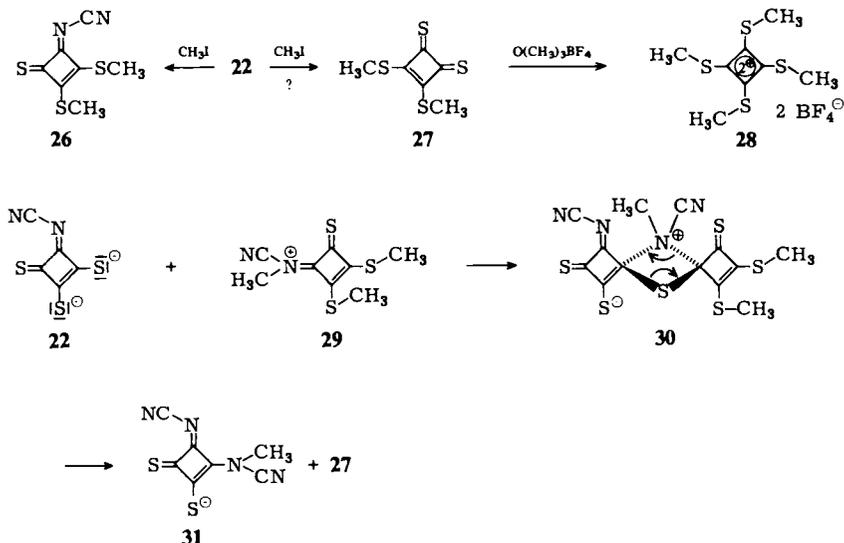
Seine orangefelbe Farbe verdankt **22** einem längstwelligsten Maximum bei 418 nm ($\lg \epsilon = 4.6$) im Elektronenspektrum, das in Wasser als Lösungsmittel registriert wurde.

Alkylierung von **22** mit Methyljodid, ein neuer Weg zu Tetrathioquadratsäure-dimethylester (**27**)

Einen unerwarteten Verlauf nimmt die Alkylierung des Dianions **22** mit Methyljodid. In der tiefroten Reaktionslösung lassen sich dünnschichtchromatographisch u. a. zwei rote Verbindungen nachweisen, die säulenchromatographisch (Kieselgel) abtrennbar sind. Nach analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich bei der Verbindung mit dem kleineren R_F -Wert um das erwartete Alkylierungsprodukt der Konstitution **26**.

Das zweite Reaktionsprodukt mit dem größeren R_F -Wert erweist sich überraschenderweise als der lange gesuchte¹⁰⁾ Tetrathioquadratsäure-dimethylester (**27**), der als Monomeres nur in verdünnter Lösung eine gewisse Lebensdauer besitzt, beim Einengen der Lösung jedoch langsam oligomerisiert. Dies ist deutlich an der verblassenden roten Farbe der Lösung des Monomeren und der zunehmenden Bildung eines blaßgelben Niederschlages eines Oligomeren erkennbar, das wegen seiner verhältnismäßig großen Molmasse in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel extrem schwer löslich ist. Bei schnellem Arbeiten gelingt es, ein ¹H-NMR-Spektrum von monomerem **27** in CDCl₃ zu registrieren. Es zeigt erwartungsgemäß nur ein Singulett bei $\delta = 3.07$. Die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums von **27** gelang bisher nicht. Im Massenspektrum des Oligomeren findet man Peaks bei $m/e = 206 (M^+ \text{ von } \mathbf{27})$, $412 (2 \times M^+)$ und $618 (3 \times M^+)$, wodurch zusammen mit einer für **27** korrekten Elementaranalyse die Bildung von **27** aus **22** hinreichend belegt ist. Wie das geschieht, bleibt offen. Denkbar ist jedoch ein intermolekularer Schwefeltransfer¹⁰⁾ z. B. zwischen **29** – einem möglichen Alkylierungsprodukt von **22** – und **22** via **30**. Dabei sollte neben **27** auch **31** gebildet werden, wofür bisher aber keine Hinweise gefunden wurden.

Fügt man der roten Lösung von **27** in Dichlormethan überschüssiges, in Nitromethan gelöstes Meerwein-Salz (Trimethyloxonium-tetrafluoroborat) hinzu, so erhält man



nach Einengen der Lösung und Zugabe von wenig Ether ein äußerst feuchtigkeitsempfindliches, nicht sehr beständiges blaßgelbes Pulver. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um das interessante Tetrakis(methylthio)cyclobutadienylium-bis(tetrafluoroborat) (**28**), das Hückel-Aromatizität besitzt. Wesentlicher Hinweis hierfür – allerdings auch der einzige – ist das in Trideuterionitromethan registrierte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das auf Grund der hohen Symmetrie von **28** nur ein Signal für die SCH_3 -Protonen aufweist; im Vergleich zu dem Singulett von **27** wird das von **28** um fast 0.5 ppm nach tiefem Feld verschoben bei $\delta = 3.53$ registriert, wie man es für ein Dikation erwartet. Wegen der geringen Stabilität konnte **28** jedoch nicht weiter charakterisiert werden¹⁴⁾.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir vielfach für die finanzielle Unterstützung, der Farbwerke *Hoechst Aktiengesellschaft* und der *Bayer Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden. Den *Chemischen Werken Hüls AG* verdanken wir die eingesetzte Quadratsäure.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben zu verwendeten Geräten, Solventien usw. vgl. Lit.¹⁰⁾.

Umsetzung von 6 mit Cyanamid/Triethylamin: Zu einer Suspension von 800 mg (4.0 mmol) **6** und 170 mg (4.0 mmol) Cyanamid in 25 ml getrocknetem Dichlormethan tropft man langsam die Lösung von 400 mg (4.0 mmol) Triethylamin in 5 ml Dichlormethan. Nach etwa 20 min löst sich das suspendierte Dithioamid auf, und die Lösung nimmt eine rotgelbe Farbe an. Man rührt weitere 4 h, engt anschließend das Lösungsmittel im Rotavapor ein, löst den Rückstand in wenig Dichlormethan und chromatographiert an 60 g Kieselgel (20-cm-Säule, \varnothing 4 cm) mit Dichlormethan als Fließmittel. Man eluiert drei Substanzen:

1) *Triethylammonium-3-(cyanimino)-2-(dimethylamino)-4-thioxo-1-cyclobuten-1-thiolat (8):* Ausb. 600 mg (50%), Schmp. 156 °C (*n*-Propanol), gelbe Kristalle. – IR (KBr): 2984, 2936, 2158, 1704, 1576, 1340, 1242, 1202, 1008 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 9.20$ (breit, 1H, NH), 3.70 (s, 3H, NCH_3), 3.37 (s, 3H, NCH_3), 3.30 (mc, 6H, CH_2CH_3), 1.37 (mc, 9H, CH_2CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 211.8$ (C=S), 203.6 (C=N-), 180.5 (C-S), 176.8 (C=N), 117.9 (C \equiv N), 46.8 (NCH_2CH_3), 40.2 (NCH_3), 39.0 (NCH_3), 9.0 (NCH_2CH_3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$ (298.5) Ber. C 52.31 H 7.43 N 18.77 Gef. C 52.71 H 7.21 N 18.38

2) *3-(Cyanimino)-2,4-bis(dimethylamino)cyclobutenylium-1-thiolat (9):* Ausb. 180 mg (21%), Schmp. 208 °C (Essigester), gelbe Kristalle. – MS (70 eV): $m/e = 208$ (100%, M^+). – IR (KBr): 2936, 2158, 1749, 1592, 1556, 1348, 1194, 750 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 250$ (4.25), 348 (4.29), 403 nm (4.77). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.81$ (s, 6H, NCH_3), 3.48 (s, 6H, NCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 181.2$ (C-S), 172.8 (CN(CH_3)₂), 159.6 (C=N), 116.5 (C \equiv N), 42.4 (NCH_3), 39.5 (NCH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ (208.3) Ber. C 51.90 H 5.81 N 26.90 Gef. C 51.89 H 5.80 N 26.69

3) *2,4-Bis(dimethylamino)-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (10):* Ausb. 20 mg (2.5%); analytische und spektroskopische Daten übereinstimmend mit denen einer authentischen Probe¹³⁾.

Umsetzung von 8 mit Methyljodid: Die Lösung von 600 mg (2.0 mmol) **8** in 15 ml getrocknetem Dichlormethan wird mit 280 mg (2.0 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel

tel abgezogen, die erhaltenen Kristalle werden in wenig Dichlormethan gelöst und an 60 g Kieselgel (20-cm-Säule, \varnothing 2 cm) mit Dichlormethan als Fließmittel chromatographiert. Man eluiert drei Substanzen:

1) *3-(Cyanimino)-4-(dimethylamino)-2-(methylthio)cyclobutenylium-1-thiolat (17)*: Ausb. 150 mg (36%), Schmp. 156 °C (Chloroform/Ether), gelbe Kristalle. – MS (70 eV): $m/e = 211$ (47%, M^+), 112 (100). – IR (KBr): 2920, 2160, 1730, 1600, 1425, 1342, 1268, 1206 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 272 (4.24), 365 (4.64), 413 nm (4.24). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.87$ (s, 3H, NCH_3), 3.57 (s, 3H, NCH_3), 3.13 (s, 3H, SCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 191.9$ (C=S), 185.4 (C-S CH_3), 176.7 (C=N), 170.4 (C=N), 115.5 (C \equiv N), 42.0 (NCH_3), 39.7 (NCH_3), 14.4 (SCH_3).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2$ (211.3) Ber. C 45.47 H 4.29 N 19.89 Gef. C 45.35 H 4.04 N 19.84

2) *2-(Dimethylamino)-3-(methylthio)-4-thioxo-2-cyclobuten-1-on (13)*: Ausb. 120 mg (32%), Schmp. 175 °C (Chloroform), gelbe Kristalle. – MS (70 eV): $m/e = 187$ (71%, M^+), 112 (100). – IR (KBr): 2930, 1750, 1664, 1360, 1280, 1185, 1000, 910 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.43$ (s, 3H, NCH_3), 3.30 (s, 3H, NCH_3), 3.20 (s, 3H, SCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 215.8$ (C=S), 182.4 (C=O), 181.0 (=C-N), 169.8 (C-S CH_3), 40.5 (NCH_3), 40.0 (NCH_3), 13.8 (SCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NOS}_2$ (187.3) Ber. C 44.89 H 4.84 N 7.47 Gef. C 44.62 H 4.93 N 7.40

3) *4-(Dimethylamino)-2-(methylthio)-3-thioxocyclobutenylium-1-thiolat (18)*: Ausb. 80 mg (20%), Schmp. 181 °C (Chloroform/Ether). – MS (70 eV): $m/e = 203$ (100%, M^+). – IR (KBr): 2930, 1686, 1384, 1328, 1210, 825 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 273 (4.26), 388 (4.53), 409 nm (4.49). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.90$ (s, 6H, NCH_3), 3.13 (s, 3H, SCH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 199.8$ (C=N), 194.6 (C=S), 183.6 (C-S), 40.0 (NCH_3), 12.7 (SCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NS}_3$ (203.4) Ber. C 41.35 H 4.46 N 6.89 Gef. C 41.46 H 4.13 N 6.94

Synthese von 18 aus 21: 480 mg (2.0 mmol) **21**¹²⁾ in 20 ml trockenem Dichlormethan werden mit 280 mg (2.0 mmol) Methyljodid 10 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit 20 ml Wasser versetzt, geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand aus wenig Chloroform umkristallisiert. Ausb. 300 mg (50%), nach Analyse und spektroskopischen Daten mit vorstehend erhaltenem **18** identisch.

Dikalium-3-(cyanimino)-4-thioxocyclobuten-1,2-dithiolat-monohydrat (22): 600 mg (2.0 mmol) **8** werden mit 360 mg (5.0 mmol) frisch bereitetem Kaliumhydrogensulfid in 20 ml trockenem Ethanol 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die nach einiger Zeit ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, dreimal mit je 10 ml Ethanol gewaschen und aus Wasser/Ethanol umkristallisiert. Ausb. 530 mg (95%), Schmp. 298 °C. – IR (KBr): 3480, 3400, 2172, 1618, 1352, 1282, 1226, 1140, 1126, 1010, 1000, 790, 710 cm^{-1} . – UV (Wasser): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 225 (4.24), 274 (4.45), 389 (4.42), 418 nm (4.58). – $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 226.8$ (C-S), 216.6 (C-S), 198.0 (C=N), 120.4 (C \equiv N).

$\text{C}_5\text{H}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{OS}_3$ (280.5) Ber. N 9.90 S 34.30 Gef. N 10.15 S 34.25

Umsetzung von 22 mit Methyljodid: Die Suspension von 1.4 g (5.0 mmol) **22** in 20 ml getrocknetem Dichlormethan und 2 ml Acetonitril wird mit 1.5 g (11 mmol) Methyljodid versetzt und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird mit 25 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird an 60 g Kieselgel (20-cm-Säule, \varnothing 2 cm) mit Dichlormethan als Fließmittel chromatographiert. Man isoliert zwei rote Verbindungen:

1) 2-(Cyanimino)-3,4-bis(methylthio)-3-cyclobuten-1-thion (**26**): Ausb. 170 mg (16%), Schmp. 150 °C (Chloroform/Ether), rote Kristalle. – MS (70 eV): $m/e = 214$ (34%, M^+), 115 (100). – IR (KBr): 2924, 2196, 1652, 1415, 1290, 1212 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 272 (4.18), 355 (sh, 4.27), 385 (4.41), 401 nm (sh, 4.38). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.03$ (s, 3H, SCH_3), 2.92 (s, 3H, SCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_3$ (214.3) Ber. C 39.23 H 2.82 N 13.07 Gef. C 38.97 H 2.43 N 12.68

2) 3,4-Bis(methylthio)cyclobuten-1,2-dithion (**27**) bzw. Oligomere: Ausb. 70 mg (7%), Schmp. 161 °C (Chloroform/Ether) (an Oligomerem). – IR (KBr): 2918, 1420, 1278, 1252, 1335, 956 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), Monomeres: $\delta = 3.07$ (s, 6H, SCH_3).

$(\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_4)_x$ (206.4) $_x$ Ber. C 34.92 H 2.93 Gef. C 34.77 H 2.65

- ¹⁾ XXXII. Mitteil.: G. Seitz und G. Kaiser, Chem.-Ztg. **105**, 60 (1981).
- ²⁾ Zusammenfassung: G. Seitz, Nachr. Chem. Techn. Lab. **28**, 804 (1980), und R. West, Oxocarbons, Academic Press, Inc., New York 1980.
- ³⁾ R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Chem. Ber. **109**, 2208 (1976).
- ⁴⁾ D. Eggerding und R. West, J. Org. Chem. **41**, 3904 (1976).
- ⁵⁾ G. Seitz, K. Mann, R. Schmiedel und R. Matusch, Chem. Ber. **112**, 990 (1979).
- ⁶⁾ A. J. Fatiadi, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2586 (1978); J. Org. Chem. **45**, 1338 (1980).
- ⁷⁾ G. Arndt, T. Kämpchen, R. Schmiedel, G. Seitz und R. Sutrisno, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1409.
- ⁸⁾ H. E. Sprenger und W. Ziegenbein, Angew. Chem. **80**, 541 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 530 (1968).
- ⁹⁾ Zur Bezeichnung der mesoionischen Quadratsäurederivate als Quadraine (englisch: Squaraines) vgl. A. H. Schmidt, Synthesis **1980**, 961.
- ¹⁰⁾ R. Matusch, R. Schmiedel und G. Seitz, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 595.
- ¹¹⁾ G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Synthesis **1974**, 578.
- ¹²⁾ G. Seitz, R. Schmiedel und K. Mann, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **310**, 991 (1977).
- ¹³⁾ G. Seitz, H. Morck, K. Mann und R. Schmiedel, Chem.-Ztg. **98**, 459 (1974).
- ¹⁴⁾ G. Seitz und R. Sutrisno, unveröffentlicht.

[74/81]