

Synthese und physikalische Eigenschaften erster 5,5'-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 10. Oktober 1986

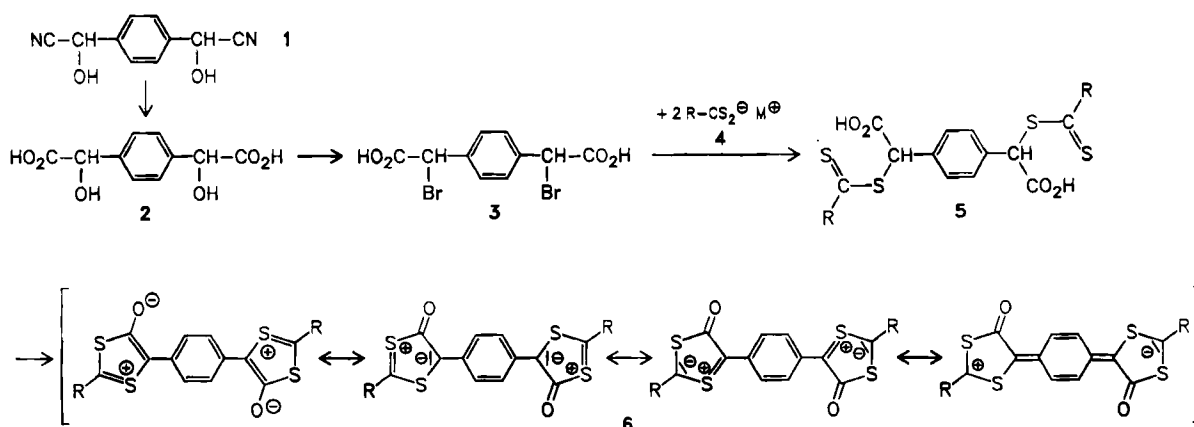
Die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften der neuen Titelverbindungen vom Typ **6** und **17**, die zwei identische mesoionische Systeme über die 5-Stellungen gebunden enthalten, sowie die Polymerisation zu **18** und die Dimerisierung von **6c–e** zu **20a–c** werden beschrieben.

In einer vorangegangenen Mitteilung¹⁾ berichteten wir erstmals über die Darstellung und physikalischen Eigenschaften von 2,2'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olaten), die für die Synthese neuartiger Makroheterocyclen interessant sind. Mit der gleichen Zielsetzung synthetisierten wir im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen auch neue zweikernige mesoionische 1,3-Dithiol-4-one, die über die 5-Stellungen miteinander verbrückt sind.

Nachstehend beschreiben wir die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften dieser neuen Titelverbindungen vom Typ **6** und **17** sowie das interessante Polymerisations- und Dimerisationsverhalten einiger Vertreter **6**.

1. Synthese der 5,5'-(1,4-Phenylen)bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **6**

Die Synthese der Vorstufen für die Darstellung der 5,5'-(1,4-Phenylen)bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **6** orientiert sich



4-6	R	M [⊕]
a	C ₆ H ₅	H ₂ N [⊕] (C ₂ H ₅) ₂
b	CH ₃	C ₅ H ₅ NH [⊕]
c	SCH ₃	K [⊕]
d	SC ₂ H ₅	K [⊕]
e	S- <i>n</i> -C ₄ H ₉	K [⊕]
f	S- <i>t</i> -C ₄ H ₉	K [⊕]
g	C ₆ H ₅	C ₅ H ₁₀ NH ₂ [⊕]
h	<i>t</i> -C ₄ H ₉	C ₅ H ₅ NH [⊕]

Synthesis and Physical Properties of First 5,5'-Bridged Bis(1,3-dithiolylium-4-olates)

The synthesis and spectroscopic properties of the novel title compounds of type **6** and **17**, which contain two identical mesoionic systems linked together at the 5-positions, as well as the polymerization to **18** and the dimerization of **6c–e** to **20a–c** are described.

am Syntheseweg zu den einkernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen²⁾. Ausgehend von Terephthalaldehyd erhält man durch Umsetzung mit Natriumhydrogensulfit und Natriumcyanid das Bis(cyanhydrin) **1**, dessen saure Hydrolyse die Dihydroxydiessigsäure **2** mit 57–84% Ausbeute mit Zers.-P. 214–215°C liefert.

2 ist zwar bereits beschrieben, jedoch sind weder Arbeitsvorschrift noch physikalische Daten angegeben^{3,4)}. Eine andere Synthese ergibt nicht **2**⁵⁾, sondern 1,4-Phenylbis(oxyessigsäure). Auch das Produkt der Umsetzung einer als *p*-Phenylendiglyoxal-bis(methylhemimercaptal) bezeichneten Substanz mit Kupferacetat in siedendem Ethanol und anschließender alkalischer Behandlung, das als **2** angesehen worden ist⁶⁾, stimmt im IR-Spektrum nicht mit unseren Daten überein. Vermutlich isolierten die Autoren bei dieser Reaktion eine andere Verbindung.

Die direkte Überführung von **2** in **3** mit wäßrigem Bromwasserstoff gelingt in Anlehnung an Lit.²⁾ allerdings nicht,

da bei mehrtägiger Reaktion bei Raumtemperatur keine Umsetzung erfolgt und beim abschließenden Erwärmen Decarboxylierung von **2** stattfindet. Erst die in-situ-Veresterung von **2** mit Ethanol und anschließende Behandlung mit wäßrigem Bromwasserstoff zeigt den gewünschten Erfolg. Diesmal führt abschließendes Erwärmen unter Zusatz von konz. Schwefelsäure zu 66% Bis(bromessigsäure) **3** mit konstitutionsbelegenden spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil).

Durch Umsetzung der Bis(bromessigsäure) **3** – einer Schlüsselverbindung im Synthesegang zu **6** – mit den Salzen der Dithiocarbonsäuren **4a, b** bzw. mit den Trithiocarbonat-Derivaten **4c–f** in Aceton – im Falle von **4d** oder **f** auch in wäßrigem Medium – gelingt die Darstellung der substituierten α, α' -Bis(thioxomethylthio)-1,4-phenylenbis(essigsäuren) **5a–f** in 64- bis 29proz. Ausbeute.

Die Bis(essigsäure)-Abkömmlinge **5** sind rote (**5a**) oder gelbe (**5b–f**) Verbindungen, deren Eigenfarbe durch den überlappungsverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 497–428 (2.31–1.96) im UV-VIS-Spektrum verursacht wird. In den IR-Spektren bieten die Verbindungen **5** die Carbonylstreckschwingungen im erwarteten Bereich bei 1713–1696 cm^{-1} , und in den Massenspektren erscheinen infolge der hohen Zersetzungspunkte die Molekül-Ionen nur sehr intensitätsschwach (1–0.06%). **5a–e** zeigen darüber hinaus das gemeinsame Fragment-Ion RCS^+ mit hohen Intensitäten (100–40%).

Unterwirft man die Bis(essigsäure) **5a** einer Anhydrocyclisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid bei 0°C, so fallen 98% rotschimmernde, tiefviolette Kristalle von **6a** an. Analog lassen sich die Vorstufen **5c–f** in hohen Ausbeuten in die tieffarbigten Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **6c–f** überführen.

Während **6a** und **f** stabile Verbindungen sind, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur mit viel Aufwand umkristallisierbar sind, erleiden **6c–e** in Lösung eine interessante chemische Veränderung, über die weiter unten berichtet wird. Aus diesem Grunde konnten **6c–e** auch nicht elementaranalysenrein erhalten werden. Die Konstitutionen der relativ hohe Zersetzungspunkte aufweisenden Betaine **6** folgen aus ihrer Bildungsweise und den spektroskopischen Daten (s. unten).

2. Synthese der einkernigen 1,3-Dithiolylium-4-olate 12a–c

Für vergleichende Studien über die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von zwei- und einkernigen 1,3-

Dithiolylium-4-olaten erscheinen die Verbindungen vom Typ **12** gut geeignet.

Durch Umsetzung von (Ethylthio)essigsäure mit Sulfurylchlorid erhält man die Chloressigsäure **7**, die mit dem Dithiobenzoat **4g** in Acetonitril zur Vorstufe **8** reagiert. Die beiden anderen Vorstufen **9** und **11** sind durch nucleophile Substitution der DL-Bromphenylessigsäure (**10**) mit den Salzen **4f** bzw. **4h** bequem zugänglich.

Bei der Behandlung von **8** mit Trifluoressigsäureanhydrid fällt weinrotes, kristallisiertes **12a** (76%) an, während **12b, c** durch Reaktion von **9** bzw. **11** mit dem Anhydrocyclisierungsreagenz *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid erhältlich sind.

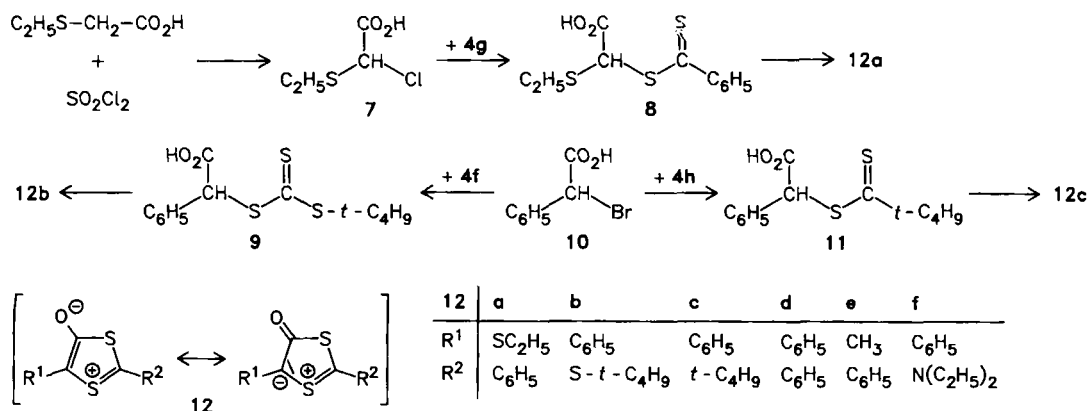
3. Synthese der Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) 17

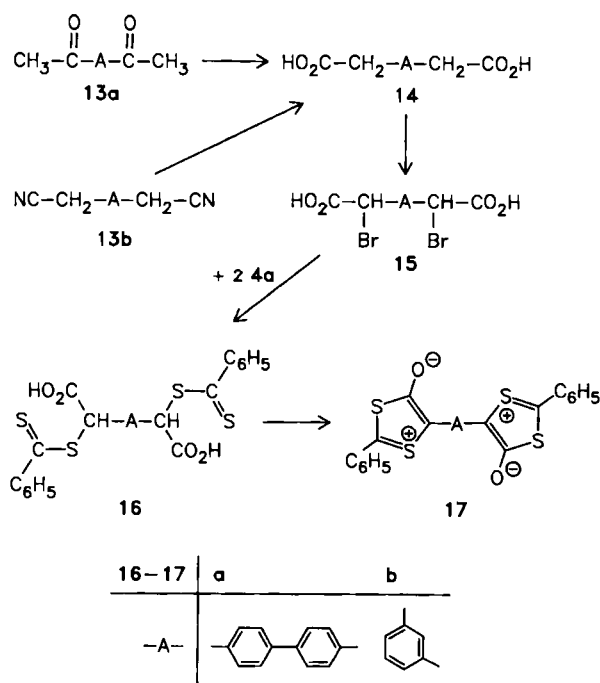
Ausgehend von Biphenyl liefert die Friedel-Crafts-Acylierung mit Acetylchlorid 4,4'-Diacetylbiphenyl (**13a**), das nach Lit.⁷ mit 68–80% Ausbeute in die Bis(essigsäure) **14a** übergeführt wird. Durch anschließende Photobromierung des aus **14a** und Thionylchlorid erhältlichen 4,4'-Biphenylenbis(acetylchlorids) und Hydrolyse mit Ameisensäure erhält man die Biphenylenbis(bromessigsäure) **15a**.

Zur Darstellung von **15b** überführt man 1,3-Bis(bromomethyl)benzol nach der in Lit.⁸ beschriebenen Methode in das Bis(acetonitril) **13b**, das zu **14b** hydrolysiert wird. Dessen Bromierung zu **15b** gelingt mit 69% Ausbeute nach Lit.⁹. Die Vorstufen **16a, b** für die Synthese von **17** sind wie im Falle von **5** durch Reaktion der Bis(bromessigsäuren) **15a, b** mit dem Dithiobenzoat **4a** in Aceton gut zugänglich.

Wie bei **5** liegt der für die rote Farbe von **16a** und **b** verantwortliche $n \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang im UV-VIS-Spektrum bei $\lambda_{\max} = 494$, und das Maximum des längstwelligen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs ist im Vergleich zu **5a** um $\Delta\lambda = 35–34$ nm bathochrom verschoben. Im Massenspektrum tritt das Schlüsselfragment-Ion bei $m/z = 121$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$) auf, das in **16b** den Basispeak darstellt. Auch die weiteren spektroskopischen Daten sind mit den Konstitutionen **5** und **16** in Einklang (s. Exp. Teil).

Bei der Behandlung von **16a, b** mit Trifluoressigsäureanhydrid erfolgt auch diesmal glatte Anhydrocyclisierung zu den violetten Verbindungen **17a** (90%) bzw. **b** (96%), die wie **6** in den üblichen organischen Solvenzien schwerlöslich sind und infolge des Betain-Charakters hohe Zersetzungspunkte aufweisen.





4. Spektroskopische Daten der mesoionischen Heteroarene 6, 12 und 17

4.1. Infrarot- und UV-VIS-Spektren

Während die mesoionischen Verbindungen **6a, c, d, f**, **12a, c** und **17b** jeweils nur eine C=O-Bande im IR-Spektrum aufweisen, bieten **6e**, **12b** und **17a** – vermutlich infolge Fermi-Resonanz mit dem ersten Oberton einer CH-Waggingschwingung – jeweils zwei Absorptionen im charakteristischen Bereich^{1,2)} bei 1607–1573 cm⁻¹. Solche Kopplungsaufspaltungen sind schon früher, insbesondere bei *p*-disubstituierten einkernigen mesoionischen Diaryl-1,3-dithiol-4-onen, beobachtet worden^{2,10)}.

Beim Übergang vom einkernigen Vertreter **12b** zum Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) **6f** mit identischem 2-Substituenten erfolgt im UV-VIS-Spektrum eine bathochrome Verschiebung des für die tiefe Eigenfarbe verantwortlichen längstwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergangs um $\Delta\lambda = 63$ nm, und der molare Extinktionskoeffizient nimmt um den Faktor 2.76 zu. Dagegen bietet das über eine 1,3-Phenylen-Brücke verknüpfte Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) **17b** wegen der unterbrochenen Konjugation die längstwellige Absorption erwartungsgemäß im Bereich der einkernigen 2,5-Diaryl-1,3-dithiolylium-4-olate ($\lambda_{\max} = 550\text{--}599$)²⁾ bei 558 nm.

Der Einfluß der Verbrückungsposition im mesoionischen 1,3-Dithiol-4-on auf die Lage der längstwelligsten Absorptionsbande wird deutlich, wenn man die Daten der 2,2'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olate)¹⁾ mit denen der hier beschriebenen 5,5'-verbrückten Vertretern **6a, d** und **17b**, die in beiden Reihen jeweils gleiche Substituenten am Fünfring enthalten, miteinander vergleicht. So beobachtet man beim Übergang von der 2,2'- zur 5,5'-Verbrückung eine hypsochrome Verschiebung um $\Delta\lambda = 48\text{--}15$ nm, und die molare Extinktion nimmt dabei um Faktoren von 1.55 bis 1.14 ab.

Weiterhin ist die längstwellige Absorption im UV-VIS-Spektrum von **17a** gegenüber der des einkernigen 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olats (**12d**)²⁾ um $\Delta\lambda = 27$ nm bathochrom verschoben. Vergleicht man jedoch die Bandenlage von **6a** mit der von **17a**, so führt der Austausch einer 1,4-Phenylen- durch eine 4,4'-Biphenylylen-Brücke zu einer hypsochromen Verschiebung um immerhin $\Delta\lambda = 40$ nm. Offensichtlich ist in **17a** die Konjugation zwischen den beiden mesoionischen Systemen infolge Verdrillung der 4,4'-Biphenylylen-Brücke deutlich gestört.

Wie bei den Sydnonen¹¹⁾ und den mesoionischen 1,3-Oxathiol-4-onen¹²⁾, einkernigen 1,3-Dithiol-4-onen²⁾ sowie -4-methaniden¹³⁾ findet man auch bei den Bis(1,3-dithiolylium-4-olaten) das Phänomen der negativen Solvatochromie. So erleidet der längstwellige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang im UV-VIS-Spektrum von **6d** in Lösungsmitteln mit steigender Polarität (E_T^N -Parameter¹⁴⁾) eine hypsochrome Verschiebung [Xylol ($E_T^N = 0.123$): $\lambda_{\max} = 595$, Chloroform (0.259): 577 nm], die mit dem mesoionischen Charakter in Einklang ist.

4.2. ¹³C{¹H}-NMR-Spektren und Massenspektren

Wegen der Schwerlöslichkeit der Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **6** gelang nur von **6f** die Registrierung eines ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums. Wie Tab. 1 lehrt, weisen **6f** und die für Vergleichszwecke synthetisierte einkernige Verbindung **12b** für die Fünfring-C-Atome fast übereinstimmende Resonanzlagen auf, und der Pseudothiollacton-Kohlenstoff C-4 erscheint in **6f** und **12** erwartungsgemäß bei sehr niedriger magnetischer Feldstärke.

Die Resonanzen von C-2 und C-5 sind dagegen stark abhängig vom Substitutionsmuster. Man erkennt deutlich den Einfluß einer Phenylgruppe, wenn man die Resonanzlagen von C-2 und C-5 von **12a** mit denen von **6f** und **12b** vergleicht: Der Ersatz einer Alkylthio-Gruppe durch einen Phenyl-Rest führt zu einer Tieffeldverschiebung der ¹³C-Resonanz um ca. $\Delta\delta = 20\text{--}21$ ppm. Auch der Austausch einer Phenylgruppe durch *tert*-Butyl verschiebt die C-2-Resonanz um $\Delta\delta = 19.58$ ppm nach größeren δ -Werten, wie ein Vergleich der Daten von **12d** und **12e** lehrt (Tab. 1).

Tab. 1. Ausgewählte ¹³C{¹H}-NMR-Daten von **6f**, **12** und **20b, c**

	δ [ppm] ^{a)}		
	C-2	C-4	C-5
6f	140.44	185.22	125.03
12a	160.37	182.84	104.41
12b	140.16	185.21	125.39
12c	172.86	180.97	111.17
12d	153.28	181.29	115.82
12e	149.11	183.30	111.78
12f	167.07	175.29	88.05
20b ^{b)}	82.64	193.60	^{c)}
20c ^{b)}	82.83	193.45	^{c)}

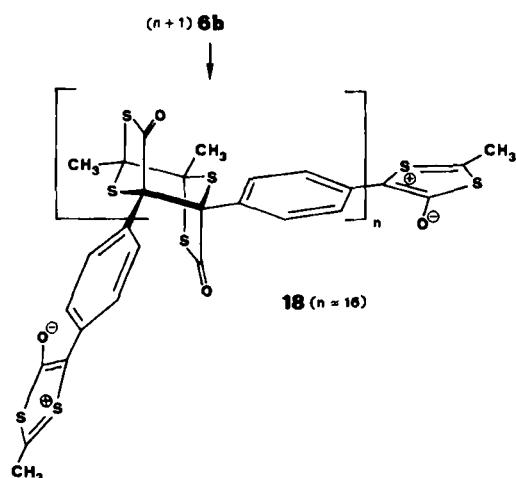
^{a)} $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – ^{b)} C-Numerierung wie im Monomeren. – ^{c)} Resonanz im Aromatenbereich.

Die korrekten Molekül-Ionen in den Massenspektren von **6a, f**, **12** und **17** erscheinen mit relativen Intensitäten von nur 16–0.2%, und die Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **6a**, **17a, b** bieten bei $m/z = 121$ das gemeinsame Schlüsselfragment-Ion C₆H₅CS⁺. Während die einkernigen Vertreter **12b, c** das Fragment-Ion R¹CS⁺ zeigen, tritt in **12a** darüber hinaus noch das Ion R²CS⁺ als Basispeak auf.

5. Überführung von 5b in das Polymere 18

Da nach früheren Ergebnissen das einkernige 2-Methyl-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat im Zuge der Synthese rasche Dimerisierung erleidet¹⁵⁾, während das Substitutionsisomere 12e stabil ist²⁾, erwarteten wir aufgrund des analogen Substitutionsmusters auch bei der Anhydrocyclisierung von 5b entweder Dimerisierung oder Polymerisation des intermediär gebildeten Bis(1,3-dithiolylium-4-olats) 6b. Demgegenüber verhindert die Einführung der raumerfüllenden *tert*-Butyl-Gruppe in die 2-Stellung des einkernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-ons die Dimerisierung, wie die Existenz des Monomeren 12c lehrt.

Tatsächlich fallen bei der Anhydrocyclisierung von 5b – diesmal mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid ausgeführt – 76% 18 als hellvioletttes Pulver mit Zersetzungspunkt > 390 °C an.



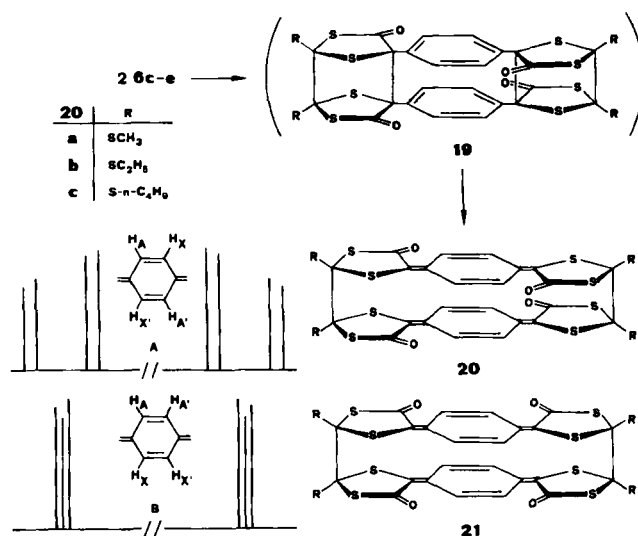
Im IR-Spektrum weist 18 eine C=O-Bande im typischen Bereich von Thiollactonen¹⁵⁾ bei 1700 sowie eine C=C-Valenzschwingung bei 1605 cm⁻¹ auf; die Breite dieser Banden ist für Polymere charakteristisch. Laut Elementaranalyse und dampfdruckosmotrisch ermittelter mittlerer Molekülmasse von 5800 (ber. 5754) handelt es sich bei 18 um ein Heptadecamer ($n \approx 16$) von 6b. Auch die Lage und Intensität der längstwelligsten Absorptionsbande bei λ_{\max} (lg ϵ) = 485 nm (4.35) im UV-VIS-Spektrum von 18 ($n = 16$) ist in Einklang mit der Anwesenheit von zwei konjugativ nicht miteinander gekoppelter 1,3-Dithiolylium-4-olat-Einheiten im Heptadecameren¹⁾.

Die hier beobachtete Polymerisation von in situ bereitetem 6b findet eine Parallele im Oligomerisierungsverhalten des 2,2'-(1,4-Phenyl)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olats)¹⁾ sowie in der Dimerisierung des einkernigen 2-Methyl-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olats¹⁵⁾. Da letztere Verbindung das gleiche Substitutionsmuster wie 6b aufweist und laut Röntgenstrukturanalyse¹⁶⁾ die beiden neuen σ -Bindungen im Zuge der Dimeren-Bildung jeweils zwischen den 2- und 5-Positionen der beiden Fünfringe ausgebildet werden, schlagen wir für das Heptadecamere eine analoge, in Formel 18 ($n = 16$) skizzierte Stereochemie vor.

6. Dimerisierung von 6c–e zu 20a–c

Beim Erhitzen des schwerlöslichen Bis(1,3-dithiolylium-4-olats) 6c in Toluol beobachtet man einen Farbwechsel von

Blauviolett nach Dunkelrot, und es scheiden sich 79% 20a als grünschimmernde, braunrote Kristalle ab.



Im IR-Spektrum von 20a treten anstelle der Pseudothiollacton-Schwingung von 6c bei 1587 zwei neue C=O-Banden bei 1654 und 1648 sowie C=C-Schwingungen bei 1615 sh, 1582 und 1518 cm⁻¹ auf. Wie der Farbwechsel bereits signalisiert, liegt jetzt die sehr intensive, längstwellige Absorptionsbande im UV-VIS-Spektrum bei λ_{\max} (lg ϵ) = 490 (5.03), sie ist somit gegenüber dem Maximum von 6c um $\Delta\lambda = 83$ nm hypsochrom verschoben.

Ein analoges Verhalten zeigen auch die Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) 6d und e beim Erwärmen in Toluol; hierbei fallen 20b (73%) bzw. c (76%) als grünschimmernde, braunrote Kristalle mit längstwelliger UV-VIS-Absorption bei $\lambda_{\max} = 492$ nm an. Laut Elementaranalysen-Daten und den dampfdruckosmotrisch am Beispiel von 20b, c ermittelten Molekülmassen liegen bei 20a–c Dimere von 6c–e vor. Die UV-VIS-spektroskopische Verfolgung der Dimerisierung von 6c oder 6d in Chloroform bei Raumtemperatur ergibt im ersten Fall bereits nach 24 h isosbestische Punkte bei $\lambda = 371$ und 521, während im zweiten Fall isosbestische Punkte bei 370 und 522 nm erst nach zehn Tagen beobachtbar sind.

Da die Dimere 20 im Bereich 1596–1578 cm⁻¹, wo der einkernige Vertreter 12b absorbiert, keine C=O-Bande im IR-Spektrum aufweisen, spricht dies für die Beteiligung beider mesoionischer Kerne von 6c–e am Dimerisierungsprozeß. Nach einer früheren Studie sind die einkernigen 2-(Alkylthio)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olate – ausgenommen Alkyl = *tert*-Butyl – in ihrer monomeren Form nicht isolierbar; bei der Kristallisation fallen vielmehr Dimere an, die sich in einem temperatur- und lösungsmittelabhängigen reversiblen Gleichgewicht mit den Monomeren befinden¹⁵⁾. Überträgt man die damaligen Befunde auf die Dimerisierung von 6c–e, so wären gespannte Paracyclophane vom Typ 19 zu erwarten. Gegen Konstitution 19 spricht jedoch die intensive Farbe – 19 sollte farblos sein – und die fehlende C=O-Bande bei 1700–1697 cm⁻¹, die für Thiollactone typisch ist¹⁵⁾.

Weitere konstitutionelle Hinweise bieten die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. So tritt die ^{13}C -Resonanz der C-Atome C-2, C-2' von **20b, c** bei ca. $\delta = 82$ auf, während C-5, -5' im Aromatenbereich absorbieren. Auch die Resonanzlage der Carbonylkohlenstoffe C-4, -4' (Tab. 1) ist charakteristisch für Thiolester. Diese Befunde sind mit den beiden in Frage kommenden Bis(chinodimethan)-Abkömmlingen vom Typ **20** und **21** in Einklang.

Auch die für die tiefe Eigenfarbe der Dimeren verantwortliche UV-VIS-Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 490\text{--}492$ nm sowie deren große molare Extinktion ($\lg \epsilon = 5.03\text{--}5.12$) sind mit der Bis(chinodimethan)-Struktureinheit durchaus vereinbar. Vergleichsweise liegt in 7,7,8,8-Tetracyan-1,4-benzochinodimethan die längstwellige Absorption bei $\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 395 (4.80)^{17)}$, und im Push-Pull-substituierten 7,7-Dicyan-8,8-(ethylendithio)-1,4-benzochinodimethan erscheint diese Bandengruppe nach 550 nm (4.69)¹⁸⁾ bathochrom verschoben. Die Dimeren **20** absorbieren somit fast genau zwischen diesen beiden Extremen, und zwar mit etwa doppelt so großer molarer Extinktion, was für die Anwesenheit von zwei Chinodimethan- π -Systemen in **20** spricht.

Eine klare Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Bis(chinodimethan)-Konstitutionen **20** und **21** gestatten jedoch die ^1H -NMR-Spektren. Die acht Chinodimethan-Wasserstoffe in **20** oder **21** bilden zwei identische AA'XX'-Spinsysteme, die wegen der unterschiedlichen Kernanordnungen an den Sechsringen von **20** und **21** Anlaß zu zwei verschiedenen Spektren geben sollten. Nach dem Ergebnis einer Spektren-Simulation verursachen die Chinodimethan-Wasserstoffe in **20** bei Zugrundelegung der Kopplungskonstanten $J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X'}} = 9.5$, $J_{\text{AX'}} = J_{\text{A'X}} = 2.0$ und $J_{\text{AA'}} = J_{\text{XX'}} = 0.0$ Hz ein Spektrum vom Typ A (s. neben Formel **20**), während für die Protonen-Anordnung in **21** ($J_{\text{AX}} = J_{\text{A'X'}} = 2.0$, $J_{\text{AX'}} = J_{\text{A'X}} = 0.0$, $J_{\text{AA'}} = J_{\text{XX'}} = 9.5$ Hz) ein Spektrum vom Typ B resultiert, das zwei Triplets mit inversen Intensitäten beinhaltet. Tatsächlich erscheinen die Chinodimethan-Wasserstoffe in den ^1H -NMR-Spektren von **20b, c** auf den ersten Blick als Dublett eines AB-Systems entsprechend dem Spektrum vom Typ A, wodurch Konstitution **20** für die Dimeren eindeutig belegt ist.

Die hier beschriebene Dimerisierung unter Beteiligung beider mesoionischer Ringsysteme von **6c–e** ist bemerkenswert, da in der Reihe der 2,2'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) bei einem Vertreter zwar auch eine Dimerisierung beobachtet worden ist, die jedoch nur unter Beteiligung von je einer mesoionischen Einheit stattfand¹⁾. In der Reihe der einkernigen 2-(Alkylthio)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olate beobachteten wir stereochemisch analog **19** aufgebaute Dimere in den Fällen, wo die Alkylgruppen Methyl, Ethyl oder Allyl war¹⁵⁾. Demgegenüber verhindert die raumerfüllende *tert*-Butylthio-Gruppe offenbar die Dimerisierung sowohl der einkernigen **12b** als auch des zweikernigen Vertreters **6f**.

Beim Erwärmen von **20b** in Dioxan auf 110°C beobachtet man Violettfärbung der Lösung, und im IR-Spektrum baut sich bei 1615 eine C=O-Bande auf Kosten der Absorption bei 1653 cm^{-1} auf. Auch beim Erhitzen von **20b** in Xylol auf 135°C tritt Blaufärbung ein, und im UV-VIS-Spektrum erscheint die **6d** zuzuordnende Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 591$ nm. Erwärmt man jedoch die Xylol-

Lösung so lange auf 135°C, bis das zweite Maximum bei $\lambda = 493$ nm noch als Schulter erkennbar ist, so nimmt bei 20°C innerhalb von 2 h die Intensität der längstwelligen Bande wieder ab, und bei 496 nm baut sich die Absorption des Dimeren **20b** wieder auf. Bei längerem Erhitzen der Lösung wechselt – vermutlich infolge Zersetzung – die Farbe langsam von Blau nach Rotviolett.

Wie diese Versuche belegen, befindet sich das Dimere **20b** in Lösung offensichtlich mit dem Monomeren **6d** in einem temperaturabhängigen reversiblen Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur auf der Seite des Dimeren liegt und sich bei Temperaturerhöhung zugunsten des Monomeren **6d** verlagert.

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 Registrierung einiger Massenspektren sowie der Bayer AG, der BASF AG und der Hoechst AG für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. – UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550 und 124. – ^1H -NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, registrierte man die ^1H -NMR-Spektren bei 60 MHz. – ^{13}C -NMR-Spektren: Varian FT 80 A (20 MHz), $\delta = 0.00$ für Tetramethylsilan. – Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. – Schmelzpunkte: Modell Gallenkamp (Metallblock) und Modell 510 der Fa. Büchi, unkorrigiert.

Synthese der Vorstufen

DL-1,4-Phenylendis(hydroxyacetonylnitril) (**1**) und *DL*-1,4-Phenylendis(hydroxyessigsäure) (**2**): Die Mischung aus 440 ml gesättigter Natriumhydrogensulfid-Lösung und 600 ml Wasser versetzt man mit 100.0 g (0.746 mol) Terephthalaldehyd, kühlt auf 0°C und tropft innerhalb von 90 min 106.0 g (2.16 mol) Natriumcyanid in 600 ml Wasser hinzu. Die Suspension wird noch 4 h bei 5–10°C gerührt, dann 7 mal mit je 150 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat werden die vereinigten Etherphasen eingengt. Das farblose, kristalline **1** wird mit 220 ml konz. Salzsäure versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h Erwärmen auf 60–70°C fällt **2** teilweise aus. Man engt i. Vak. ein, löst **2** in Dioxan, saugt von ungelöstem Ammoniumchlorid ab, engt nochmals ein und kristallisiert aus Dioxan zu 142.6–96.8 g (84–57%) farblosen Nadeln mit Zers.-P. 214–215°C um (Schmelzpunkttröhrchen bei ca. 200°C in den Schmelzpunktapparat einbringen).

1: IR (KBr): 3475 und 3395 cm^{-1} (OH), 2243 (CN).

2: IR (KBr): 3452 cm^{-1} , 2920 und 2630 (OH), 1725 (C=O), 1515 (C=C) [Lit.⁶⁾ 1690 cm^{-1} (C=O)]. – ^1H -NMR ([D₆]DMSO, 90 MHz): $\delta = 4.99$ (s, br.; 4H, 4OH, mit D₂O austauschbar), 5.03 (s; 2H, 2CH), 7.38 (s; 4H; *p*-disubst. C₆H₄). – MS (260°C): m/z (%) = 226 (3, M⁺), 181 (100, M⁺ – OH – CO), 164 (6, M⁺ – H₂O – CO₂), 136 (21, 164 – CO), 107 (27).

C₁₀H₁₀O₆ (226.2) Ber. C 53.10 H 4.46 Gef. C 52.77 H 4.39

DL-1,4-Phenylendis(bromessigsäure) (**3**): Die gerührte und auf 70°C (Bad) erwärmte Suspension aus 15.0 g (66.4 mol) **2** und 30 ml Ethanol wird tropfenweise mit 1.0 ml konz. Salzsäure versetzt, nach vollständiger Lösung (ca. 15 min) filtriert und das Filtrat i. Vak.

eingengt. Den halbkristallinen Rückstand versetzt man mit 90 ml 63proz. wäßrigem Bromwasserstoff, läßt 4 d bei Raumtemp. stehen und erhitzt 2 h auf 120°C (Bad). Nach langsamem Zusatz von 25 ml 80proz. Schwefelsäure erwärmt man noch 1 h auf 100°C (Bad), kühlt ab, verdünnt mit 120 ml Wasser und saugt den Niederschlag ab. Umkristallisieren aus Dioxan liefert 15.5 g (66%) farblose Nadeln mit Schmp. 201–202°C. — IR (KBr): 3400–2200 cm⁻¹ (OH), 1726 und 1701 sh (C=O). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 5.56 (s; 2H, 2CH), 6.40–7.00 (s, br.; 2H, 2OH, mit D₂O austauschbar), 7.60 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — MS (220°C): *m/z* (%) = 352 (7, C₁₀H₈⁷⁹Br⁸¹BrO₄⁺), 273, 271 (48, 51, M⁺ – Br), 228, 226 (11, 12, M⁺ – HBr – CO₂), 191 (100, M⁺ – HBr – Br), 147 (71, 191 – CO₂), 91 (57), 82, 80 (80, 81, H^{81,79}Br).

C₁₀H₈Br₂O₄ (352.0) Ber. C 34.12 H 2.29 Br 45.41
Gef. C 34.16 H 2.26 Br 45.37

Diethylammonium-dithiobenzoat (4a): Die nach Lit.¹⁹⁾ aus Natriummethanolat, Schwefel und Benzylchlorid erhaltene Dithiobenzoensäure wird nach Lit.²⁰⁾ zu 57% (bezogen auf Benzylchlorid) weinroten Nadeln mit Schmp. 102–103°C (aus Essigester, Lit.²⁰⁾ 101–102°C) umgesetzt.

Pyridinium-2,2-dimethyldithiopropionat (4h): Die unter Stickstoff-Schutz aus 8.87 g (0.365 mol) Magnesiumspänen, 610 ml absol. Tetrahydrofuran und 52.3 g (0.382 mol) *tert*-Butylbromid bereitete Grignard-Lösung versetzt man mit 5.23 g (18.2 mmol) Kupfer(I)-bromid und läßt bei –50°C (Bad) 30.2 g (0.397 mol) absol. Carbondisulfid zutropfen. Nach Erwärmen auf 0°C wird 21 h bei 2°C gelagert, mit Eis und verd. Salzsäure hydrolysiert und mit Ether extrahiert. Nach Reinigung durch Einschütteln in 10proz. Natronlauge, Ansäuern und Aufnehmen in Ether wird die getrocknete Etherphase bei 0°C bis zum Ausbleiben einer Trübung an der Eintropfstelle tropfenweise mit Pyridin (ca. 2 ml) versetzt und dann vorsichtig i. Wasserstrahlvak. eingengt. Sublimation des Rückstands bei 20°C/20 Torr ergibt 3.33 g (4%) orangefarbene Prismen mit Schmp. 61–62.5°C. — IR (KBr): 2080 und 1970 cm⁻¹ (NH⁺), 1631, 1594 und 1520 (C=C, C=N), 947 (CS₂). — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 245 nm (3.45), 250.5 (3.44), 256 (3.40), 262 (sh, 3.28), 299 (3.93), 463 (1.30), 490 (1.35). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.98 (s; 1H, NH), 7.08–7.80 (m; 3H, Pyridin-3-, -4-, -5-H), 8.50–8.67 (m; 2H, Pyridin-2-, -6-H). — MS (135°C): *m/z* (%) = 134 (40, C₅H₁₀S₂⁺), 101 (65, C₅H₉S⁺), 79 (67, C₅H₅N⁺), 57 (100, C₄H₅⁺), 41 (68, C₃H₃⁺).

C₁₀H₁₃NS₂ (213.4) Ber. C 56.29 H 7.09 N 6.57
Gef. C 56.22 H 7.25 N 6.67

4,4'-Biphenylylenbis(essigsäure) (14a): Eine Suspension aus 431 g (3.23 mol) Aluminiumtrichlorid und 700 ml absol. 1,2-Dichlorethan versetzt man tropfenweise bei einer Innentemp. von 20°C (Eiskühlung) mit 431 g (5.49 mol) Acetylchlorid und tropft anschließend während 1 h bei 20°C (Innentemp.) 154 g (1.00 mol) Biphenyl in 250 ml absol. 1,2-Dichlorethan zu. Nach 12 h gießt man vorsichtig auf 1500 g Eis, bringt das Aluminiumhydroxid mit konz. Salzsäure in Lösung und saugt den verbliebenen Feststoff ab. Die vom Filtrat abgetrennte organische Phase wird zweimal mit je 400 ml Wasser gewaschen und i. Vak. eingengt. Den Eindampfrückstand kristallisiert man gemeinsam mit dem Filtrerrückstand aus Ethanol zu insgesamt 161 g (68%) 4,4'-Diacetyl**biphenyl** (13a) als blaßgelbe, blättrige Kristalle mit Schmp. 187–188°C (Lit.²¹⁾ 43%, 191°C) um. — Die Überführung von 13a in 14a gelingt mit 68–80% Ausbeute nach Lit.⁷⁾, Schmp. 278–280°C (Lit.⁷⁾ 76%, Schmp. 280–282°C).

DL-4,4'-Biphenylylenbis(bromessigsäure) (15a): 10.0 g (37.0 mmol) 14a und 14.5 ml Thionylchlorid erwärmt man auf 80°C

(Bad), wobei unter lebhafter Gasentwicklung der Feststoff in Lösung geht. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3 h) wird i. Wasserstrahlvak. bei 60–70°C (Bad) eingengt. Zur Entfernung des restlichen Thionylchlorids versetzt man den Rückstand mit 5 ml absol. Benzol und engt erneut ein. Die Operation wird noch einmal wiederholt. Das erhaltene 4,4'-Biphenylylenbis(acetylchlorid) nimmt man in 70 ml Tetrachlormethan auf und versetzt unter Bestrahlung mit einer 150-W-Wolframdrahtlampe innerhalb von 30 min tropfenweise mit 4.0 ml (78.1 mmol) Brom. Nach Zugabe von 6.0 ml Sulfurylchlorid setzt heftige Gasentwicklung ein. Man läßt 12 h stehen, setzt nochmals 2.0 ml Sulfurylchlorid zu, bestrahlt weitere 7 h bei 65°C (Bad), engt i. Vak. ein und kristallisiert den Rückstand aus Tetrachlormethan/Petrolether um. Die erhaltenen gelblichen Kristalle (13.5 g) erwärmt man mit 24.8 ml 98proz. Ameisensäure auf dem Wasserbad, wobei ab ca. 70°C eine etwas heftige Reaktion eintritt. Nach 1 h bei 90°C (Bad) destilliert man die Ameisensäure ab und kristallisiert den Rückstand aus Eisessig zu 8.87 g (56%) feinen, farblosen Kristallen mit Zers.-P. 185–187°C um. Auch mehrfaches Umkristallisieren erbrachte keine zufriedenstellende Elementaranalyse. — IR (KBr): 3300–2300 cm⁻¹ (OH), 1710 (C=O), 1600 (C=C). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.96 (s; 2H, 2OH, mit D₂O austauschbar), 5.63 (s; 2H, 2CH), 7.67 (mc; 8H, 2 *p*-disubst. C₆H₄). — MS (184°C): *m/z* (%) = 428 (2, C₁₆H₁₂⁷⁹Br⁸¹BrO₄⁺), 349, 347 (20, 20, M⁺ – Br), 268 (15, M⁺ – 2 Br), 178 (13, M⁺ – 2 HBr – 2 CO₂), 82 (100, H^{81,79}Br⁺), 81, 79 (40, 43, ^{81,79}Br⁺), 44 (17, CO₂⁺).

C₁₆H₁₂⁷⁹Br₂O₄ Ber. 425.9102 Gef. 425.9116 (MS)

1,3-Phenylenbis(essigsäure) (14b): Aus 1,3-Bis(brommethyl)benzol¹¹⁾ erhält man analog der in Lit.⁸⁾ beschriebenen Methode 83% 1,3-Phenylenbis(acetonitril) (13b) als blaßgelbes Öl mit Sdp. 172°C/0.1 Torr, das mit 69% Ausbeute zu 14b mit Schmp. 170–171°C (Lit.²²⁾ 90%, Schmp. 171–172°C) verseift wird.

DL-1,3-Phenylenbis(bromessigsäure) (15b): 14b ergibt nach Lit.⁹⁾ 69% farblose Kristalle mit Schmp. 131–133°C (Lit.⁹⁾ 89%, Schmp. 126–128°C).

Substituierte (Thioxomethylthio)essigsäuren

Allgemeine Arbeitsweise für die Synthese von 5a–c, e, 9, 11 und 16: Zur Darstellung von 5a, b, e und 9 tropft man zur gerührten Lösung aus 4 in Aceton bei der angegebenen Temp. innerhalb der angegebenen Zeit eine Acetonlösung der entsprechenden DL- α -Bromessigsäure 3 oder 10, rührt noch ca. 12 h bei Raumtemp., saugt das ausgeschiedene Salz ab, wäscht mit Aceton nach und engt das Filtrat i. Vak. ein. Im Falle der Darstellungen von 5c und 11 fügt man portionsweise pulverisiertes 3 bzw. 10 zur Acetonlösung aus 4c bzw. Etherlösung aus 4h, während bei der Synthese von 16 die Zugabefolge der Acetonlösungen von 4a und 15 vertauscht wird. Den Eindampfrückstand verteilt man zwischen Wasser und Ether, schüttelt die Etherphase mehrmals mit verd. Natriumcarbonatlösung aus, wäscht den Sodaauszug zweimal mit Ether, säuert mit 2 N H₂SO₄ an und saugt entweder den ausgefallenen Niederschlag ab oder arbeitet über die Etherphase auf.

DL-1,4-Phenylenbis{(thiobenzoyl)thio}essigsäure (5a): Aus 10.6 g (30.1 mmol) 3 und 15.0 g (66.1 mmol) 4a, jeweils gelöst in der Mindestmenge Aceton, erhält man (2 h, 0°C) 6.82 g (45%) rote Nadeln mit Zers.-P. 214–215°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3500–2400 cm⁻¹ (OH), 1708 (C=O), 1048 (C=S). — UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 226 nm (4.43), 301 (4.48), 334 (sh, 4.15), 497 (2.31). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 3.08–3.77 (s, br.; 2H, 2 OH, mit D₂O austauschbar), 5.87 (s; 2H, 2 CH), 7.37–8.07 (m; 10H, 2 C₆H₅), 7.63 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). — MS: *m/z* (%) = 498 (0.9, M⁺), 345 (4, M⁺ – C₆H₅CS₂), 332 (4, M⁺ – CO₂ –

C_6H_5CHS), 331 (3, $M^+ - CO - OH - C_6H_5CHS$), 223 (5, 345 - C_6H_5CHS), 210 (6, 331 - C_6H_5CS), 178 (7, 210 - S), 160 (5, 178 - H_2O), 154 (14, $C_6H_5CS_2H^+$), 121 (100, $C_6H_5CS^+$), 105 (20, $C_6H_5CO^+$), 77 (45).

$C_{24}H_{18}O_4S_4$ (498.7) Ber. C 57.81 H 3.64 S 25.72
Gef. C 57.87 H 3.66 S 25.77

DL-1,4-Phenylenbis}[(thioacetylthio)essigsäure} (5b): 8.71 g (24.7 mmol) **3** in 60 ml Aceton und 10.0 g (58.5 mmol) Pyridinium-dithioacetat (**4b**)^{23,24} in 90 ml Aceton (1.5 h, 0°C) ergeben 2.71 g (29%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 203°C (aus Methanol). - IR (KBr): 3300-2300 cm^{-1} (OH), 1713 (C=O). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 221 nm (sh, 4.30), 303 (4.37), 454 (1.96). - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.83 (s; 6H, 2 CH₃), 5.54 (s, br.; 2H, 2 OH, mit D₂O austauschbar), 5.67 (s; 2H, 2 CH), 7.51 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). - MS (160°C): *m/z* (%) = 374 (2, M⁺), 330 (1, M⁺ - CO₂), 283 (10, M⁺ - CH₃CS₂), 265 (9, 283 - H₂O), 239 (9, 283 - CO₂), 147 (18), 91 (32, CH₃CS₂⁺), 59 (100, CH₃CS⁺), 44 (23).

$C_{14}H_{14}O_4S_4$ (374.5) Ber. C 44.90 H 3.77 S 34.25
Gef. C 44.83 H 3.78 S 34.21

DL-1,4-Phenylenbis}[(methylthio)thioxomethylthio)essigsäure} (5c): 11.0 g (61.0 mmol) Kalium-methyl-trithiocarbonat-monohydrat (**4c**)²⁵ in 120 ml Aceton und 10.6 g (30.1 mmol) **3** (20°C) liefern 8.43 g (64%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 224-225°C (aus Ethanol). - IR (KBr): 3300-2200 cm^{-1} (OH), 1712 (C=O), 1073 (C=S). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm (4.31), 305 (4.50), 431 (2.23). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.76 (s; 6H, 2 CH₃), 5.80 (s; 2H, 2 CH), 7.47 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄); OH-Signale nicht lokalisierbar. - MS (218°C): *m/z* (%) = 438 (0.1, M⁺), 394 (0.2, M⁺ - CO₂), 362 (0.3, M⁺ - CO₂ - S), 124 (9, CH₃CS₂H⁺), 91 (53, CH₃SCS⁺), 76 (100, C₆H₄⁺, CS₂⁺), 48 (27, CH₃SH⁺), 47 (34), 44 (32).

$C_{14}H_{14}O_4S_6$ (438.7) Ber. C 38.33 H 3.22 S 43.86
Gef. C 38.38 H 3.20 S 43.76

DL-1,4-Phenylenbis}[(ethylthio)thioxomethylthio)essigsäure} (5d): Unter Eiskühlung und Rühren versetzt man die Lösung aus 1.15 g (20.5 mmol) Kaliumhydroxid und 4.0 ml Wasser mit 1.25 g (20.2 mmol) Ethanthiol, tropft anschließend 1.60 g (21.1 mmol) Carbondisulfid zu und rührt 1.5 h. Zur tiefgelben Reaktionslösung des Kalium-ethyl-trithiocarbonats (**4d**) fügt man eine eiskalte, mit 1.10 g (10.4 mmol) Natriumcarbonat neutralisierte Lösung aus 3.52 g (10.0 mmol) **3** und 40 ml Wasser und rührt noch 2 h unter Eiskühlung weiter. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Ether säuert man die wäßrige Phase mit 2 N H₂SO₄ an und arbeitet über die Etherphase auf. Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergibt 2.91 g (62%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 189-190°C. - IR (KBr): 3300-2200 cm^{-1} (OH), 1710 (C=O), 1080 (C=S). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 231 nm (4.34), 306 (4.50), 428 (2.29). - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.31 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H, 2 SCH₂CH₃), 3.41 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H, 2 SCH₂CH₃), 5.96 (s; 2H, 2 CH), 7.60 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 8.20 (s, br.; 2H, 2 OH, mit D₂O austauschbar). - MS: *m/z* (%) = 209 (1, M⁺ - CO₂ - CS₂ - C₂H₅SCS₂), 166 (14, M⁺ - 2 CO₂ - 2 CS₂ - 2 C₂H₆), 138 (6, C₂H₅SCS₂H⁺), 105 (40, C₂H₅SCS⁺), 77 (31), 76 (100, C₆H₄⁺, CS₂⁺), 44 (40).

$C_{16}H_{18}O_4S_6$ (466.7) Ber. C 41.18 H 3.89 S 41.22
Gef. C 41.31 H 3.93 S 41.25

DL-1,4-Phenylenbis}[(butylthio)thioxomethylthio)essigsäure} (5e): 7.04 g (20.0 mmol) **3** in 40 ml Aceton und 9.81 g (44.1 mmol) Kalium-*n*-butyl-trithiocarbonat-monohydrat (**4e**)²⁵ in 60 ml Aceton (0.5 h, 20°C) liefern 4.64 g (44%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 196-197°C (aus Methanol). - IR (KBr): 3300-2200 cm^{-1} (OH), 1710 (C=O), 1062 (C=S). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 232 nm

(4.34), 307 (4.52), 431.5 (2.29). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 0.76-1.86 (m; 14H, 2 [CH₂]₂CH₃), 3.37 (t, *J* = 6.4 Hz; 4H, 2 SCH₂), 5.82 (s; 2H, 2 CH), 7.51 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄), 12.4-13.8 (s, br.; 2H, 2 OH). - MS (203°C): *m/z* (%) = 522 (0.2, M⁺), 478 (0.4, M⁺ - CO₂), 446 (0.4, M⁺ - CS₂), 357 (3, 446 - C₄H₈S), 313 (4, 357 - CO₂), 269 (2, 313 - CO₂), 193 (7, 269 - CS₂), 133 (65, C₄H₉SCS⁺), 90 (71, C₄H₉SH⁺), 89 (65, C₄H₉S⁺), 76 (100, C₆H₄⁺, CS₂⁺), 57 (89, C₄H₉⁺), 56 (81).

$C_{20}H_{26}O_4S_6$ (522.8) Ber. C 45.95 H 5.01 S 36.80
Gef. C 46.06 H 5.10 S 36.55

DL-1,4-Phenylenbis}[(tert-butylthio)thioxomethylthio)essigsäure} (5f): Analog der **5d**-Darstellung erhält man aus 4.00 g (71.4 mmol) Kaliumhydroxid, 14.0 ml Wasser, 6.50 g (72.2 mmol) 1,1-Dimethylethanthiol, 5.50 g (72.4 mmol) Carbondisulfid sowie 12.3 g (34.9 mmol) mit Natriumcarbonat neutralisiertem **3** in 140 ml Wasser nach Ansäuern 11.5 g (63%) gelbe Nadeln mit Zers.-P. 210°C (aus Methanol). - IR (KBr): 3300-2300 cm^{-1} (OH), 1696 (C=O), 1070 (C=S). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 233 nm (4.35), 310 (4.50), 449 (2.12). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.58 [s; 18H, 2 C(CH₃)₃], 4.33-5.40 (s, br.; 2H, 2 OH), 5.70 (s; 2H, 2 CH), 7.43 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). - MS (190°C): *m/z* (%) = 429 (0.06, M⁺ - CS₂ - OH), 390 (0.2, M⁺ - CS₂ - C₄H₈), 334 (0.2, 390 - C₄H₈), 91 (15), 76 (100, C₆H₄⁺, CS₂⁺), 57 (39, C₄H₉⁺), 56 (23, C₄H₈⁺), 44 (14).

$C_{20}H_{26}O_4S_6$ (522.8) Ber. C 45.95 H 5.01 S 36.80
Gef. C 46.05 H 5.01 S 36.69

DL-(Ethylthio) [(thiobenzoyl)thio)essigsäure} (8): In wenigen min tropft man zur gerührten Lösung aus 4.81 g (40.0 mmol) (Ethylthio)essigsäure²⁶ in 60 ml Tetrachlormethan 3.24 ml (40.0 mmol) Sulfurylchlorid, versetzt nach Beendigung der heftigen Gasentwicklung mit 2 mg 2,2'-Azobisobutyronitril und engt nach 1 h bei Raumtemp. im Rotavapor ein. Die zurückbleibende ölige DL-Chlor(ethylthio)essigsäure (**7**) wird in 50 ml Acetonitril aufgenommen und innerhalb von 3 min zu einer 50°C (Bad) warmen Lösung aus 9.62 g (40.3 mmol) Piperidinium-dithiobenzoat (**4g**)^{19,20} und 55 ml Acetonitril getropft. Nach 30 min Rühren engt man i. Vak. ein und verteilt den Rückstand zwischen Ether/Wasser. Man schüttelt die Etherphase mehrmals mit verd. Natriumcarbonatlösung aus, säuert die wäßrige Phase mit 2 N HCl an und arbeitet über die Etherphase auf. Aus Chloroform/Cyclohexan erhält man 2.89 g (27%) rote Prismen mit Schmp. 92-93°C. - IR (KBr): 3300-2300 cm^{-1} (OH), 1711 (C=O). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 224 nm (sh, 3.86), 301 (4.12), 333 (sh, 3.82), 500 (2.00). - ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.28 (t, *J* = 7.2 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.85 (q, *J* = 7.2 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 5.52 (s; 1H, CH), 7.26-7.77 (m; 3H, Aromaten-H), 7.91-8.13 (m; 2H, Aromaten-H), 10.21 (s, br.; 1H, OH). - MS (75°C): *m/z* (%) = 272 (3, M⁺), 255 (1, M⁺ - OH), 243 (3, M⁺ - C₂H₅), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 105 (27, C₃H₅S₂⁺), 77 (68).

$C_{11}H_{12}O_2S_3$ (272.4) Ber. C 48.50 H 4.44 S 35.31
Gef. C 48.55 H 4.38 S 35.06

DL-[(tert-Butylthio)thioxomethylthio)phenyllessigsäure} (9): 6.76 g (30.4 mmol) Kalium-*tert*-butyl-trithiocarbonat-monohydrat (**4f**)²⁵, 6.51 g (30.3 mmol) DL-Bromphenyllessigsäure (**10**)²¹ und 60 ml Aceton (1.5 h, 20°C) ergeben 5.63 g (62%) lange, gelbe Nadeln mit Zers.-P. 108-109°C (aus Chloroform/Petroläther; nach Zersetzung erstarrt die Probe, um erneut bei 125°C zu schmelzen). - IR (KBr): 3300-2200 cm^{-1} (OH), 1692 (C=O), 1070 (C=S). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ϵ) = 222.5 nm (4.16), 308 (4.21), 449 (1.85). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.73 (s; 1H, CH), 7.30 (mc; 5H, C₆H₅), 11.56 (s, br.; 1H, OH). - MS (67°C): *m/z* (%) = 300 (2, M⁺), 244 (3, M⁺ - C₄H₈), 168 (48, 244 - CS₂), 135 (23,

168 – SH), 122 (65, C₆H₅CHS⁺), 121 (68), 91 (14), 77 (32), 76 (47, CS₂⁺), 57 (100, C₄H₉⁺).

C₁₃H₁₆O₂S₃ (300.5) Ber. C 51.97 H 5.37 S 32.02
Gef. C 52.07 H 5.42 S 32.02

DL-[(2,2-Dimethylpropanthioyl)thio]phenyllessigsäure (**11**): 1.42 g (6.67 mmol) **4h**, 40 ml Ether und 1.54 g (7.16 mmol) **10**²⁾ (15 min, 2°C) liefern 1.27 g (71%) zitronengelbe Nadelchen mit Zers.-P. 140.5–142°C (aus Chloroform/Petrolether). – IR (KBr): 3300–2200 cm⁻¹ (OH), 1718 und 1704 sh (C=O); intensive Banden bei 1103, 918. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 305 nm (4.03), 458 (1.19). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 [s; 9H, C(CH₃)₃], 5.48 (s; 1H, CH), 7.30 (mc; 5H, C₆H₅), 11.63 (s, br.; 1H, OH). – MS (98°C): *m/z* (%) = 268 (11, M⁺), 235 (2, M⁺ – H₂O – CH₃), 207 (2, 235 – CO), 135 (23, C₆H₅CHCO₂H⁺), 121 (11, C₆H₅CS⁺), 101 (100, (CH₃)₃C₂S⁺), 91 (9), 77 (18).

C₁₃H₁₆O₂S₂ (268.4) Ber. C 58.17 H 6.01 S 23.89
Gef. C 58.06 H 5.97 S 23.76

DL-4,4'-Biphenylylenbis[(thiobenzoyl)thio]essigsäure (**16a**): 2.13 g (4.98 mmol) **15a** in 20 ml Aceton und 2.58 g (11.4 mmol) **4a** in 65 ml Aceton (1 h, 0°C) ergeben 1.99 g (70%) rosarote Kristalle mit Zers.-P. 116–126°C (aus Toluol). Nach mehrfacher verlustreicher Umkristallisation erhält man dunkelrote Kristalle mit Zers.-P. 152–153°C. – IR (KBr): 3300–2300 cm⁻¹ (OH), 1705 (C=O), 1043 cm⁻¹ (C=S). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 285 nm (4.52), 336 (sh, 4.12), 470 (sh, 2.07), 494 (2.25). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 5.89 (s; 2H, 2 CH), 6.03–6.90 (s, br.; 2H, 2 OH), 7.38–7.73 (m; 6H, Aromaten-H), 7.76 (s; 8H, 2 *p*-disubst. C₆H₄), 8.00–8.17 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (150°C): *m/z* (%) = 421 (0.2, M⁺ – C₇H₅S₂), 154 (17, C₆H₅CS₂H⁺), 121 (95, C₆H₅CS⁺), 105 (75), 77 (100). C₃₀H₂₂O₄S₄ (574.8) Ber. C 62.69 H 3.86 Gef. C 62.48 H 4.01

DL-1,3-Phenylenbis[(thiobenzoyl)thio]essigsäure (**16b**): 14.1 g (40.1 mmol) **15b** in 185 ml Aceton und 24.7 g (0.109 mol) **4a** in 280 ml Aceton (2 h, 0°C) liefern 10.8 g (54%) orangerote Kristalle mit Zers.-P. 206°C. – IR (KBr): 3300–2300 cm⁻¹ (OH), 1708 (C=O), 1044 (C=S). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 220 nm (sh, 4.54), 300.5 (4.42), 335 (sh, 4.08), 469 (sh, 2.15), 494 (2.28). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.47 (s, br.; 2H, 2 OH), 5.86 (s; 2H, 2 CH), 7.32–8.14 (m; 14H, Aromaten-H). – MS (212°C): *m/z* (%) = 498 (3, M⁺), 332 (14, M⁺ – CO₂ – C₇H₆S), 210 (28, 332 – C₇H₆S), 178 (37, 210 – S), 154 (20, C₆H₅CS₂H⁺), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 105 (30), 77 (66).

C₂₄H₁₈O₄S₄ (498.7) Ber. C 57.81 H 3.64 S 25.72
Gef. C 57.72 H 3.72 S 25.78

1,3-Dithiolylium-4-olate

Allgemeine Arbeitsweise für die Darstellung von **6a, c–f**, **12a–c**, **17a, b**: Eine auf 0°C gekühlte Lösung oder Suspension aus **5**, **8** oder **16** in absol. Ether (bei **5d** absol. Aceton) versetzt man unter Rühren mit eiskaltem Trifluoressigsäureanhydrid, saugt nach der angegebenen Zeit ab, wäscht gut mit Ether nach und trocknet. – Bei der Darstellung von **12b, c** nimmt man die Anhydrocyclisierung von **9** bzw. **11** mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid bei 0°C vor, saugt nach 1.5 h vom ausgeschiedenen *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff ab, wäscht mit Ether nach, engt das Filtrat i. Wasserstrahlvak. ein und bringt den Rückstand aus Petrolether zur Kristallisation.

5,5'-(1,4-Phenylen)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (**6a**): Aus 0.703 g (1.41 mmol) **5a**, 30 ml Ether und 1.1 ml Trifluoressigsäureanhydrid (3 h) erhält man 0.638 g (98%) rotschimmernde, tiefviolette Kristalle mit Zers.-P. 250–251°C (aus Pyridin). – IR (KBr): 1594 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 276 nm

(4.35), 305 (sh, 4.23), 330 (sh, 4.17), 620 (4.49). – MS: *m/z* (%) = 462 (16, M⁺), 313 (8, M⁺ – CO – C₆H₅CS), 221 (2, 313 – CO – 2 S), 164 (2, M⁺ – 2 CO – 2 C₆H₅CS), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 77 (9).

C₂₄H₁₄O₂S₄ (462.6) Ber. C 62.31 H 3.05 S 27.72
Gef. C 62.06 H 2.96 S 27.78

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(methylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat] (**6c**): 1.50 g (3.42 mmol) **5c**, 40 ml Ether und 2.5 ml Trifluoressigsäureanhydrid (0.5 h) ergeben 1.33 g (97%) violettes Pulver mit Zers.-P. 143–145°C. – IR (KBr): 1587 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 288 nm (4.15), 330 (4.18), 573 (4.25).

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(ethylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat] (**6d**): 1.02 g (2.19 mmol) **5d** in der Mindestmenge Aceton und 2.7 ml Trifluoressigsäureanhydrid (1.5 h) liefern 0.913 g (97%) violettes Pulver mit Zers.-P. 156–160°C. – IR (KBr): 1597 cm⁻¹ (C=O); (Dioxan): 1582 (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 293 nm (4.09), 331 (4.17), 577 (4.37). (Xylol): λ_{max} = 595, 313 nm. (Trifluoressigsäure): λ_{max} = 261, 298, 418 nm.

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(butylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat] (**6e**): 2.90 g (5.55 mmol) **5e**, 40 ml Ether und 6.9 ml Trifluoressigsäureanhydrid (1 h) ergeben 2.64 g (98%) violettes Pulver mit Zers.-P. 112–114°C. – IR (KBr): 1582 und 1573 cm⁻¹ (C=O), 842 und 820 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 292 nm (4.15), 331 (4.21), 578 (4.36).

5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(tert-butylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat] (**6f**): 4.00 g (7.65 mmol) **5f**, 40 ml Ether/Hexan (1:1) und 3.7 ml Trifluoressigsäureanhydrid liefern 2.83 g (76%) grünschimmernde, violette Nadeln mit Zers.-P. 206°C (aus Toluol). – IR (KBr): 1613 cm⁻¹ (C=O), 1591 (C=C). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 246 nm (sh, 4.18), 302 (4.10), 330 (4.11), 568 (4.45). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 [s; 18H, 2 C(CH₃)₃], 7.83 (s; 4H, *p*-disubst. C₆H₄). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 30.51 (6 C; 6 CH₃), 53.04 (2 C; 2 SC), 125.03 (2 C; C-5, -5'), 126.34 (4 C; Aromaten-C-2, -3, -5, -6), 130.55 (2 C; Aromaten-C-1, -4), 140.44 (2 C; C-2, -2'), 185.22 (2 C; C-4, -4'). – MS (115°C): *m/z* (%) = 486 (0.3, M⁺), 430 (0.4, M⁺ – C₄H₈), 374 (4, M⁺ – 2 C₄H₈), 298 (1, 374 – CS₂), 270 (2, 298 – CO), 238 (2, 270 – S), 210 (1, 238 – CO), 194 (2, 238 – CS), 166 (5, 194 – CO), 134 (2, 166 – S), 76 (100, C₆H₄⁺, CS₂⁺), 60 (32, COS⁺), 57 (32, C₄H₉⁺), 56 (32), 44 (20, CO₂⁺).

C₂₀H₂₂O₂S₆ (486.8) Ber. C 49.35 H 4.56 S 39.52
Gef. C 49.27 H 4.46 S 39.50

5-(Ethylthio)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12a**): 2.00 g (7.34 mmol) **8**, 25 ml Ether und 4.0 ml Trifluoressigsäureanhydrid (40 min) ergeben nach Zusatz von 40 ml Hexan, Absaugen, Einengen des Filtrats auf ca. 15 ml und Fällung mit 60 ml Hexan insgesamt 1.41 g (76%) weinrote Nadeln mit Zers.-P. 69–70°C (aus Dichlormethan/Hexan). – IR (KBr): 1663 cm⁻¹ (C=C), 1618 (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 252 nm (4.09), 269 (sh, 4.02), 294 (sh, 3.73), 367 (sh, 2.63), 503 (4.06). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (t, *J* = 7.3 Hz; 3H, SCH₂CH₃), 2.82 (q, *J* = 7.3 Hz; 2H, SCH₂CH₃), 7.58 (mc; 5H, C₆H₅). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃), die zur Identifizierung der C-Atome angebenen Multiplizitäten sind einem ¹H-gekoppelten Spektrum entnommen: δ = 14.47 (1 C; CH₃), 31.18 (1 C; CH₂), 104.41 (t; 1 C, C-5), 125.28 (2 C; 2 *m*-C), 129.71 (2 C; 2 *o*-C), 131.64 (1 C; *p*-C), 131.92 (1 C; *s*-C), 106.37 (m; 1 C, C-2), 182.84 (s; 1 C, C-4). – MS (85°C): *m/z* (%) = 254 (8, M⁺), 226 (2, M⁺ – CO), 121 (100, C₆H₅CS⁺), 105 (5, C₂H₅SCS⁺), 77 (50), 71 (70), 57 (93).

C₁₁H₁₀OS₃ (254.4) Ber. C 51.93 H 3.96 S 37.81
Gef. C 51.96 H 3.94 S 38.11

2-(tert-Butylthio)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12b**): Aus 1.01 g (3.36 mmol) **9**, 20 ml Ether und 0.699 g (3.39 mmol) Dicy-

clohexylcarbodiimid erhält man 0.605 g (64%) rote Kristalle mit Zers.-P. 78–79°C (aus Chloroform/Petroether). – IR (KBr): 1596 und 1578 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 288.5 nm (4.01), 317 (sh, 3.48), 505 (4.01). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 [s; 9H, C(CH₃)₃], 7.13–7.47 (m; 3H, Aromaten-H), 7.66–7.82 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 30.44 (3 C; 3 CH₃), 52.79 (1 C; SC), 125.39 (1 C; C-5), 126.25 (2 C; Aromaten-C), 127.74 (1 C; p-C), 128.94 (2 C; Aromaten-C), 131.07 (1 C; s-C), 140.16 (1 C; C-2), 185.21 (1 C; C-4). – MS (65°C): m/z (%) = 282 (0.2, M⁺), 226 (2, M⁺ – C₄H₈), 166 (0.7, 226 – COS), 150 (0.5, 226 – CS₂), 122 (3, C₆H₅CSH⁺), 121 (3, C₆H₅CS⁺), 77 (3), 57 (56, C₄H₉⁺), 56 (51), 43 (93), 41 (100, C₃H₃⁺).

C₁₃H₁₄OS₃ (282.5) Ber. C 55.28 H 5.00 S 34.06
Gef. C 55.47 H 5.07 S 33.95

2-tert-Butyl-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12c**): 1.01 g (3.76 mmol) **11**, 30 ml Ether und 0.854 g (4.15 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid (1.5 h) ergeben 0.642 g (68%) dunkelrote Nadeln mit Schmp. 91–92°C (aus Hexan). – IR (KBr): 1599 cm⁻¹ (C=O). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 286.5 nm (4.02), 309 (sh, 3.57), 479.5 (3.86). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.44 [s; 9H, C(CH₃)₃], 6.87–7.37 (m; 3H, Aromaten-H), 7.59–7.75 (m; 2H, Aromaten-H). – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 31.27 (3 C; 3 CH₃), 40.46 [1 C; C(CH₃)₃], 111.17 (1 C; C-5), 125.03 (2 C; Aromaten-C), 125.78 (1 C; p-C), 128.16 (2 C; Aromaten-C), 131.73 (1 C; s-C), 172.86 (1 C; C-2), 180.97 (1 C; C-4). – MS (63°C): m/z (%) = 250 (29, M⁺), 235 (1, M⁺ – CH₃), 222 (2, M⁺ – CO), 121 (36, C₆H₅CS⁺), 101 (100, C₅H₉S⁺), 77 (20), 67 (43, 101 – H₂S), 59 (33).

C₁₃H₁₄OS₂ (250.4) Ber. C 62.36 H 5.64 Gef. C 62.37 H 5.66

2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12d**)²⁾: ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 115.82 (1 C; C-5), 125.17 und 125.92 (4 C; 4 o-C), 127.14 (1 C; p-C), 128.91 und 129.64 (4 C; 4 m-C), 131.08 (1 C; p-C), 131.83 und 132.04 (2 C; 2 s-C), 153.28 (1 C; C-2), 181.29 (1 C; C-4).

5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12e**)²⁾: ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, Multiplizitäten aus ¹H-gekoppeltem Spektrum): δ = 10.87 (1 C; CH₃), 111.78 (q, ²J_{CH} = 7.4 Hz; 1 C, C-5), 124.93 und 129.57 (4 C; 2 o-C, 2 m-C), 130.34 (1 C; p-C), 132.17 (1 C; s-C), 149.11 (pseudo-t, ³J_{CH} = 3.1 Hz; 1 C, C-2), 183.30 (q, ³J_{CH} = 5.3 Hz; 1 C, C-4).

2-(Diethylamino)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**12f**)¹³⁾: ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 10.93 (2 C; 2 CH₃), 49.53 (2 C; 2 NCH₂), 88.05 (1 C; C-5), 122.58 (1 C; p-C), 123.31 (2 C; 2 o-C), 128.00 (2 C; 2 m-C), 134.82 (1 C; s-C), 167.07 (1 C; C-2), 175.29 (1 C; C-4).

5,5'-(4,4'-Biphenylyl)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (**17a**): 0.141 g (0.245 mmol) **16a**, 20 ml Ether und 0.37 ml Trifluoressigsäureanhydrid (1.5 h) liefern 0.119 g (90%) rotglänzende, violette Kristalle mit Zers.-P. 255–256°C (aus Xylol). – IR (KBr): 1607 und 1589 cm⁻¹ (C=O), 822 und 809 (p-disubst. C₆H₄-Wagging), 748 und 674 (C₆H₅-Wagging). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 254 nm (4.43), 275 (4.44), 322 (4.40), 341 (sh, 4.34), 580 nm (4.47). – MS (310°C): m/z (%) = 538 (5, M⁺), 478 (0.6, M⁺ – COS), 446 (4, 478 – S), 388 (44), 354 (14, M⁺ – 2 COS – 2 S), 121 (41, C₆H₅CS⁺), 105 (30), 77 (49), 64 (100), 60 (27, COS⁺).

C₃₀H₁₈O₂S₄ (538.7) Ber. C 66.88 H 3.37 Gef. C 66.92 H 3.52

5,5'-(1,3-Phenyl)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (**17b**): 3.95 g (7.92 mmol) **16b**, 40 ml Ether und 6.2 ml Trifluoressigsäureanhydrid (1 h) liefern 3.50 g (96%) goldglänzende, violette Schuppen mit Zers.-P. 229–230°C (aus Toluol). – IR (KBr): 1593 cm⁻¹ (C=O), 1553 (C=C). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 273 nm (4.45), 299 (4.38), 558 (4.39). – MS: m/z (%) = 462 (1, M⁺), 154

(9, C₆H₅CS₂H⁺), 121 (60, C₆H₅CS⁺), 105 (21), 91 (22), 77 (42), 64 (18), 60 (100, COS⁺), 44 (67).

C₂₄H₁₄O₂S₄ (462.6) Ber. C 62.31 H 3.05 S 27.72
Gef. C 62.11 H 3.13 S 27.49

Überführung von 5b in das Heptadecamere 18 (n ≈ 16): 0.561 g (1.50 mmol) **5b** in 30 ml Aceton versetzt man bei 0°C mit 0.650 g (3.16 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml Aceton und engt nach 2 h i. Vak. ein. Den Rückstand kocht man zweimal mit Methanol und fällt ihn dann aus Chloroform unter Zusatz von Methanol zu 0.384 g (76%) hellvioletter Pulver mit Zers.-P. > 390°C um. – IR (KBr): 1700 cm⁻¹ br. (C=O), 1605 br. (C=C). – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 305 nm (sh, 4.46), 461 (sh, 4.08), 485 (4.35).

(C₁₄H₁₀O₂S₄)₁₇ (5754.4) Ber. C 49.68 H 2.98

Gef. C 48.79 H 3.08

Mittlere Molmasse 5800

(dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

Überführung von 6c in das Dimere 20a: 0.561 g (1.39 mmol) **6c** erhitzt man 5 min in 30 ml Toluol unter Rückfluß und saugt in der Kälte von 0.442 g (79%) analysenreinen, grünschimmernden, braunroten Kristallen mit Zers.-P. > 290°C ab. – IR (KBr): 1654 und 1648 cm⁻¹ (C=O), 1615 sh, 1582 und 1518 (C=C); intensivste Bande bei 1065. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 465 nm (sh, 4.75), 490 (5.03). Die zeitliche Verfolgung der Dimerisierung von **6c** in Chloroform bei Raumtemp. ergibt im UV-Spektrum nach 24 h isosbestische Punkte bei λ = 371 und 521 nm. – MS (235°C): m/z (%) = 402 (1, M⁺/2), 138 (11), 126 (17), 94 (15), 91 (48, CH₃CS₂⁺), 79 (27), 76 (100, C₆H₅⁺, CS₂⁺), 60 (46, COS⁺), 47 (29, CH₃S⁺), 45 (46).

C₂₈H₂₀O₄S₁₂ (805.3) Ber. C 41.76 H 2.50 S 47.79

Gef. C 42.07 H 2.47 S 47.51

Überführung von 6d in das Dimere 20b: 0.740 g (1.72 mmol) **6d** löst man in siedendem Toluol und engt nach dem Farbwechsel von Blauviolett nach Dunkelrot i. Vak. auf ca. 20 ml ein. Nach Versetzen mit 60 ml Ether und Kühlung fallen 0.540 g (73%) grünschimmernde, braunrote Schuppen mit Zers.-P. 186–188°C an. Der Zers.-P. ist schwer bestimmbar, da sich die Substanz bei langsamem Aufheizen vermutlich umwandelt. Zwischen 200 und 210°C beobachtet man einen Farbwechsel von Grün nach Hellbraun, und die Substanz zeigt dann keinen Schmp. bis 250°C. Bringt man jedoch eine frische Probe bei 200°C ein, so zersetzt sie sich sofort. – IR (KBr): 1653 cm⁻¹ (C=O), 1618 sh (C=C); intensivste Bande bei 1063. (Dioxan): Beim Erhitzen auf 110°C (Bad) tritt Violettfärbung auf, und unter gleichzeitigem Aufbau einer Bande bei 1615 nimmt die Intensität der Absorption bei 1653 cm⁻¹ ab. – UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 461 nm (sh, 4.79), 492 (5.12). (Trifluoressigsäure): λ_{max} = 261, 295, 418 nm. Die zeitliche Verfolgung der Dimerisierung von **6d** in Chloroform bei Raumtemp. bietet im UV-Spektrum nach 10 d isosbestische Punkte bei λ = 370 und 522 nm. Erhitzt man **20b** in Xylol auf 135°C (Bad), so zeigt die blaue Lösung im UV Absorptionen bei λ_{max} = 464 sh, 493 und 591 nm. Erwärmt man danach so lange auf 135°C, bis das Maximum bei λ = 493 nur noch als Schulter erkennbar ist, so nimmt während 2 h bei 20°C die Intensität der längstwelligsten Bande wieder ab, und bei 496 nm baut sich ein neues Maximum auf. Die zeitliche Verfolgung ergibt einen isosbestischen Punkt bei λ = 523 nm. Bei längerem Erwärmen der Lösung (ca. 12 min) wechselt die Farbe langsam von Blau nach Rotviolett unter gleichzeitiger Verschiebung der Absorption von λ = 591 nach 546 nm und Intensitätsabnahme. Vermutlich erfolgt hierbei Zersetzung. – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 1.34 (t, J = 7.2 Hz; 12H, 4 SCH₂CH₃), 2.91, 2.95, 3.00 und 3.04 (4 q, J = 7.2 Hz; 8H, 4 SCH₂CH₃), 6.75 und 8.17 (AA'XX',

$J_{AX} = J_{AX'} = 9.5$, $J_{AX''} = J_{AX'''} = 2.0$, $J_{AA'} = J_{XX'} = 0.0$ Hz; 8H, 2 *p*-disubst. C₆H₄). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 13.12 (4 C; 4 CH₃), 29.33 (4 C; 4 SC), 82.64 (4 C; 2 C-2, 2 C-2'), 129.51, 130.07, 132.69 und 136.56 (16 C; 12 Aromaten-C, 4 Alken-C), 193.60 (4 C; 4 C=O). — MS: *m/z* (%) = 238 (1, 6d — 2 COS — CS — C₂H₄), 210 (1, 238 — C₂H₄), 198 (8), 166 (4, 210 — CS), 105 (91, C₂H₅SCS⁺), 77 (58), 76 (100, C₆H₄⁺, CS⁺), 60 (84, COS⁺).

C₃₂H₂₈O₄S₁₂ (861.4) Ber. C 44.62 H 3.28 S 44.67

Gef. C 44.54 H 3.32 S 44.61

Molmasse 822

(dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

Überführung von 6e in das Dimere 20c: 1.00 g (2.05 mmol) 6e löst man bei 60 °C (Bad) in 30 ml Toluol, versetzt mit 90 ml Petrolether, kühlt auf –20 °C und saugt von 0.761 g (76%) grünschimmernden, braunroten Blättchen mit Zers.-P. 163 °C ab. — IR (KBr): 1645 cm⁻¹ (C=O); intensivste Bande bei 1057. — UV (Chloroform): λ_{max} (lg ε) = 466 nm (sh, 4.79), 492 (5.05). (Acetonitril): λ_{max} = 460 sh, 486 nm. Die zeitliche Verfolgung der Dimerisierung von 6e in Chloroform bei 20 °C ergibt im UV isosbestische Punkte bei λ = 370 und 524 nm. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75–1.89 (m; 28H, 4 [CH₂]₂CH₃), 2.76–3.19 (m; 8H, 4 SCH₂), 6.80 und 8.23 (AA'XX', J_{AX} = J_{A'X'} = 10.0, J_{AX''} = J_{A'X'''} = 1.8, J_{AA'} = J_{XX'} = 0.0 Hz; 8H, 2 *p*-disubst. C₆H₄). — ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 13.66 (4 C; 4 CH₃), 22.29 (4 C; 4 [CH₂]₂CH₂CH₃), 30.18 (4 C; 4 SC), 34.93 (4 C; 4 SCH₂CH₂), 82.83 (4 C; 2 C-2, 2 C-2'), 129.51, 130.11, 132.68 und 136.64 (16 C; 12 Aromaten-C, 4 Alken-C), 193.45 (4 C; 4 C=O). — MS (184 °C): *m/z* (%) = 486 (0.01, M⁺/2), 210 (42), 178 (39), 133 (16, C₄H₆CS⁺), 122 (59), 89 (70, C₄H₉S⁺), 76 (68, C₆H₄⁺, CS⁺), 60 (71, COS⁺), 57 (100, C₄H₃⁺).

C₄₀H₄₄O₄S₁₂ (973.6) Ber. C 49.35 H 4.56 S 39.52

Gef. C 49.25 H 4.53 S 39.94

Molmasse 939

(dampfdruckosmometr. in CHCl₃)

CAS-Registry-Nummern

1: 106064-62-4 / 2: 106064-63-5 / (DL)-3: 106064-64-6 / 4a: 50929-87-8 / 4b: 83021-29-8 / 4c: 35200-04-5 / 4d: 35444-20-3 / 4e: 928-48-3 / 4f: 6962-17-0 / 4g: 39969-91-0 / 4h: 106064-65-7 / (DL)-5a: 106064-68-0 / (DL)-5b: 106064-69-1 / (DL)-5c: 106064-70-4 / (DL)-5d: 106064-71-5 / (DL)-5e: 106064-72-6 / (DL)-5f: 106064-73-7 / 6a: 106064-81-7 / 6c: 106064-82-8 / 6d: 106095-28-7 / 6e: 106095-29-8 / 6f: 106095-30-1 / (DL)-7: 106064-74-8 / (DL)-8: 106064-75-9 / (DL)-9: 106064-76-0 / (DL)-10: 31302-84-8 / (DL)-11: 106064-77-1 / 12a: 106064-83-9 / 12b: 106064-84-0 / 12c: 106064-85-1 / 12d:

106064-86-2 / 12e: 106064-87-3 / 12f: 106064-88-4 / 13a: 787-69-9 / 14a: 19806-14-5 / 14a (Säurechlorid): 71712-81-7 / (DL)-15a: 106064-67-9 / (DL)-15a (Säurechlorid): 106064-66-8 / (DL)-15b: 106064-79-3 / (DL)-16a: 106064-78-2 / (DL)-16b: 106064-80-6 / 17a: 106064-89-5 / 17b: 106064-90-8 / 18 or (5b): 106116-60-3 / 20a: 106064-91-9 / 20b: 106064-92-0 / 20c: 106064-93-1 / CS₂: 75-15-0 / PhPh: 92-52-4 / *t*-BuSH: 75-66-1 / 1,4-OHCC₆H₄CHO: 629-27-8 / Tetrahydrofuran: 109-99-9

- ¹¹ H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 61.
- ¹² H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.
- ¹³ G. D. Brindell, L. D. Lillwitz, J. P. Wuskell, A. P. Dunlop, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* **15** (1976) 83.
- ¹⁴ R. B. Hahn, B. Slavin, A. Wardi, *Anal. Lett.* **12** (1979) 241.
- ¹⁵ S. Oguchi, H. Wakita, I. Ogiwara, *Tokyo Gakugei Daigaku Kiyō. Dai-4-bunon* **31** (1979) 123 [*Chem. Abstr.* **93** (1980) 94937f].
- ¹⁶ S. Shimojo, S. Tanimoto, M. Okano, R. Oda, *Yuki Gosei Kagaku Kiokai Shi* **26** (1968) 490 [*Chem. Abstr.* **69** (1968) 86546s].
- ¹⁷ E. Schwenk, D. Papa, *J. Org. Chem.* **11** (1946) 798.
- ¹⁸ D. J. Sandman, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1165.
- ¹⁹ B. Cavalleri, G. Volpe, R. Pallanza, *Farmaco Ed. Sc.* **27** (1972) 829.
- ²⁰ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2021.
- ²¹ H. Gotthardt, F. Reiter, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 63.
- ²² H. Gotthardt, H.-G. Kinzelmann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2308.
- ²³ H. Gotthardt, M. Oppermann, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2094.
- ²⁴ C. Reichardt, E. Harbusch-Görnert, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 721.
- ²⁵ H. Gotthardt, O. M. Huss, C. M. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1650.
- ²⁶ H. Gotthardt, C. M. Weissshuhn, O. M. Huss, D. J. Brauer, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 671.
- ²⁷ D. S. Acker, W. R. Hertler, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3370.
- ²⁸ R. Gompper, E. Kutter, H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **78** (1966) 545; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 517.
- ²⁹ Badische Anilin- & Sodafabrik AG (Erf. F. Becke, H. Hagen), D.B.P. 1274121 (16. Juni 1967) [*Chem. Abstr.* **70** (1969) 3573 v].
- ³⁰ S. Kato, M. Mizuta, *Int. J. Sulfur Chem. A* **2** (1972) 275; S. Kato, T. Mitani, M. Mizuta, *ibid.* **8** (1973) 359.
- ³¹ S. L. Silver, A. Lowy, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 2429.
- ³² J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1472.
- ³³ S. Kato, S. Chiba, M. Mizuta, M. Ishida, *Z. Naturforsch., Teil B* **37** (1982) 736.
- ³⁴ R. W. Bost, O. L. Shealy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73** (1940) 24.
- ³⁵ D. Hörner, G. Gattow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **440** (1978) 246.
- ³⁶ W. J. Kenney, J. A. Walsh, D. A. Davenport, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 4019.

[248/86]