

Synthese und physikalische Eigenschaften neuer 2,2'-verbrückter Bis(1,3-dithiolylium-4-olate)

Hans Gotthardt* und Wolfgang Pflaumbaum

Fachbereich 9, Lehrstuhl für Organische Chemie,
Bergische Universität Wuppertal,
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 1. September 1986

Die Synthese und physikalischen Eigenschaften der neuen Titelverbindungen vom Typ **4**, **8** und **11**, die zwei gleiche mesoionische Systeme über die 2-Stellungen gebunden enthalten, sowie das Oligomerisierungsverhalten von **4b** werden beschrieben.

Synthesis and Physical Properties of Novel 2,2'-Bridged Bis(1,3-dithiolylium-4-olates)

The synthesis and physical properties of the novel title compounds of type **4**, **8**, and **11**, which contain two identical mesoionic systems linked together at the 2-positions, as well as the oligomerization behaviour of **4b** are described.

Obwohl in der Sydnon- und Münchnon-Reihe über aliphatische und/oder aromatische Brückensysteme verknüpfte Bis-Sydnone¹⁻¹²⁾ und Bis-Münchnone¹³⁾ schon seit geraumer Zeit bekannt sind, wurden unseres Wissens noch keine Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) beschrieben¹⁴⁾.

Für vergleichende spektroskopische Studien zwischen ein- und zweikernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen sowie für Untersuchungen über das Cycloadditionsverhalten solcher zweikernigen Verbindungen mit dem Ziel der Synthese neuartiger Makroheterocyclen synthetisierten wir erstmals 2,2'-verknüpfte Bis(1,3-dithiolylium-4-olate), über deren Darstellung und physikalische Eigenschaften wir hier berichten.

1. Darstellung der 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4**

Als Vorstufen für die Synthese der Verbindungen vom Typ **4** dienen die Dicarbonsäuren **3a-c**. Ihre Darstellung gelingt durch Umsetzung der Halogencarbonsäuren **2a-c** mit Dipiperidinium-tetrathioterephthalat in Aceton.

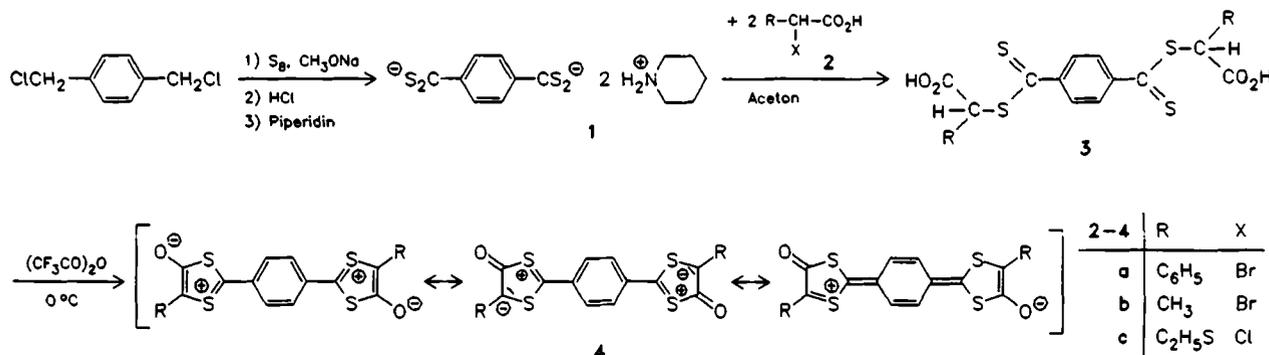
Die Konstitutionen der Säuren vom Typ **3** sind mit den spektroskopischen Daten in Einklang. So bietet beispielsweise **3a** im IR-Spektrum die Carbonylstreckschwingung bei 1708 cm^{-1} , und die rotviolette Eigenfarbe geht auf das Konto des überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs bei $\lambda_{\text{max}} = 501\text{ nm}$ im UV-VIS-Spektrum. Weiterhin zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von **3a**

neben dem Multiplett von 10 Aromaten-H und zwei mit D₂O austauschbaren aciden Wasserstoffen noch zwei Singulets bei $\delta = 5.78$ und 8.07 im 2:4-Flächenverhältnis, während im Massenspektrum das intensitätsschwache Molekül-Ion bei $m/z = 498$ (0.05%) sowie charakteristische Fragmente bei 410 ($M^+ - 2\text{ CO}_2$) und 121 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CS}^+$) auftreten.

Versetzt man die Dicarbonsäure **3a** in Ether bei 0°C mit Trifluoressigsäureanhydrid, so schlägt die Farbe von Rot nach Tiefviolett um, und es scheiden sich 97% goldglänzende, violette Kristalle von **4a** ab. In gleicher Weise läßt sich **3b** in 94% Ausbeute in **4b** überführen, wogegen die Anhydrocyclisierung des rohen, öligen **3c** lediglich 21% **4c** als grünschimmernde, violette Nadeln liefert. Die in den üblichen organischen Solvenzien sehr schwer löslichen Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4** besitzen in Übereinstimmung mit dem Betain-Charakter hohe Zersetzungspunkte ($> 200^\circ\text{C}$). Ihre Konstitutionen basieren auf der Bildungsweise, korrekten Elementaranalysen (**4a, c**) und spektroskopischen Daten (s. unten).

2. Synthese der Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) vom Typ **8**

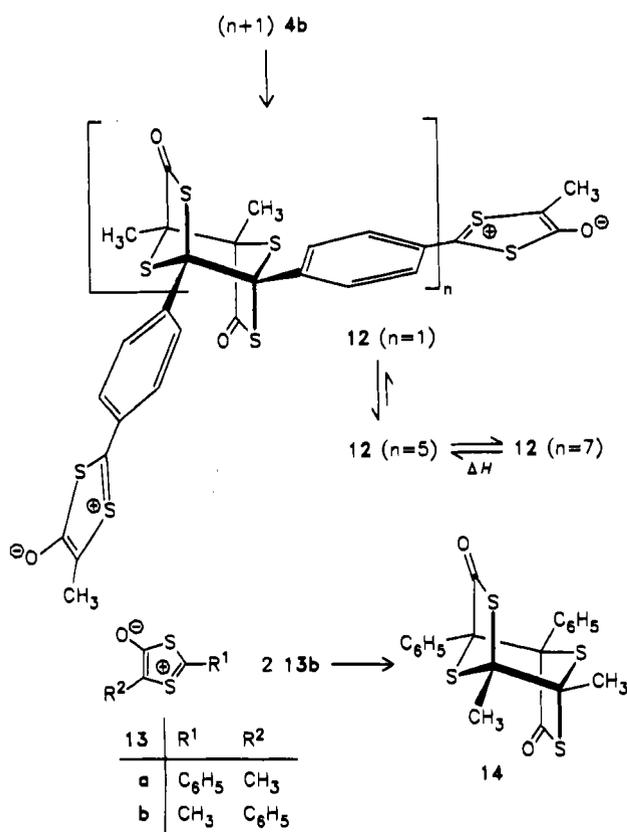
In Anlehnung an Lit.¹⁵⁾ überführt man 1,3-Bis(brommethyl)benzol (**5a**) mit Natriummethanolat/Schwefel in Tetrathioisophthalsäure, die mit Piperidin das Doppelsalz **6a** ergibt. Die weitere Umsetzung von **6a** mit DL-Bromphenyles-



5. Dimerisierung und Oligomerisierung von 4b zu 12

Schon beim Versuch, das schwerlösliche Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) **4b** aus wasserfreiem Toluol umzukristallisieren, beobachtet man in Abhängigkeit von der Konzentration einen langsamen bis raschen Farbwechsel der Lösung von Violett nach Tiefrot, und die Farbe der roten Lösung hellt mit der Zeit auf. Bereits dieser Befund deutet auf eine Oligomerisierung von **4b**.

Kristallisiert man das Rohprodukt **4b** einmal aus Chloroform/Ether um, so gelangt man zu rotvioletten Kristallen von **12** ($n = 1$), die im IR-Spektrum zwei fast intensitätsgleiche Carbonylstreckschwingungen bei 1703 und 1573 cm^{-1} sowie im UV-VIS-Spektrum eine längstwellige Absorption bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 520 nm (4.25) bieten.



Auch beim Lösen von **4b** in Chlorbenzol bildet sich eine rote Lösung, die im UV-VIS-Spektrum den längstwelligen Elektronenübergang bei $\lambda_{\text{max}} = 529$ nm aufweist. Die Lage und Intensität dieser gegenüber **4b** hypsochrom verschobenen Absorptionsbande läßt den Schluß zu, daß dieses Maximum hauptsächlich einem Dimeren mit Konstitution **12** ($n = 1$) zuzuordnen ist, das noch zwei konjugativ nicht miteinander gekoppelte mesoionische Ringsysteme enthält. Das bekannte 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat¹⁷⁾ (**13a**) zeigt vergleichsweise im UV-VIS-Spektrum (Dioxan) den längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 508 nm (3.90); gegenüber **12** ($n = 1$) ist er somit etwas hypsochrom verschoben, was vermutlich auf das Konto der fehlenden *p*-Substitution in **13a** geht. Auch die im Vergleich zu **13a** etwa doppelt so große molare Extinktion der längstwelligen Absorption spricht für die Anwesenheit von zwei mesoionischen Ringsystemen in **12** ($n = 1$).

Die Instabilität von **4b** ist überraschend, da die entsprechende einkernige mesoionische Verbindung **13a** nur als

Monomeres existent ist¹⁷⁾, während bei Vertauschung der Substituenten das intermediär gebildete 2-Methyl-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**13b**) im Zuge der Synthese rasch zu **14** dimerisiert¹⁸⁾. Da im Falle von **13b** laut Röntgenstrukturanalyse¹⁹⁾ von den vier Möglichkeiten einer Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Dimerisierung nur der zu **14** führende Reaktionsweg realisiert worden ist, schlagen wir für das aus **4b** gebildete Dimere die Konstitution **12** ($n = 1$) mit **14**-analoger Stereochemie vor. **14** bietet vergleichsweise die Thiolactonschwingung bei 1699 cm^{-1} im IR-Spektrum¹⁸⁾.

Löst man rohes **4b** in siedendem Chloroform und läßt bis zum Farbumschlag nach Rot bei 20°C stehen, so liefert die Fällung mit Cyclohexan 54% rotes Oligomeres **12** ($n = 5$) mit Carbonylstreckschwingung bei 1701 cm^{-1} . Die dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung und die Größe des molaren Extinktionskoeffizienten der längstwelligen Absorption bei λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 518 nm (4.16) im UV-VIS-Spektrum von **12** ($n = 5$) sprechen für das Vorliegen eines Hexameren von **4b**.

Fällt man jedoch **4b** mehrfach aus Dichlormethan/Petrolether um, so erhält man rosafarbenes **12** ($n = 7$), dessen dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung mit einem Octameren von **4b** übereinstimmt.

Weiterhin tritt beim Erhitzen der zunächst rosafarbenen Lösung von **12** ($n = 7$) in Nitrobenzol auf 140°C Rotviolett färbung auf, und das UV-VIS-Spektrum zeigt die längstwellige Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 524$ nm ($\lg \epsilon = 4.24$), die dem Hexameren **12** ($n = 5$) entspricht. Offensichtlich erleidet das Octamere **12** ($n = 7$) beim Erhitzen Rückspaltung zum Hexameren **12** ($n = 5$), jedoch nicht bis zum Monomeren **4b**. So wird zwar das rosafarbene **12** ($n = 7$) bei zunehmender Erwärmung im festen Zustand dunkelrot, aber am Zersetzungspunkt (197–199°C) ist kein **4b** (Schmp. > 250°C) entsprechender violetter Farbton beobachtbar.

Die UV-VIS-spektroskopische Verfolgung der Oligomerisierung von **4b** in Chloroform bei 20°C ergibt innerhalb von sieben Stunden isobestische Punkte bei $\lambda = 324$ und 525 nm. Dabei verschwinden die Absorptionsmaxima von **4b** bei $\lambda_{\text{max}} = 338$ und 595 nm unter gleichzeitigem Aufbau der Absorptionsbande von **12** ($n = 1$) bei 520 nm (24 h), deren Extinktion nach vier Tagen infolge Oligomerisierung zu **12** ($n > 1$) sukzessive wieder abnimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Aufnahme einiger Massenspektren sowie der Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. – ¹H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz). – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311A. – Schmelzpunkte: Modell MFB-595 der Fa. Gallenkamp (Metallblock) und Modell 510 der Fa. Büchi, unkorrigiert.

Synthese der Vorstufen

Dipiperidinium-tetrathioterephthalat (**1**)²⁰⁾: Vorteilhafter saugt man die ausgeschiedene Tetrathioterephthalsäure ab und nimmt die Überführung in das Salz in Dioxan-Suspension vor. Dunkel-

braune Kristalle mit Schmp. 154–155°C (aus Wasser oder Methanol, Lit.²⁰ 146–148°C).

Tetrathioterephthalsäure-bis(carboxyphenylmethylester) (3a): Die Lösung aus 30.1 g (0.140 mol) DL-Bromphenyllessigsäure (2a)¹⁷ und 150 ml Aceton versetzt man portionsweise innerhalb 2 h bei 0°C mit 28.0 g (70.0 mmol) 1, rührt 12 h, engt i. Vak. ein und verteilt den Rückstand zwischen Wasser und Ether. Nach Ausschütteln der Etherphase mit verd. Natriumcarbonatlösung werden die vereinigten wäßrigen Phasen mit 2 N H₂SO₄ angesäuert und über die Etherphase aufgearbeitet. Aus Chloroform/Hexan erhält man 21.9 g (63%) rotviolette Kristalle mit Zers.-P. 169–171°C. – IR (KBr): 3340–2300 cm⁻¹ (OH), 1708 (C=O), 1597 und 1582 (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 217 nm (sh, 4.51), 253 (sh, 3.90), 327.5 (4.53), 470 (sh, 2.22), 501 (2.57). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.78 (s; 2H, CH), 7.35–7.80 (m; 12H, 2 C₆H₅, 2 OH, mit D₂O austauschbar), 8.07 (s; 4H, Aromaten-H). – MS: m/z = 498 (0.05%, M⁺), 410 (0.5, M⁺ – 2 CO₂), 288 (6, M⁺ – 2 CO₂ – C₆H₅CHS), 256 (18, 288 – S), 121 (79, C₆H₅CS⁺), 91 (80), 77 (37), 60 (46), 44 (100, CO₂⁺).

C₂₄H₁₈O₄S₄ (498.7) Ber. C 57.81 H 3.64 S 25.72
Gef. C 57.65 H 3.70 S 25.76

Tetrathioterephthalsäure-bis(1-carboxyethyl-ester) (3b): 52.5 g (0.343 mol) DL-2-Brompropionsäure (2b) in 1000 ml Aceton versetzt man innerhalb 2 h mit 60.0 g (0.150 mol) 1, kocht 6 h unter Rückfluß, saugt den Niederschlag ab und wäscht gut mit heißem Aceton nach. Aufarbeitung des Filtratrückstands über die Etherphase liefert 36.2 g (65%) feine, rote Kristalle mit Schmp. 183–184°C (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3340–2300 cm⁻¹ (OH), 1692 (C=O). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 248 nm (sh, 3.83), 324 (4.49), 467 (sh, 2.39), 507 (2.68). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.71 (d, J = 7.3 Hz; 6H, 2 CH₃), 4.77 (q, J = 7.3 Hz; 2H, 2 CH), 8.08 (s; 4H, p-disubst. C₆H₄); die aciden Protonen sind nicht lokalisierbar. – MS: m/z = 374 (12%, M⁺), 301 (19, M⁺ – CO₂ – C₂H₅), 269 (91, 301 – S), 225 (3, 269 – CO₂), 197 (42, 225 – C₂H₄), 164 (80, 197 – SH), 120 (100, C₆H₄CS⁺).

C₁₄H₁₄O₄S₄ (374.5) Ber. C 44.90 H 3.77 S 34.25
Gef. C 44.92 H 3.72 S 34.25

Tetrathioterephthalsäure-bis(carboxy(ethylthio)methylester) (3c): Zur Lösung aus 4.80 g (40.0 mmol) (Ethylthio)essigsäure (2c)²¹ und 60 ml Tetrachlormethan tropft man innerhalb 4 min 3.30 ml (40.8 mmol) Sulfurylchlorid, wobei heftige Gasentwicklung eintritt. Nach 1 h engt man i. Vak. ein, nimmt den öligen Rückstand in 80 ml Aceton auf, versetzt bei 0°C in 1.5 h portionsweise mit 8.01 g (20.0 mmol) 1 und läßt 12 h bei Raumtemp. stehen. Aufarbeitung über die Etherphase ergibt 4.40 g (47%) rotes Öl, das direkt der Anhydrocyclisierung zu 4c unterworfen wird.

1,3-Bis(brommethyl)benzol (5a): Durch Bromierung von m-Xylol nach einer kombinierten Vorschrift (Lit.^{22,23}) zu 41% (Lit.²²) 30% erhältlich.

Dipiperidinium-tetrathioisophthalat (6a): Die Lösung von 14.8 g (0.644 mol) Natrium in 750 ml absol. Methanol wird mit 20.6 g (0.644 mol) Schwefel versetzt und 2 h bei 96–98°C (Bad) gerührt. Innerhalb 1 h fügt man 40.9 g (0.155 mol) 5a hinzu, rührt 12 h bei 65–70°C (Bad), engt i. Vak. ein, löst den Rückstand in Wasser und wäscht dreimal mit je 100 ml Ether. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure nimmt man die ausgeschiedene Tetrathioisophthalsäure in Ether auf, extrahiert mit verd. Natriumcarbonatlösung, säuert erneut mit verd. Salzsäure an und schüttelt mit Ether/Dioxan aus. Zu der über Magnesiumsulfat getrockneten und auf 0°C abgekühlten organischen Phase tropft man 26.1 g (0.307 mol) Piperidin, saugt nach 1 h Rühren den Niederschlag ab und wäscht mit Ether

nach. Ausb. 34.4 g (55%) dunkelbraune Nadeln mit Zers.-P. 140°C (aus Methanol). – IR (KBr): 3100–2200 cm⁻¹ mit Maxima bei 2494 und 2395 (>NH₂⁺), 1585 (C=C), 1028, 1000, 992 und 973 cm⁻¹ (CS₂⁻). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 230 nm (sh, 4.09), 289 (4.28), 356.5 (4.14), 474 (sh, 2.88). – MS (138°C): m/z = 332 (20%, M⁺ – 2 H₂S), 250 (40, M⁺ – H₂S – S – C₅H₁₀N), 218 (22, 250 – S), 216 (15, 250 – H₂S), 160 (37), 128 (39, C₆H₁₀NS⁺), 85 (29, C₃H₁₁N⁺), 84 (71, C₅H₁₀N⁺), 64 (100).

C₁₈H₂₈N₂S₄ (400.7) Ber. C 53.96 H 7.04 N 6.99
Gef. C 53.97 H 7.03 N 6.95

Dipiperidinium-2,6-naphthalinbis(carbodithioat) (6b): 71% nach Lit.^{24,25}. Die Überführung der freien Tetrathiodicarbonsäure in das Salz nimmt man vorteilhafter in Dioxan-Suspension vor.

Tetrathioisophthalsäure-bis(carboxyphenylmethylester) (7a): Analog der Darstellung von 3a erhält man aus 12.9 g (60.0 mmol) 2a¹⁷, 150 ml Aceton und 12.0 g (30.0 mmol) 6a (4 h, 20°C), 8.24 g (55%) rote Kristalle mit Zers.-P. 111–116°C (aus Chloroform/Cyclohexan). – IR (KBr): 3300–2300 cm⁻¹ (OH), 1698 (C=O), 1586 und 1573 (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 295 nm (4.40), 331 (sh, 4.07), 469 (sh; 2.08), 496 (2.29). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.77 (s; 2H, 2 CH), 7.27–7.72 (m; 10H, 2 C₆H₅), 7.97 (s; 1H, Aromaten-2-H), 8.04–8.61 (m; 5H, Aromaten-H, 2 OH). – MS (106°C): m/z = 121 (1%, C₆H₅CS⁺), 87 (12), 85 (57), 83 (100), 49 (29), 47 (100).

2,6-Naphthalinbis(dithiocarbonsäure)-bis(carboxyphenylmethylester) (7b): Analog ergeben 4.31 g (20.1 mmol) 2a¹⁷, 60 ml Aceton und 4.50 g (10.0 mmol) 6b (13 h, 0–2°C) 1.65 g (30%) braune Nadelbüschel mit Zers.-P. 202–203°C (aus Aceton/Acetonitril). – IR (KBr): 3300–2200 cm⁻¹ (OH), 1710 (C=O), 1600 und 1586 (C=C). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 214 nm (4.72), 252 (sh, 4.34), 273 (sh, 4.47), 278 (4.48), 340 (4.61), 390 (sh, 4.03), 500 (2.91). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.79 (s; 2H, 2 CH), 7.23–7.66 (m; 10H, 2 C₆H₅), 8.03 (pseudo-s; 4H, Naphthalin-H), 8.49 (s; 2H, Naphthalin-1-, -5-H), 9.83 (s, br.; 2H, 2 OH). – MS (280°C): m/z = 388 (6%), 210 (62), 180 (58), 179 (65), 178 (68), 165 (58), 121 (45, C₆H₅CS⁺), 91 (100, C₇H₇⁺), 89 (38), 77 (56), 76 (34, CS₂⁺).

C₂₈H₂₀O₄S₄ (548.7) Ber. C 61.29 H 3.67 Gef. C 61.02 H 3.64

Dikalium-1,4-piperazinbis(carbodithioat) (9): Unter Eiskühlung und Rühren versetzt man die Lösung aus 41.1 g (0.734 mol) Kaliumhydroxid und 100 ml Wasser zuerst mit 50.0 g (0.258 mol) Piperazin-hexahydrat, dann mit 39.8 g (0.524 mol) Carbondisulfid und rührt bis zur vollständigen Lösung des Piperazins (ca. 2.5 h). Nach Waschen mit 50 ml Ether engt man i. Vak. ein und kristallisiert aus Wasser unter Zugabe von Aceton während des Abkühlens zu 55.6 g (69%) farblosen Prismen, die oberhalb 250°C schmelzen, um.

1,4-Piperazinbis(dithiocarbonsäure)-bis(carboxyphenylmethylester) (10): 40.8 g (0.190 mol) 2a¹⁷ werden mit 10.1 g (95.3 mmol) Natriumcarbonat in 250 ml eiskaltem Wasser neutralisiert und bei 0°C unter Rühren mit 29.6 g (94.3 mmol) 9 versetzt. Nach 30 min stellt man den Ansatz für 24 h in den Kühlschrank. Den ausgefallenen Niederschlag bringt man mit Wasser in Lösung, wäscht zweimal mit je 50 ml Ether und säuert die wäßrige Phase unter Rühren mit 2 N H₂SO₄ an. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bis zur Trübung in Aceton gelöst. Man setzt noch ein Drittel des Volumens Aceton zu, saugt die anorganischen Salze ab, engt i. Vak. ein und kristallisiert aus Dioxan/Benzol (3:1) oder Aceton zu 21.9 g (46%) farblosen Nadeln mit Zers.-P. 183–184°C (Gasentwicklung) um. – IR (KBr): 3300 bis 2200 cm⁻¹ (OH), 1732 sh und 1710 (C=O), 1597 und 1582 (C=C). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.30 (s; 8H, 4 CH₂), 5.86

(s; 2H, 2 CH), 7.30–7.57 (m; 12H, 2 C₆H₅, 2 CO₂H, mit D₂O 2H austauschbar). – MS: m/z = 290 (2%), 226 (20), 210 (2, C₉H₈O₂S₂⁺), 168 (35, C₆H₅CH(SH)CO₂H⁺), 166 (11, 210 – CO₂), 150 (4, 168 – H₂O), 135 (14, 168 – SH), 123 (96, C₆H₅CH₂S⁺), 122 (84), 121 (96, C₆H₅CS⁺), 91 (54, C₇H₇⁺), 77 (49), 60 (100, COS⁺), 45 (71), 43 (91, C₂H₅N⁺).

C₂₂H₂₂N₂O₄S₄ (506.7) Ber. C 52.15 H 4.38 N 5.53 S 25.31
Gef. C 52.16 H 4.38 N 5.41 S 24.98

2,2'-Verbrückte Bis(1,3-dithiolylium-4-olate)

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von 4a–c, 8a–b: Die auf 0°C gekühlte Lösung aus 3 oder 7 in absol. Ether (bei 7b absol. Tetrahydrofuran) versetzt man unter Rühren mit eisaltem Trifluoressigsäureanhydrid, saugt nach der angegebenen Zeit ab, wäscht gut mit Ether nach, trocknet und kristallisiert um.

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (4a): Aus 1.01 g (2.03 mmol) 3a, 40 ml Ether und 1.60 ml Trifluoressigsäureanhydrid (2 h) erhält man 0.912 g (97%) goldglänzende, violette Kristalle mit Zers.-P. 256°C (aus Toluol). – IR (KBr): 1598 und 1579 cm⁻¹ (C=O), 1545 (C=C); intensive Bande bei 1131. – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 257 nm (4.22), 289 (4.29), 361 (4.02), 501 (sh, 3.57), 668 (4.67). – MS: m/z = 462 (25, M⁺), 313 (69, M⁺ – C₆H₅CS – CO), 285 (13, 313 – CO), 253 (5, 285 – S), 221 (24, 253 – S), 164 (99, M⁺ – 2 C₆H₅CS – 2 CO), 121 (69, C₆H₅CS⁺), 120 (39, 164 – CS), 44 (100).

C₂₄H₁₄O₂S₄ (462.6) Ber. C 62.31 H 3.05 S 27.72
Gef. C 62.28 H 2.97 S 27.71

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (4b): 2.10 g (5.61 mmol) 3b, 70 ml Ether und 4.80 ml Trifluoressigsäureanhydrid (2 h) ergeben 1.79 g (94%) violette Kristalle mit Rohschmp. >250°C. – IR (KBr): 1571 cm⁻¹ (C=O), 820 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (3.96), 272 (3.97), 338 (3.88), 595 (4.45).

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(ethylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat] (4c): 4.40 g (9.44 mmol) öliges 3c, 50 ml Ether und 6.40 ml Trifluoressigsäureanhydrid (45 min) liefern nach mehrfachem Umkristallisieren aus Toluol/Aceton 0.849 g (21%) grünschimmernde, violette Nadeln mit Zers.-P. 207–208°C. – IR (KBr): 1598 cm⁻¹ (C=O), 828 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 nm (4.16), 270 (sh, 4.05), 341 (4.04), 466 (sh, 3.49), 604 nm (4.56). – MS (190°C): m/z = 430 (2%, M⁺), 357 (3, M⁺ – C₃H₅S), 297 (8, 357 – COS), 237 (5, 297 – COS), 205 (7, 237 – S), 186 (25), 164 (14, C₈H₄S₂⁺), 154 (88), 122 (49), 105 (20, C₃H₅S₂⁺), 95 (46), 94 (49), 84 (30), 76 (26, C₆H₄⁺), 66 (51), 61 (82), 60 (100, COS⁺).

C₁₆H₁₄O₂S₆ (430.7) Ber. C 44.62 H 3.28 Gef. C 44.45 H 3.21

2,2'-(1,3-Phenylen)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (8a): 2.95 g (5.92 mmol) 7a, 30 ml Ether und 4.90 ml Trifluoressigsäureanhydrid (1 h) liefern 2.21 g (81%) grünschimmernde, violette Schuppen mit Zers.-P. 240°C (aus Xylol). – IR (KBr): 1600 und 1581 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 283 nm (4.47), 573 (4.45). – MS (235°C): m/z = 462 (22%, M⁺), 434 (3, M⁺ – CO), 402 (4, M⁺ – COS), 342 (3, 402 – COS), 313 (36, M⁺ – C₇H₅S – CO), 254 (20), 221 (22, 342 – C₇H₅S), 178 (63), 121 (72, C₆H₅CS⁺), 60 (100, COS⁺).

C₂₄H₁₄O₂S₄ (462.6) Ber. C 62.31 H 3.05 S 27.72
Gef. C 62.34 H 3.06 S 27.46

2,2'-(2,6-Naphthylen)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (8b): 0.501 g (0.913 mmol) 7b, 20 ml Tetrahydrofuran und 0.90 ml Trifluoressigsäureanhydrid (45 min) erbringen 0.431 g (92%) goldglänzende, violette Kristalle mit Zers.-P. 278–279°C (aus Xylol). – IR

(KBr): 1596 und 1575 cm⁻¹ (C=O); intensive Bande bei 1131. – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 251 nm (4.51), 257 (sh, 4.50), 267 (sh, 4.46), 291 (4.40), 330 (sh, 3.99), 370 (3.89), 639.5 (4.59). – MS (340°C): m/z = 512 (92%, M⁺), 484 (16, M⁺ – CO), 452 (42, M⁺ – COS), 420 (39, 452 – S), 392 (29, M⁺ – 2 COS), 363 (35, M⁺ – C₇H₅S – CO), 360 (45, 392 – S), 328 (58, 360 – S), 121 (61, C₆H₅CS⁺), 60 (100, COS⁺).

C₂₈H₁₆O₂S₄ (512.7) Ber. C 65.60 H 3.15 Gef. C 65.43 H 3.21

2,2'-(1,4-Piperazindyl)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (11): 1.01 g (1.99 mmol) 10 und 1.0 ml Acetanhydrid werden bei 0°C mit 1.0 ml eisaltem Triethylamin versetzt und 2 h bei 0°C gerührt. Durch wechselseitige Zugabe einiger Tropfen Triethylamin oder Acetanhydrid bringt man das orangebraune Öl zur Kristallisation. Nach 12 h Stehenlassen im Kühlschrank saugt man ab, wäscht mit absol. Aceton nach und trocknet über Kaliumhydroxid und Phosphor(V)-oxid. Ausb. 0.694 g (74%) orangefarbenes, in den gängigen organischen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver mit Zers.-P. 175–178°C (ab ca. 147°C Volumenvergrößerung und dann Farbwechsel von Orange nach Gelb, Gasentwicklung). – IR (KBr): 1720 cm⁻¹ w, 1615 und 1580 (C=O); intensive Banden bei 1482 und 1425. – UV (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 217 nm (4.38), 252 (4.33), 309 (4.23), 466 (3.84).

Oligomerisierung von 4b

a) Einmaliges Umkristallisieren des Rohprodukts 4b aus Chloroform/Ether liefert rotviolette Kristalle von 12 ($n = 1$), die bei 250°C nicht schmelzen. – Löst man 4b in siedendem Chlorbenzol und wartet bis zum Farbumschlag nach Rot, so zeigt die Lösung im UV-Spektrum die Absorption von 12 ($n = 1$) bei $\lambda_{\max} = 529$ nm. – IR (KBr): 1703 und 1573 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 520 nm (4.25).

(C₁₄H₁₀O₂S₄) _{$n+1$} (338.5) _{$n+1$} Ber. C 49.68 H 2.98
12 ($n = 1$) Gef. C 49.29 H 3.02

b) 0.212 g (0.627 mmol) 4b löst man in der ausreichenden Menge siedendem Chloroform und läßt im Dunkeln bei 20°C bis zum Farbwechsel von Blau nach Rot (ca. 4 h) stehen. Dann engt man i. Vak. bis auf ca. 20 ml ein und fällt mit 80 ml Cyclohexan 0.115 g (54%) rotes 12 ($n = 5$) mit Zers.-P. 197–199°C (nach Sinterung, Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung) aus. – IR (KBr): 1701 (C=O), 1590 cm⁻¹ (C=C). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ , berechnet für $n = 5$) = 518 nm (4.16).

Molmasse ber. (für $n = 5$) 2031, gef. 2175 (dampfdruckosmetr. in CHCl₃)

c) Durch mehrmaliges Umfällen von 4b aus Dichlormethan/Petrolether erhält man rosafarbenes 12 ($n = 7$) mit Zers.-P. 197–199°C (nach Sinterung, Dunkelrotfärbung und Gasentwicklung). – UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ , berechnet für $n = 7$) = 518 nm (3.33).

Molmasse ber. (für $n = 7$) 2708, gef. 2670 (dampfdruckosmetr. in CHCl₃)

d) Die zeitliche Verfolgung der Oligomerisierung von 4b in Chloroform bei 20°C mittels UV-Spektroskopie ergibt innerhalb von 7 h isosbestische Punkte bei $\lambda = 324$ und 525 nm. Dabei verschwinden die Maxima von 4b bei $\lambda_{\max} = 338$ und 595, und es baut sich innerhalb von 24 h bei 520 nm ein neues Maximum mit lg $\epsilon = 4.25$ auf, das 12 ($n = 1$) entspricht und dessen Extinktion nach 4 d infolge Oligomerisierung wieder abnimmt.

e) Erhitzt man 1.826 mg 12 ($n = 7$) in 25.0 ml Nitrobenzol 7 min auf 140°C, so zeigt die rotviolette Lösung im UV-Spektrum λ_{\max} (E; lg ϵ , berechnet für $n = 5$) = 524 nm (0.623; 4.24).

CAS-Registry-Nummern

1: 70071-45-3 / 2a: 31302-84-8 / 2b: 10327-08-9 / 2c: 104976-83-2 / 3a: 104976-81-0 / 3b: 104976-82-1 / 3c: 104976-84-3 / 4a: 104976-90-1 / 4b: 104976-91-2 / 4c: 104976-92-3 / 5a: 626-15-3 / 6a: 104976-86-5 / 6b: 92827-63-9 / 7a: 104976-87-6 / 7b: 104976-88-7 / 8a: 104976-93-4 / 8b: 104976-94-5 / 9: 40839-73-4 / 10: 104976-89-8 / 11: 104976-95-6 / 12 (n = 1): 104976-96-7 / 12 (n = 5): 104976-97-8 / 12 (n = 7): 104976-98-9

¹⁾ H. U. Daeniker, J. Druet, *Helv. Chim. Acta* **40** (1957) 918.

²⁾ F. H. C. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2099.

³⁾ N. Suciú, G. Mihai, M. Elian, E. Stroescu, *Tetrahedron* **21** (1965) 1369.

⁴⁾ C. V. Greco, M. Pesce, *J. Heterocycl. Chem.* **6** (1969) 259.

⁵⁾ M. Šorm, S. Nespurek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40** (1975) 1534, 3459.

⁶⁾ M.-Y. Yeh, H.-J. Tien, J.-T. Chou, T. Nonaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 947.

⁷⁾ H. Dickopp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1830.

⁸⁾ N. Suciú, G. Mihai, *Tetrahedron* **24** (1968) 33, 37.

⁹⁾ E. Bauschke, G. Tomaschewski, *J. Prakt. Chem.* **320** (1978) 206.

¹⁰⁾ V. G. Yashunskii, L. E. Kholodov, *Z. Obshch. Khim.* **32** (1962) 3661 [*Chem. Abstr.* **58** (1963) 13939d].

¹¹⁾ J. K. Stille, F. W. Harris, M. A. Bedford, *J. Heterocycl. Chem.* **3** (1966) 155.

¹²⁾ N. P. Zapevalova, N. I. Martyakova, D. L. Chizhenko, T. A. Sokolova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 1369 [*Chem. Abstr.* **71** (1969) 80834d].

¹³⁾ G. Manecke, J. Klawitter, *Makromol. Chem.* **175** (1974) 3383.

¹⁴⁾ H. Gotthardt in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, K. T. Potts), Bd. 6, S. 813, Pergamon Press Ltd., Oxford 1984.

¹⁵⁾ Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. F. Becke, H. Hagen), D.B.P. 1274121 (16. Juni 1967) [*Chem. Abstr.* **70** (1969) 3573v].

¹⁶⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2021.

¹⁷⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.

¹⁸⁾ H. Gotthardt, O. M. Huss, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1650.

¹⁹⁾ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, O. M. Huss, D. J. Brauer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 671.

²⁰⁾ Y. Ueno, M. Bahry, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4607.

²¹⁾ W. J. Kenney, J. A. Walsh, D. A. Davenport, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4019.

²²⁾ P. Ruggli, B. B. Bussemaker, W. Müller, *Helv. Chim. Acta* **18** (1935) 613.

²³⁾ E. F. M. Stephenson, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4** (1963) 984.

²⁴⁾ M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2403.

²⁵⁾ S.-C. Chen, E. LeGoff, *Heterocycles* **22** (1984) 2065.

[205/86]