

## 2,2'-Verbrückte Bis(thiophene) aus Bis(1,3-dithiolylium-4-olaten) und Alkinen

Hans Gotthardt\*, Wolfgang Pflaumbaum und Peter Gutowski

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

Eingegangen am 7. August 1987

Die Synthese der neuen Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4a** und **b**, die zwei maskierte Thiocarbonyl-ylid-Systeme enthalten, wird beschrieben. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren **4** oder **5** unter COS-Freisetzung zu den 2,2'-verbrückten Bis(thiophen)-Derivaten vom Typ **9**, während im Falle der Reaktionen mit Propiolsäure-methylester jeweils zwei Regioisomere **14–16** isolierbar sind. Dagegen verlaufen die Reaktionen von **4** oder **5** mit Benzoylphenylethin oder Phenylethin mit relativ hoher Regioselektivität zu Bis(thiophenen) **19–23** mit Substitutionsmustern vom Typ **a** oder **b**. Die beobachteten Regioselektivitäten werden mit Ergebnissen aus der FMO- und PMO-Theorie verglichen.

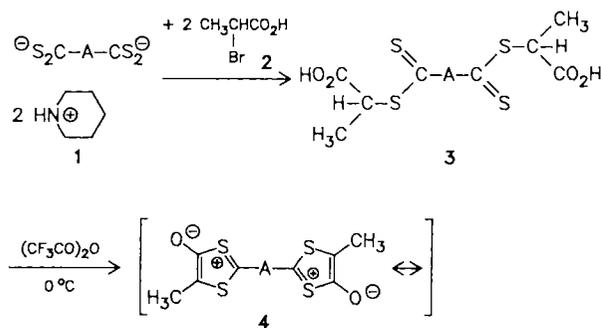
### 2,2'-Bridged Bis(thiophenes) from Bis(1,3-dithiolylium-4-olates) and Alkynes

The synthesis of the novel bis(1,3-dithiolylium-4-olates) **4a** and **b**, which contain two masked thiocarbonyl ylide systems, is described. With dimethyl acetylenedicarboxylate, **4** or **5** react under elimination of COS to produce the 2,2'-bridged bis(thiophene) derivatives of type **9**, whereas in the reaction with methyl propiolate in each case two regioisomers **14–16** are isolable. On the other hand, the reactions of **4** or **5** with benzoylphenylethyne or phenylethyne proceed with relatively high regioselectivity to form bis(thiophenes) **19–23** with substitution patterns of type **a** or **b**. The observed regioselectivities are compared with the results derived from the FMO and PMO theory.

Unlängst beschrieben wir die Synthesen und physikalischen Eigenschaften erster 2,2'- und 5,5'-verbrückter Bis(1,3-dithiolylium-4-olate)<sup>1,2)</sup>, die wie ihre einkernigen Vertreter<sup>3,4)</sup> zur [3 + 2]-Cycloaddition an Alkine unter Bildung von Thiophenen befähigt sein sollten<sup>3,5–7)</sup>. Nachstehend berichten wir über die Ergebnisse der Cycloadditionen von solchen zweikernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen an symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Alkine. Darüber hinaus wird die Problematik der Abhängigkeit der Regiochemie von der Verbrückungsposition im Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) bei Umsetzungen mit bindungsunsymmetrischen Alkinen behandelt, und die Ergebnisse werden mit Aussagen aus der FMO- und PMO-Theorie verglichen.

### 1. Darstellung und Eigenschaften der 2,2'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4a**, **b**

Die Darstellung von **4a**, **b** orientiert sich am Syntheseweg zu den unlängst von uns beschriebenen und über analoge Positionen verknüpften zweikernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-onen<sup>1)</sup>.



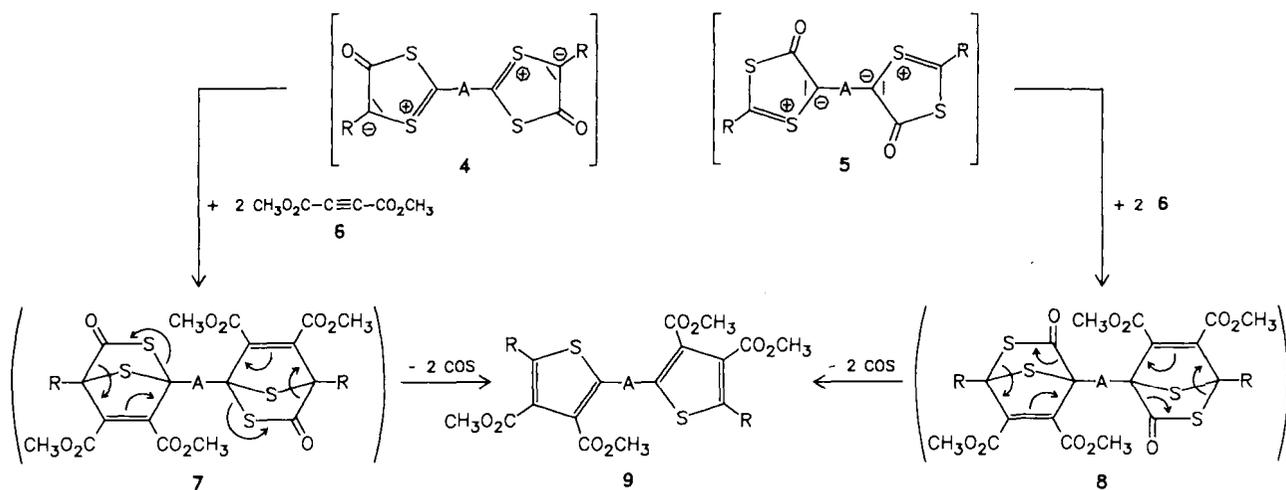
1, 3, 4	-A-
a	4,4'-Biphenylylen
b	2,6-Naphthylen

So erhält man in Anlehnung an Lit.<sup>8)</sup> aus 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl und Natriummethanolat/Schwefel nach anschließender Behandlung mit Piperidin Dipiperidinium-4,4'-biphenylylenbis(carbodithioat) (**1a**), das mit DL-2-Brompropionsäure (**2**) die Vorstufe **3a** liefert. In gleicher Weise setzt sich das bekannte Salz **1b** mit **2** zum orangeroten **3b** um.

Die Anhydrocyclisierung von **3a**, **b** nimmt man vorteilhaft in etherischer Suspension mit Trifluoressigsäureanhydrid vor, wobei in glatter Reaktion rotviolette bis violette Kristalle von **4a** bzw. **b** mit C=O-Valenzschwingungen bei 1591 bzw. 1570 cm<sup>-1</sup> anfallen. Die in den üblichen organischen Solvenzien ziemlich schwerlöslichen Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4a** und **b** besitzen aufgrund des Betain-Charakters hohe Zersetzungspunkte, und ihre tiefe Eigenfarbe geht auf das Konto des langstwelligen π → π\*-Elektronenübergangs bei λ<sub>max</sub> (lg ε) = 542 nm (4.26) bzw. 577 (4.43) im UV-VIS-Spektrum.

Interessanterweise erleiden die rohen Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4a**, **b** beim Aufbewahren ihrer entgasten Chloroformlösungen im Dunkeln bei Raumtemperatur eine Polymerisation zu roten Feststoffen mit breiter infraroter C=O-Bande bei 1705 bzw. 1712 cm<sup>-1</sup>, die einer Thiollactonschwingung entspricht. Da im Zuge der Polymerisation an beiden Moleküleenden noch je eine intakte mesoionische 1,3-Dithiol-4-on-Einheit vorhanden ist, die für die rote Eigenfarbe der Polymeren verantwortlich sind, errechnet sich aus der Extinktion der langstwelligen Absorptionsbande bei λ<sub>max</sub> = 499 und 515 nm im UV-VIS-Spektrum der Polymerisate ein mittlerer Polymerisationsgrad von P<sub>n</sub> = 89 (**4a**) bzw. 62 (**4b**).

Eine Parallele findet diese Polymerisation im unlängst beschriebenen Oligomerisationsverhalten von 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>1)</sup>. Aufgrund dieser Analogie nehmen wir für die Polymeren die gleiche stereochemische Verknüpfung der



R- und A-Schlüssel siehe Tab. 1. und 2

Tab. 1. Bis(thiophendicarbonsäure-dimethylester) 9 aus 4 oder 5 und Acetylenedicarbonyl 6

Edukt	Produkt 9	R	-A-	Ausb. [%]
4c	a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Phenylen	45
4d	b	CH <sub>3</sub>	1,4-Phenylen	12
5a	c	SCH <sub>3</sub>	1,4-Phenylen	35
4e (5b)	d	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Phenylen	14 (58)
5c	e	S- <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1,4-Phenylen	30
5d	f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,3-Phenylen	56
5e	g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4,4'-Biphenylylen	54
4a	h	CH <sub>3</sub>	4,4'-Biphenylylen	13
4b	i	CH <sub>3</sub>	2,6-Naphthylen	74
4f	j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Piperazindiyl	18

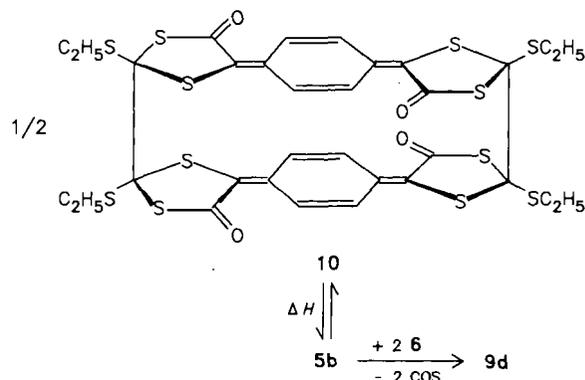
mesoionischen Einheiten an, wie sie bereits in Lit.<sup>1)</sup> für 12 ausführlich beschrieben worden ist.

## 2. Cycloadditionen 2,2'- und 5,5'-verbrückter Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) 4 bzw. 5 an Acetylenedicarbonyl 6

Mesoionische Bis(1,3-dithiol-4-one) vom Typ 4 und 5 enthalten im Fünfring das maskierte 1,3-dipolare System eines Thiocarbonyl-ylids. Wie die einkernigen 1,3-Dithiolylium-4-olate<sup>3-7)</sup> sollten sie sich deshalb mit Alkinen nach dem Schema der [ $\pi 4_s + \pi 2_s$ ]-Cycloaddition zu nicht-isolierbaren Primäraddukten vom Typ 7 oder 8 vereinigen, die dann im Sinne einer Retro-Diels-Alder-Reaktion unter Eliminierung von zwei Molekülen Carboxysulfid in die Bis(thiophen)-Derivate vom Typ 9 übergehen.

Dies ist tatsächlich der Fall. So liefert die Umsetzung von 4c mit Acetylenedicarbonyl 6 in Toluol bei 95–100°C in 45prozentiger Ausbeute farblose Nadeln des 2,2'-verbrückten Bis(3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylesters) 9a. In ähnlicher Weise reagieren die Vertreter 4a, b, d–f und 5a–e mit 6 zu den Bis(thiophendicarbonsäure-dimethylestern) 9b–j der Tab. 1.

Interessanterweise ist die Ausbeute an 9d bei der Reaktion von 6 mit dem 5,5'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) 5b wesentlich größer (58%) als im Falle der analogen Umsetzung mit dem



2,2'-verbrückten Isomeren 4e (14% 9d). Auch das Dimere 10, das nach früheren Befunden<sup>2)</sup> thermisch leicht Rückspaltung in 5b erleidet, setzt sich mit 6 in 17prozentiger Ausbeute zu 9d um. Dagegen geht die geringe Ausbeute an 9b auf das Konto der mit der Cycloaddition konkurrierenden Oligomerisierung von 4d, die thermisch nicht mehr wie beispielsweise im Falle des Dimeren 10 zum Monomeren 4d reversibel ist<sup>1)</sup>.

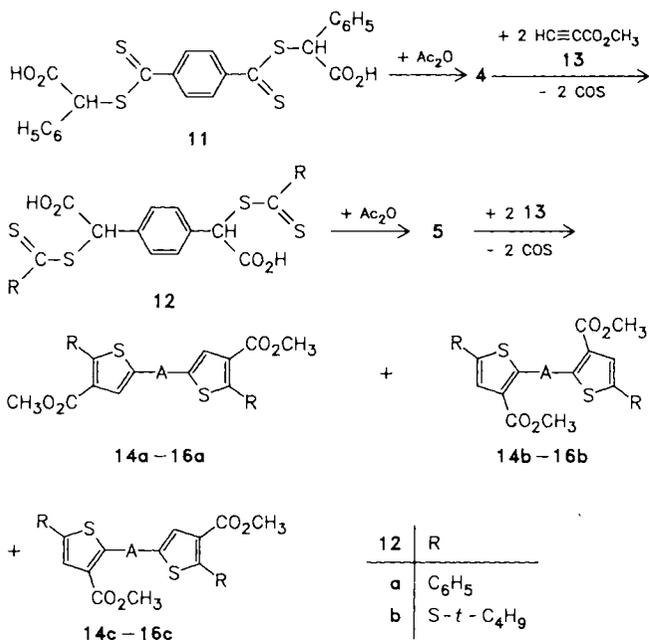
Die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten sind mit den Konstitutionen der meist hochschmelzenden Bis(thiophen)-Derivate 9 in Einklang. So zeigen 9a, c–f, h, i im IR-Spektrum zwei Ester-C=O-Banden, wobei die 3,3'-Ester-C=O-Valenzschwingungen von 9c und f noch zusätzlich aufgespalten sind; die Verbindungen 9b, g und j bieten dagegen nur eine C=O-Bande bei 1722–1719 cm<sup>-1</sup>. Die 4,4'-Ester-C=O-Valenzschwingungen von 9a, f, h und i (1740–1722 cm<sup>-1</sup>), die bei größeren Wellenzahlen absorbieren als die entsprechenden 3,3'-Ester-C=O-Banden (1719–1705 cm<sup>-1</sup>), erleiden in 9c–e durch die Einführung der 5-ständigen Alkylthiogruppen infolge der Konjugation mit dem Schwefel eine Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen in den Bereich 1705–1688 cm<sup>-1</sup>.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erscheinen die Resonanzen der Methoxygruppen als zwei getrennte Singulets, wobei das Tieffeldsignal den 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen der Vertreter 9b–e zuzuordnen ist; dies lehrt ein Vergleich mit den entsprechenden Spektren der unten beschriebenen Propiolsäure-methylester-Addukte.

## 3. Reaktionen mit dem Propiolsäureester 13

Mit der unsymmetrisch substituierten CC-Dreifachbindung in Propiolsäure-methylester (13) können sich die zweikernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-one 4 oder 5 prinzi-

piell zu drei regioisomeren Bis(thiophencarbonsäure-methylestern) beispielsweise vom Typ **14a–c** umsetzen. In diesem Zusammenhang war es von Interesse zu prüfen, wel-



Weitere R- und A-Schlüssel siehe Tab. 2

Tab. 2. Bis(thiophencarbonsäure-methylester) **14–16**

Edukt	Produkte	R	--A--	Ausb.-Verhältnis
<b>12a</b>	<b>14a, b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Phenylen	41:3,4
<b>11</b>	<b>14b, c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,4-Phenylen	27:11
<b>4g</b>	<b>15b, c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,3-Phenylen	30:6,6
<b>4d</b>	<b>16b, c</b>	CH <sub>3</sub>	1,4-Phenylen	26:1,7

chen Einfluß die Verbrückungspositionen im Bis(1,3-dithiolium-4-olat), 2,2'- bzw. 5,5'-, auf das Regioisomerenverhältnis **14a:b:c** ausübt.

Dabei erzeugte man in zwei Fällen die zweikernigen meso-ionischen 1,3-Dithiol-4-one nach der In-situ-Methode aus ihren Vorstufen durch Anhydrocyclisierung mit Acetanhydrid in siedendem Xylol. So erbringt die Umsetzung der Dicarbonsäure **12a** mit Acetanhydrid in Gegenwart des Propiolsäureesters **13** nach Kristallisieren und dünn-schichtchromatographischer Trennung die regioisomeren Ester **14a** und **b** im 92,3:7,7-Verhältnis, während die analoge Reaktion der Vorstufe **11** ein 71:29-Gemisch aus **14b** und **c** liefert. Weiterhin sind durch Reaktion von **4g** oder **4d** mit dem Propiolsäureester **13** die Bis(thiophencarbonsäure-methylester) **15b, c** bzw. **16b, c** der Tab. 2 zugänglich.

Die Zuordnung der Regioisomeren ist im Falle der unsymmetrischen Verbindungen vom Typ **c**, die zwei OCH<sub>3</sub>-Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufweisen, sowie für **16b** direkt aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ableitbar. So findet man für **16b** die Resonanz der 5,5'-Methylgruppen bei δ = 2,45 zum Dublett und die der Thiophen-Protonen bei 7,12 zum Quartett mit einer gemeinsamen Allylkopplungskonstanten von <sup>4</sup>J = 1,0 Hz aufgespalten; dies spricht eindeutig für die 3,3'-Stellung der Carbonestergruppen und damit für Konstitution **16b**. Die gleiche Allylkopplungsaufspaltung zeigt auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Regioisomeren **16c**, jedoch erscheinen darüber hinaus noch die Resonanzen einer 5-CH<sub>3</sub>-Gruppe und eines Thiophen-3-H jeweils als scharfes Singulett im erwarteten Bereich.

Bei den anderen Propiolsäureester-Addukten ist dagegen die Aufklärung der Additionsrichtungen nicht sofort aus den spektroskopischen Daten eindeutig möglich. Zur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Identifizierung der Regioisomeren testeten wir deshalb die Eignung von Lanthaniden-Verschiebungsreagenzien<sup>9)</sup>.

Zuerst wurden **16b** und **c** untersucht, da deren Regiochemie bereits aus den üblichen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren abgeleitet

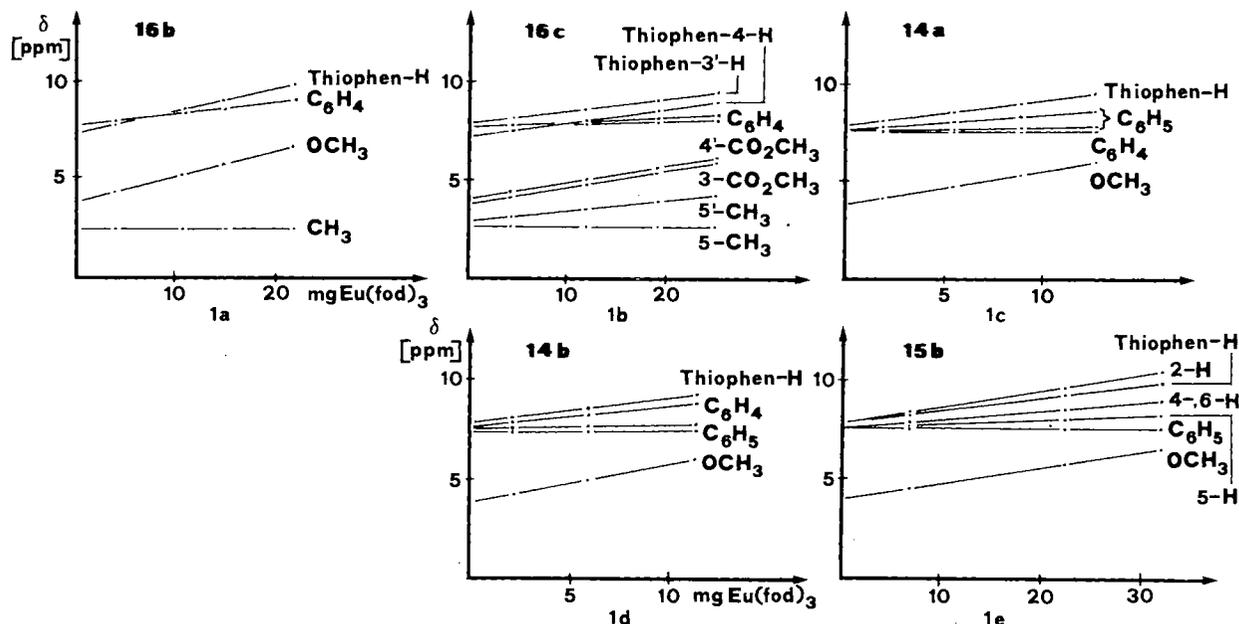


Abb. 1. Abhängigkeit der chemischen Verschiebungen δ der Protonen von der Eu(fod)<sub>3</sub>-Konzentration in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **16b** (Abb. 1a), **16c** (1b), **14a** (1c), **14b** (1d) und **15b** (1e)

worden ist, so daß der Einfluß des Verschiebungsreagenzes auf die einzelnen Resonanzlagen genau ermittelt werden kann. In  $\text{CDCl}_3$ -Lösung von **16b** erleiden besonders die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Methoxygruppen und Thiophenprotonen eine deutliche Tieffeldverschiebung auf  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz, während die Resonanzen der aromatischen Protonen weniger stark nach niedriger magnetischer Feldstärke verschoben werden. Dagegen bleibt das Methylsignal unverändert (Abb. 1a). Betrachtet man nun den Abstand der betreffenden Protonen vom Ursprung des Sekundärfeldes unter der Annahme, der Pseudo-Kontaktkomplex zwischen dem Substrat und dem Verschiebungsreagenz erfolgt über die Estergruppen, so erkennt man aus Abb. 1a, daß mit zunehmendem räumlichem Abstand von den 3,3'-Estergruppen die isotropen Verschiebungen geringer ausfallen. Offensichtlich ist der räumliche Abstand zwischen den 3,3'-Estergruppen und den 5,5'-Methylgruppen groß genug, um keine Tieffeldverschiebung der Methylgruppen-Resonanz mehr zu bewirken.

Für Verbindung **16c** bedeutet dies aber, daß bei nachbarständiger Anordnung von Methyl- und Estergruppe das 5'-Methylsignal nach Zugabe des Verschiebungsreagenzes deutlich nach tiefem Feld verschoben wird (Abb. 1b). Für die aromatischen Protonen folgt daraus eine unterschiedliche Tieffeldverschiebung für die 2,6- und 3,5-Protonen, da der räumliche Abstand zu der 3-Estergruppe jetzt verschieden groß ist und die komplexierte 4'-Estergruppe nur einen sehr kleinen Einfluß ausübt. In der Tat erfolgt Separierung der aromatischen Protonen, wie Abb. 1b lehrt.

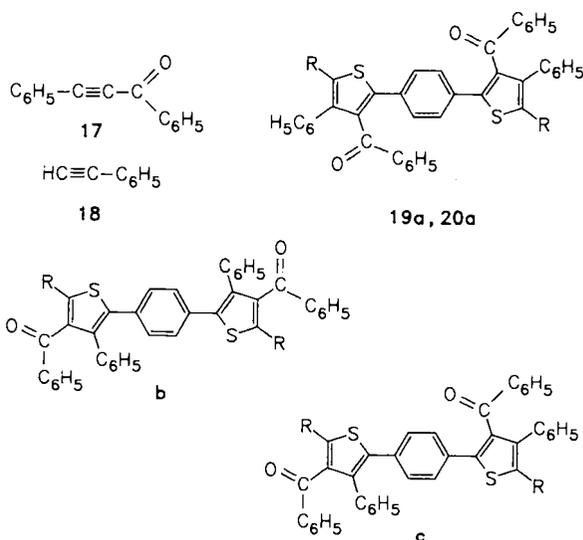
Überträgt man die an **16b, c** gewonnenen Ergebnisse auf die Regioisomeren **14a, b**, so sollte im Falle von **14a** nach Zugabe von  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  das Multiplett der 5,5'-Diphenylprotonen aufgefächert und nach tiefem Feld verschoben werden, während die Protonen der verbrückenden 1,4-Phenylengruppe ihre Lage kaum verändern sollten.

Für das Regioisomere **14b** hingegen gilt, daß sich die Lage des Multipletts der 5,5'-Diphenylprotonen nicht verändern sollte, während diesmal das Singulett der 1,4-Phenylprotonen nach tieferem Feld wandert. Wie man aus den Abb. 1c und 1d erkennt, entsprechen die Ergebnisse der Verschiebungsversuche an den Regioisomeren **14a, b** den Erwartungen.

Schließlich beobachtet man beim analogen Verschiebungsreagenz-Versuch mit **15b** eine Tieffeldverschiebung der 1,3-Phenylprotonen bei gleichzeitiger deutlicher Auffächerung der Signale, wobei das Triplet von 2-H infolge des kleinsten Abstands zum Sekundärfeld die stärkste Verschiebung erleidet (Abb. 1e). Auch diese Befunde und alle weiteren spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) sind mit den diskutierten Konstitutionen in Einklang.

#### 4. Umsetzungen mit Benzoylphenylethin (17) und Phenylethin (18)

Mit dem weniger elektronenarmen, ebenfalls bindungsunsymmetrischen Benzoylphenylethin (**17**) reagiert das 2,2'-verbrückte Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) **4c** in 12proz. Ausbeute zu **19a**, während die Reaktion des 5,5'-verbrückten Isomeren **5f** bei direktem Einsatz – oder vorteilhafter aus dessen Vorstufe **12a** mit Acetanhydrid in situ erzeugt – mit **17** das Regioisomere **19b** in 3,3- bzw. 18proz. Ausbeute liefert. Auch das aus der Vorstufe **12b** generierte 5,5'-verbrückte mesoionische Bis(1,3-dithiol-4-on) vereinigt sich mit **17** zum Regioisomeren **20b** (Tab. 3).



R-Schlüssel siehe Tab. 3

Tab. 3. Bis(thiophene) **19**–**23** aus **4, 5** oder **12** und Alkinen **17** oder **18**

Edukte	Produkt	R	Ausb. [%]
<b>4c, 17</b>	<b>19a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	12
<b>12a, 17</b>	<b>19b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	18
<b>5f, 17</b>	<b>19b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	3.3
<b>12b, 17</b>	<b>20b</b>	S- <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	5.8
<b>12a, 18</b>	<b>21a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	11
<b>4c, 18</b>	<b>21b</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	17
<b>4d, 18</b>	<b>22a</b>	$\text{CH}_3$	1.2 <sup>a)</sup>
<b>12b, 18</b>	<b>23a</b>	S- <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	26 <sup>b)</sup>
<b>5c, 18</b>	<b>23a</b>	S- <i>t</i> - $\text{C}_4\text{H}_9$	23

<sup>a)</sup> **22a**: **b**-Isomerenverhältnis 94:6. — <sup>b)</sup> Und 2.4% **24**.

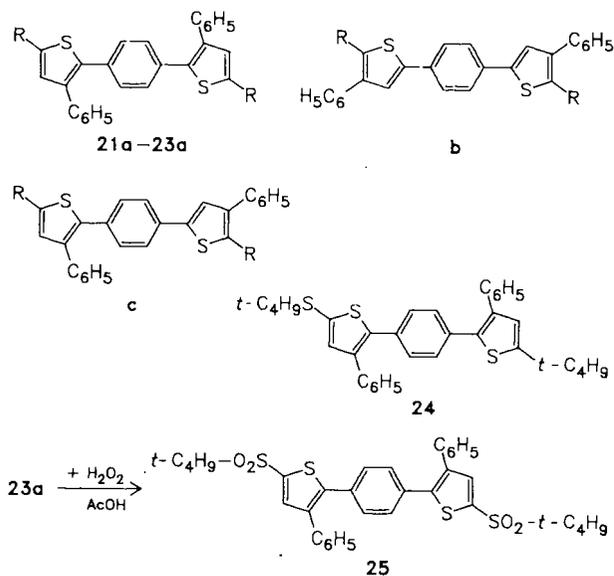
Dabei fallen bei der dünnschichtchromatographischen Aufarbeitung der Mutterlaugen nur noch sehr wenig von den isolierten schwerlöslichen Hauptprodukten an; die Isolierung weiterer Regioisomere in nennenswerten Mengen gelingt jedoch nicht.

Wie diese Ergebnisse zeigen, kommt es auch bei den Reaktionen mit Benzoylphenylethin (**17**) beim Übergang vom identisch substituierten 2,2'- zum 5,5'-verbrückten Bis(1,3-dithiolylium-4-olat) zur bevorzugten Bildung des anderen symmetrisch substituierten Regioisomeren vom Typ **b**.

Auch in diesen Fällen ist die realisierte Regiochemie  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch mit dem Verschiebungsreagenz  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  ableitbar. So beobachtet man bei Zusatz steigender Mengen  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19a** Tieffeldverschiebungen des Singuletts der 1,4-Phenylprotonen und der Resonanz der vier *o*-Wasserstoffe der Benzoylgruppen sowie eines Multipletts, das vermutlich den vier *o*-Wasserstoffen der 4,4'-Diphenylgruppen entspricht; das Multiplett der verbleibenden Protonen erleidet dagegen nur geringfügige Spreizung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **19b** wird dagegen ein Multiplett von 12 Protonen nach größeren  $\delta$ -Werten verschoben, und bei  $\delta = 7.38$  erscheint ein Singulett von vier Protonen. Eine deutliche Tieffeldverschiebung des Multipletts der *o*-Benzoylwasserstoffe und des Singuletts der beiden *tert*-Butylgruppen beobachtet man auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **20b** nach  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Zusatz. Weiterhin wird das Multiplett der übrigen aromatischen Protonen gespreizt, und es erscheint ein Singulett von vier Protonen

bei  $\delta = 7.25$ . Diese Befunde stimmen ebenfalls mit den zugeordneten Formeln überein.

Auch mit Phenylethin (**18**) setzen sich die mesoionischen Bis(1,3-dithiol-4-one) **4c, d** und **5c** sowie ihre aus den Vorstufen **12a, b** in situ generierten Vertreter zu den Bis(thiophen)-Derivaten **21a, b**, **22a** und **23a** der Tab. 3 um.



R-Schlüssel siehe Tab. 3

Lediglich im Falle der Reaktion von **12b**/Acetanhydrid mit **18** wird neben dem Hauptprodukt **23a** noch das Folgeprodukt **24** in allerdings nur 2.4proz. Ausbeute isoliert. Die sehr geringe Ausbeute an **22a** geht auf das Konto einer mit der Cycloaddition konkurrierenden Oligomerisierung des Edukts **4d**<sup>1)</sup>. Weiterhin besteht das isolierte **22a** laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus einem dünn-schichtchromatographisch nicht trennbaren 94:6-Gemisch aus **22a** und **22b**.

Die Zuordnung der Regioisomeren **21a, b** gelingt mit <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopischen Daten. So findet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **21b** das Singulett der 1,4-Phenylprotonen bei  $\delta = 7.67$ , während das Regioisomere **21a** diese Resonanz bei 7.32 zeigt. Letztere liegt nun im gleichen Bereich, wo auch die C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Resonanz der 3,3'-Diphenyl- oder 3,3'-Dibenzoyl-substituierten Bis(thiophene) **19a, b** und **20b** erscheint ( $\delta = 7.25-7.38$ ). Die gleiche Argumentation gilt auch für **22a** und **23a**. Darüber hinaus sind die beiden Regioisomeren **21a** und **b** im Massenspektrum an dem Fragment-Ion bei  $m/z = 310$  (M<sup>+</sup> - S - 2 **18**) bzw. 178 (Ph-C≡C-Ph<sup>+</sup>) zu unterscheiden.

Zur Konstitutionsaufklärung überführten wir **23a** mit Wasserstoffperoxid/Eisessig in die 5,5'-Bis(*tert*-butylsulfonyl)-Verbindung **25**, die gegenüber **23a** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Thiophen-H-Singulett um  $\Delta\delta = 0.44$  ppm tiefelfeldverschoben aufweist. Dieser Befund spricht für die in den Formeln **25** und **23a** skizzierte 4,4'-Stellung dieser Protonen.

Ebenfalls unsubstituierte 4,4'-Positionen enthält das „Zersetzungsprodukt“ **24**, das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Thiophen-4'-H als Singulett bei  $\delta = 7.23$  – also im gleichen Bereich wie in Verbindung **23a** (7.19) – aufweist, während das Thiophen-4-H bei 6.90 absorbiert.

Die konstitutionelle Zuordnung von **22a** folgt dagegen problemlos aus der beobachtbaren Dublett-Quartett-Allylkopplungsaufspaltung zwischen den isochronen 5,5'-Dimethylgruppen und den beiden ebenfalls isochronen Thiophen-4,4'-H-Atomen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

Als Besonderheit weisen die meisten der hier beschriebenen Bis(thiophen)-Derivate in ihren Massenspektren doppelt geladene Molekül- und/oder Fragment-Ionen auf (s. Exp. Teil).

## 5. Orientierungsphänomene bei den [3 + 2]-Cycloadditionen von **4** oder **5** an bindungsunsymmetrische Alkine

Die im Falle der Cycloadditionen der Bis(1,3-dithiolylium-4-olate) **4** oder **5** an bindungsunsymmetrische Alkine beobachteten Regioselektivitäten, deren Kenntnis für die synthetische Anwendung dieser Umsetzungen von Wichtigkeit ist, sind auf der Basis der FMO<sup>10,11)</sup> und PMO-Theorie<sup>10)</sup> erklärbar. Als Modellreaktionen wählten wir die Umsetzungen der einkernigen mesoionischen Vertreter **26a, b** mit den Alkinen **13**, **17** und **18**, wobei wir für **17** und **18** die relevanten Grenzorbitalenergien nach dem MNDO-Verfahren<sup>12)</sup> ermittelten (Tab. 4).

Tab. 4. Grenzorbital-Koeffizienten und -Energien (HO, LU) sowie Nettoatomladungen  $q_1$ , Dipolmomente  $\mu$  und Standardbildungsenthalpien ( $\Delta H_f^\circ$ ) der Alkine **17** und **18** nach MNDO<sup>12)</sup>

	HO(LU)-Koeffizienten		E [eV] HO(LU)	$q_1$ ( $q_2$ )
	$c_1$	$c_2$		
<b>17</b> <sup>a)</sup>	0.3867 (-0.2738)	0.2225 0.3034	-9.415 -0.650	-0.0194 (-0.0249)
<b>18</b> <sup>b)</sup>	0.2510 (-0.1799)	0.3883 0.3254	-9.126 -0.003	-0.0349 (-0.0349)

<sup>a)</sup>  $\mu = 3.17$  Debye,  $\Delta H_f^\circ = 64.80$  kcal · mol<sup>-1</sup>. – <sup>b)</sup>  $\mu = 0.02$  Debye,  $\Delta H_f^\circ = 74.06$  kcal · mol<sup>-1</sup>.

Tab. 5. Nach dem 3. Term der Störungsgleichung<sup>10a)</sup> für beide Regioisomere errechnete Energien [eV] der Cycloadditionen von **26** an die bindungsunsymmetrischen Dipolarophile **13**, **17** und **18** (Resonanzintegral  $\beta_{tc} = 5.00$  eV<sup>10b)</sup>)

Edukte	1,3-Dipol ( <b>26</b> )-Alkin-Wechselwirkung C(2)---C(1)/C(5)---C(2) [C(2)---C(2)/C(5)---C(1)]	
	a	b
<b>26</b> <sup>a)</sup> , <b>13</b> <sup>b)</sup>	-2.439	[-2.193]
<b>26</b> <sup>a)</sup> , <b>17</b>	-1.209	[-0.966]
<b>26</b> <sup>c)</sup> , <b>17</b>	-1.322	[-1.001]
<b>26</b> <sup>a)</sup> , <b>18</b>	-0.983	[-1.063]
<b>26</b> <sup>c)</sup> , <b>18</b>	-1.039	[-1.190]

<sup>a)</sup> Berechnet mit den MNDO-Daten für **26a**<sup>13)</sup>. – <sup>b)</sup> Berechnet mit den MNDO-Daten für **13**<sup>14)</sup>. – <sup>c)</sup> Berechnet mit den MNDO-Daten für **26b**<sup>13)</sup>.

Mit den Daten der Tab. 4 und den MNDO-Daten für **26**<sup>13)</sup> und **13**<sup>14)</sup> erhält man unter Berücksichtigung jeweils beider HO-LU-Grenzorbitalwechselwirkungen nach dem 3. Term der Störungsgleichung<sup>10a)</sup> die in Tab. 5 für beide Additionsrichtungen aufgelisteten Energien.

Die sich daraus ergebenden energetisch bevorzugten Regioisomeren stimmen mit früheren experimentellen Befunden, die mit einkernigen 1,3-Dithiolylium-4-olaten erzielt worden sind, gut überein<sup>7)</sup>. Wie Tab. 6 zeigt, entspricht in der Reihe der zweikernigen mesoionischen 1,3-Dithiol-4-one **4** und **5** das isolierte Hauptregioisomere der theoretischen Erwartung.

Tab. 6. Gegenüberstellung der theoretisch nach den Daten der Tab. 5 zu erwartenden und experimentell tatsächlich aufgefundenen regioisomeren Bis(thiophene) **14**, **19–21** und **23** aus **4** oder **5** und bindungsunsymmetrischen Alkinen

Edukte	theor. erwartete Bis(thiophene) <sup>a)</sup>	exp. gefundene
<b>13</b> + <b>4c</b> <sup>b)</sup> ; (+ <b>5f</b> <sup>b)</sup> )	<b>14b, c, a</b> ; ( <b>14a, c, b</b> )	<b>14b, c</b> ; ( <b>14a, b</b> )
<b>17</b> + <b>4c</b> ; (+ <b>5f</b> )	<b>19a, c, b</b> ; ( <b>19b, c, a</b> )	<b>19a</b> ; ( <b>19b</b> )
<b>17</b> ; (+ <b>5c</b> <sup>b)</sup> )	( <b>20b, c, a</b> )	( <b>20b</b> )
<b>18</b> + <b>4c</b> ; (+ <b>5f</b> <sup>b)</sup> )	<b>21b, c, a</b> ; ( <b>21a, c, b</b> )	<b>21b</b> ; ( <b>21a</b> )
<b>18</b> ; (+ <b>5c</b> )	( <b>23a, c, b</b> )	( <b>23a</b> )

<sup>a)</sup> Nach fallender Priorität bzw. Ausbeute geordnet. — <sup>b)</sup> In situ aus der Vorstufe mit Acetanhydrid erzeugt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir bestens für die Förderung dieses Forschungsprogramms. Unser besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Universität Wuppertal, für die Möglichkeit der Benutzung des Rechenprogramms, dem Rechenzentrum der Universität Wuppertal für Rechenzeit, Herrn Dr. D. Müller und Frau J. Schäfer, Ruhr-Universität Bochum, für die Registrierung einiger Massenspektren, sowie der Bayer AG, der Hoechst AG und der BASF AG für die Überlassung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 397 und 1420. — UV-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 550. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian EM 360 (60 MHz) und EM 390 (90 MHz). Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Spektren bei 90 MHz registriert. Zur Ermittlung des Einflusses eines Lanthaniden-Verschiebungsreagenzes auf die chemische Verschiebung der <sup>1</sup>H-Resonanzen versetzt man die Lösung aus 3.0–4.0 mg Substanz in 0.40 ml CDCl<sub>3</sub> insgesamt viermal mit abgewogenen Mengen (Zuwaage jeweils 2.0–1.6 mg) Eu(fod)<sub>3</sub> (fod = 6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion), registriert jedesmal das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 90 MHz und trägt die chemische Verschiebung jeder Protonensorte gegen mg Eu(fod)<sub>3</sub> auf (s. Abb. 1). — Massenspektren (70 eV): Varian MAT 311 A. — Schmelzpunkte: Modell MFB-595 der Fa. Gallenkamp (Metallblock), unkorrigiert. — Präparative DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF<sub>254+366</sub> der Fa. Merck; Aktivierung durch 3stdg. Erhitzen auf 120–125°C. — Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm) der Fa. Merck. Die Trennungen erfolgten nach der Methode der Flash-Chromatographie<sup>15)</sup>. — Die Cyclo-

additionen wurden in absol. Lösungsmitteln unter Stickstoff-Schutz ausgeführt.

### Synthese der Vorstufen

Dipiperidinium-4,4'-biphenylenbis(carbodithioat) (**1a**): 8.43 g (0.367 mol) Natrium löst man in 400 ml absol. Methanol, versetzt mit 11.73 g (0.366 mol) Schwefel und rührt 2 h bei 110°C (Bad). Innerhalb 2 h fügt man 30.00 g (88.3 mmol) 4,4'-Bis(brommethyl)biphenyl<sup>16)</sup> hinzu, rührt 16 h bei 70°C (Bad), saugt das abgeschiedene Natriumbromid ab und wäscht mit Methanol nach. Die vereinigte organische Phase wird i. Vak. eingeeengt, der ölige Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen. Man fällt mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wäscht den olivgrünen Niederschlag mit Wasser neutral, suspendiert in 750 ml Dioxan und versetzt mit 30 ml Piperidin. Der hellbraune Niederschlag liefert aus Methanol/Wasser 23.40 g (56%) dunkelbraune Kristalle mit Zers.-P. 164–165°C. — IR (KBr): 3200–2200 cm<sup>-1</sup> (>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1597 und 1577 (C=C), 1005 (CS<sub>2</sub><sup>-</sup>). — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 224 nm (4.77), 275 (sh, 4.18), 330 (4.26). — MS: m/z (%) = 408 (1, M<sup>+</sup> – 2H<sub>2</sub>S), 324 (1, M<sup>+</sup> – 2CS<sub>2</sub>), 308 (1, M<sup>+</sup> – 2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N), 272 (14, M<sup>+</sup> – 2C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N – H<sub>2</sub>S), 256 (7), 192 (7), 84 (100, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sup>+</sup>).

DL-4,4'-Biphenylenbis(dithiocarbonsäure)-bis(1-carboxyethyl-ester) (**3a**). Die Suspension aus 1.50 g (3.15 mmol) **1a** und 30 ml Aceton versetzt man mit einer Lösung aus 1.12 g (7.32 mmol) DL-2-Brompropionsäure (**2**) und 20 ml Aceton, rührt 4 h bei 60°C (Bad), engt i. Vak. ein, wäscht den roten Feststoff mit Wasser und löst ihn in gesättigter, wäßriger Natriumcarbonatlösung. Man wäscht zweimal mit je 100 ml Ether, säuert mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und arbeitet über die Etherphase auf. Ausb. 0.750 g (53%) rote Kristalle mit Zers.-P. 209–210°C (aus Methanol/Wasser). — IR (KBr): 3400–2400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1715 sh und 1692 (C=O), 1598 und 1546 (C=C); intensive Banden bei 1233, 1202, 1184, 1050, 880, 819. — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 343 nm (4.67), 498 (2.89). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.62 (d, J = 7.0 Hz; 6H, 2CHCH<sub>3</sub>), 4.60 (q, J = 7.0 Hz; 2H, 2CHCH<sub>3</sub>), 7.77–8.07 (AA'BB'; 8H, 4,4'-Biphenyldiyl-H), acide H nicht lokalisierbar. — MS: m/z (%) = 450 (5, M<sup>+</sup>), 418 (5, M<sup>+</sup> – S), 345 (48, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CH(S)CO<sub>2</sub>H), 330 (15), 272 (33, 345 – CH<sub>3</sub>CHCO<sub>2</sub>H), 240 (43, 272 – S), 225 (67, M<sup>2+</sup>), 196 (100, 240 – CS), 152 (48, 196 – CS), 121 (33), 106 (24), 64 (30), 61 (33).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (450.6) Ber. C 53.31 H 4.03 Gef. C 53.11 H 3.87

DL-2,6-Naphthalinbis(dithiocarbonsäure)-bis(1-carboxyethyl-ester) (**3b**): Analog erhält man aus 3.30 g (7.33 mmol) Dipiperidinium-2,6-naphthalinbis(carbodithioat)<sup>17,18)</sup> (**1b**) in 45 ml Aceton und 2.63 g (17.2 mmol) **2** in 25 ml Aceton 1.95 g (63%) feine, orangerote Kristalle mit Zers.-P. 215–216°C (aus Methanol/Wasser). — IR (KBr): 3400–2400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1742, 1720 sh und 1700 (C=O), 1583 (C=C). — UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 248 nm (4.66), 305 (4.41), 370 (4.52), 530 (2.85). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.64 (d, J = 7.1 Hz; 6H, CHCH<sub>3</sub>), 4.64 (q, J = 7.1 Hz; 2H, CHCH<sub>3</sub>), 7.96–8.31 (m; 4H, Naphthalin-H), 8.58 (m; 2H, Naphthalin-H), acide H nicht lokalisierbar. — MS: m/z (%) = 424 (6, M<sup>+</sup>), 351 (5, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>CHCO<sub>2</sub>H), 319 (31, 351 – S), 302 (13, 319 – OH), 246 (21, M<sup>+</sup> – 2CH<sub>3</sub>CHCO<sub>2</sub>H – S), 214 (28, 246 – S), 198 (9), 170 (79), 126 (25), 107 (18), 84 (9), 63 (26), 60 (100), 44 (100, CO<sub>2</sub><sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (424.6) Ber. C 50.92 H 3.80 Gef. C 51.13 H 3.81

2,2'-(4,4'-Biphenylen)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (**4a**): Unter Magnetrührung versetzt man die Suspension aus 0.600 g (1.33 mmol) **3a** und 20 ml absol. Ether bei 0°C (Bad) mit 0.60 ml eiskaltem Trifluoressigsäureanhydrid und saugt nach 2 h von 0.441 g (80%) rotviolettten Kristallen mit Zers.-P. 265–268°C ab. — IR (KBr): 1591 cm<sup>-1</sup> (C=O), 809 (p-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Wag-

ging). — UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 287 nm (4.11), 315 (sh, 4.00), 350 (sh, 3.96), 542 (4.26).

#### Polymerisierung von 4a

a) Die heiße gefilterte Lösung aus 88.0 mg (0.213 mmol) **4a** und 50 ml Chloroform wird nach Abkühlen in einer Ampulle i. Hochvak. nach der Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast. Dann wird zugeschmolzen und 6 Wochen im Dunkeln bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Einengen der tiefroten Lösung zeigt der rote Feststoff beim Erhitzen ab 120°C Farbvertiefung und Zers.-P. 149–151°C (Gasentwicklung).

b) Die UV-spektroskopische Verfolgung der Oligomerisierung von **4a** in Chloroform bei Raumtemp. zeigt innerhalb von 2 h eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max}$  = 542 nm unter gleichzeitiger Verminderung der Extinktion um den Faktor 18.3. — IR (KBr): 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1598 (C=C). — UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  [lg  $\epsilon$ , berechnet für die mittlere Molmasse (414.6)<sub>99</sub>] = 499 nm (4.259).

2,2'-(2,6-Naphthylen)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olat) (**4b**): Analog erhält man aus 1.20 g (2.83 mmol) **3b**, 40 ml absol. Ether und 2.40 ml Trifluoressigsäureanhydrid 1.05 g (96%) violette Kristalle mit Zers.-P. 233–235°C. — IR (KBr): 1585 sh und 1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). — UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 247 nm (4.49), 256 (sh, 4.47), 268 (4.46), 300 (sh, 4.01), 364 (sh, 3.84), 577 (4.43).

#### Polymerisierung von 4b

a) Analog der Polymerisierung von **4a** ergeben 0.102 g (0.263 mmol) **4b** in 50 ml Chloroform einen roten Feststoff mit Zers.-P. > 160°C (ab 120°C Farbvertiefung).

b) Auch hier zeigt die UV-spektroskopische Verfolgung der Oligomerisierung von **4b** in Chloroform bei Raumtemp. innerhalb von 2 h eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande von  $\lambda_{\max}$  = 577 nm nach 526 unter gleichzeitiger Extinktionsabnahme um den Faktor 4.1. — IR (KBr): 1712  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1603 (C=C). — UV (Chloroform):  $\lambda_{\max}$  [lg  $\epsilon$ , berechnet für die mittlere Molmasse (388.6)<sub>62</sub>] = 515 nm (4.429).

#### Bis(thiophen)-Abkömmlinge

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäuredimethylester) (**9a**): Die Suspension aus 0.461 g (0.997 mmol) 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>1)</sup> (**4c**), 0.567 g (3.99 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**6**) und 20 ml Toluol erhitzt man 1.5 d auf 95–100°C (Bad), saugt nach Entfärbung die ausgefallenen Kristalle bei Raumtemp. ab, engt das Filtrat i. Vak. ein, versetzt mit Methanol und läßt im Kühlschrank kristallisieren. Die vereinigten Kristallfraktionen ergeben 0.278 g (45%) kleine, farblose Nadeln mit Schmp. 238°C (aus Chloroform/Petroläther). — IR (KBr): 1722  $\text{cm}^{-1}$  (4,4'-Ester-C=O), 1714 (3,3'-Ester-C=O), 1535 (C=C), 1235, 1197 und 1170 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 3.73 und 3.77 (2 s; 12H, 4 OCH<sub>3</sub>), 7.13–7.39 (m; 10H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.50 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (230°C):  $m/z$  (%) = 626 (100, M<sup>+</sup>), 595 (8, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 563 (9, 595 – S), 313 (8, M<sup>2+</sup>), 297.5 (6, 595<sup>2+</sup>), 282 [17, (M – 2 OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 121 (6, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (626.7) Ber. C 65.16 H 4.18 S 10.23  
Gef. C 64.96 H 4.12 S 10.15

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-3,4-thiophendicarbonsäuredimethylester) (**9b**): 0.342 g (1.01 mmol) 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>1)</sup> (**4d**), 0.575 g (4.05 mmol) **6** und 30 ml Xylol [4 h, 125–130°C (Bad)] ergeben nach Filtrieren, Einengen i. Vak. und Kristallisieren des Rückstands aus Ethanol 62.9 mg (12%) blaßgelbe Schuppen mit Schmp. 162–163°C. — IR (KBr): 1720  $\text{cm}^{-1}$  br. (C=O), 1560 und 1542 (C=C), 1223 und 1210 sh

(C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 2.65 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.77 (s; 6H, 3,3'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (s; 6H, 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.39 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (138°C):  $m/z$  (%) = 502 (100, M<sup>+</sup>), 471 (46, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 470 (76, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>OH), 455 (21, 470 – CH<sub>3</sub>), 439 (35, 470 – OCH<sub>3</sub>), 438 (37), 423 (19, 438 – CH<sub>3</sub>), 380 (19), 351 (47), 235 (21, 470<sup>2+</sup>), 220 [17, (M – 2 OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 219.5 (21, 439<sup>2+</sup>), 219 (27, 438<sup>2+</sup>), 190.5 (15, 381<sup>2+</sup>), 190 (22, 380<sup>2+</sup>), 177 (25, 354<sup>2+</sup>), 176.5 (23, 353<sup>2+</sup>), 59 (17, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 45 (34).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (502.6) Ber. C 57.36 H 4.41 Gef. C 57.16 H 4.61

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(methylthio)-3,4-thiophendicarbonsäuredimethylester] (**9c**): 0.604 g (1.50 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(methylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat]<sup>2)</sup> (**5a**), 1.06 g (7.47 mmol) **6** und 30 ml Xylol [36 h, 120°C (Bad)] erbringen nach Kristallisieren des Eindampfrückstands aus Methanol 0.301 g (35%) feine, blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 219°C. — IR (KBr): 1730 und 1722  $\text{cm}^{-1}$  (3,3'-Ester-C=O), 1688 (4,4'-Ester-C=O), 1218, 1203 und 1174 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 2.63 (s; 6H, 2SCH<sub>3</sub>), 3.85 (s; 6H, 3,3'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.89 (s; 6H, 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.49 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (170°C):  $m/z$  (%) = 566 (100, M<sup>+</sup>), 535 (14, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 503 (15, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 471 (6, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – 2S), 443 (8, 471 – CO), 100 (17), 98 (19), 85 (38), 71 (53), 57 (69), 43 (38).

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (566.7) Ber. C 50.87 H 3.91 S 22.63  
Gef. C 50.91 H 3.79 S 22.50

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(ethylthio)-3,4-thiophendicarbonsäuredimethylester] (**9d**)

a) 0.324 g (0.752 mmol) 2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(ethylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat]<sup>1)</sup> (**4e**), 0.462 g (3.25 mmol) **6** und 40 ml Toluol [6 h, 95–100°C (Bad)] ergeben nach Filtrieren, Einengen des Filtrats i. Vak. und Kristallisieren aus Toluol/Ether 61.2 mg (14%) gelbe Kristalle mit Schmp. 207°C.

b) 0.430 g (0.998 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(ethylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat]<sup>2)</sup> (**5b**), 0.566 g (3.99 mmol) **6** und 15 ml Xylol [18 h, 130°C (Bad)] liefern nach Verdünnen der gelben Reaktionslösung mit Ether 0.343 g (58%) gelbe Kristalle mit Schmp. 207°C (aus Chloroform/Ether), die mit obigem Produkt übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

c) Aus 0.203 g (0.236 mmol) Dimeres<sup>2)</sup> **10**, 0.324 g (2.28 mmol) **6** und 25 ml Xylol [2 d, 125°C (Bad)] erhält man nach Kristallisieren des Eindampfrückstands 47.4 mg (17%) gelbe Kristalle mit Schmp. 207°C (aus Toluol/Ether), identisch mit den obigen Produkten (Misch.-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 1732  $\text{cm}^{-1}$  (3,3'-Ester-C=O), 1704 (4,4'-Ester-C=O), 1238 und 1210 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 1.44 (t, *J* = 7.3 Hz; 6H, 2SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.08 (q, *J* = 7.3 Hz; 4H, 2SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (s; 6H, 3,3'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s; 6H, 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.46 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (194°C):  $m/z$  (%) = 594 (100, M<sup>+</sup>), 565 (13, M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 563 (13, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 529 (18), 264.5 (11, 529<sup>2+</sup>), 85 (15), 83 (25), 59 (10, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 48 (13).

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (594.8) Ber. C 52.51 H 4.41 S 21.57  
Gef. C 52.41 H 4.35 S 21.40

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(*tert*-butylthio)-3,4-thiophendicarbonsäuredimethylester] (**9e**): 0.729 g (1.50 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylen)bis[2-(*tert*-butylthio)-1,3-dithiolylium-4-olat]<sup>2)</sup> (**5c**), 0.851 g (5.99 mmol) **6** und 20 ml Toluol [2 d, 100°C (Bad)] ergeben nach Aufnahme des Eindampfrückstands in heißem Methanol und Versetzen mit wenig Wasser 0.295 g (30%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 179°C. — IR (KBr): 1739  $\text{cm}^{-1}$  (3,3'-Ester-C=O), 1705 (4,4'-Ester-C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz):  $\delta$  = 1.42 [s; 18H, 2C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.75 (s; 6H, 3,3'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.91 (s; 6H, 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>),

7.52 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (170°C): *m/z* (%) = 650 (5, M<sup>+</sup>), 619 (1, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub>), 594 (6, M<sup>+</sup> — C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 562 (3, 594 — S), 538 (19, M<sup>+</sup> — 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 506 (55, 538 — S), 474 (19, 506 — S), 442 (8, 474 — S), 180 (6), 77 (7), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), 41 (47, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>).

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (650.9) Ber. C 55.36 H 5.27 S 19.70  
Gef. C 55.57 H 5.42 S 19.75

2,2'-(1,3-Phenylen)bis(5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester) (**9f**): 0.466 g (1.01 mmol) 5,5'-(1,3-Phenylen)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>2+</sup> (**5d**), 0.575 g (4.05 mmol) **6** und 30 ml Xylol [8 h, 125–130°C (Bad)] liefern 0.356 g (56%) farblose Kristalle mit Schmp. 152°C (aus Methanol oder Chloroform/Petroläther). — IR (KBr): 1740 cm<sup>-1</sup> (4,4'-Ester-C=O), 1719 und 1712 sh (3,3'-Ester-C=O), 1598 und 1575 (C=C), 1242, 1225, 1207 und 1173 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 3.72 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 3.75 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.16–7.62 (m; 14H, Aromaten-H). — MS (203°C): *m/z* (%) = 626 (100, M<sup>+</sup>), 563 (60, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub> — S), 313 (2, M<sup>2+</sup>), 297.5 [22, (M — OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 282 (22, M<sup>2+</sup> — 2OCH<sub>3</sub>), 266 [11, (M — 2OCH<sub>3</sub> — S)<sup>2+</sup>], 121 (11, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (7), 59 (5, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (626.7) Ber. C 65.16 H 4.18 S 10.23  
Gef. C 64.88 H 4.15 S 10.27

2,2'-(4,4'-Biphenylylen)bis(5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester) (**9g**): 0.566 g (1.05 mmol) 5,5'-(4,4'-Biphenylylen)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>2+</sup> (**5e**), 0.575 g (4.05 mmol) **6** und 30 ml Xylol [7 h, 125–135°C (Bad)] erbringen nach Filtrieren und Kristallisieren des Eindampfrückstands aus heißem Methanol 0.401 g (54%) blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 195–196°C (aus Chloroform/Methanol). — IR (KBr): 1722 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1598 und 1538 (C=C), 1241, 1207 und 1173 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 3.70 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 3.74 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.34, 7.36 und 7.54 (3 m; 18H, Aromaten-H). — MS (215°C): *m/z* (%) = 702 (100, M<sup>+</sup>), 671 (16, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub>), 639 (3, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub> — S), 351 (12, M<sup>2+</sup>), 335.5 (10, 671<sup>2+</sup>), 320 [24, (M — 2OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 276.5 (5, 553<sup>2+</sup>), 121 (8, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (2).

C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (702.8) Ber. C 68.36 H 4.30 S 9.13  
Gef. C 68.13 H 4.26 S 9.11

2,2'-(4,4'-Biphenylylen)bis(5-methyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester) (**9h**): 0.403 g (0.973 mmol) **4a**, 0.603 g (4.25 mmol) **6** und 30 ml Toluol [3 h, 110°C (Bad)] ergeben nach Aufarbeitung durch DC mit Toluol/Essigester (6:4) 71.0 mg (13%) lange, farblose Kristalle (*R<sub>f</sub>* = 0.62) mit Zers.-P. 210–211°C (aus Dichlormethan/Methanol oder Toluol). — IR (KBr): 1735 cm<sup>-1</sup> (4,4'-Ester-C=O), 1705 (3,3'-Ester-C=O), 1604, 1550 und 1535 (C=C), 1238, 1205 und 1174 (C—O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 2.68 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3.82 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.55 (m; 8H, Aromaten-H). — MS: *m/z* (%) = 578 (100, M<sup>+</sup>), 546 (41, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>OH), 531 (16, 546 — CH<sub>3</sub>), 460 (28, M<sup>+</sup> — 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 440 (10, 531 — CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> — S), 428 (10, 460 — CH<sub>3</sub>OH), 342 (24, 460 — 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 257 [23, (M — 2CH<sub>3</sub>OH)<sup>2+</sup>], 214 (18, 428<sup>2+</sup>), 57 (11).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (578.7) Ber. C 62.27 H 4.53 Gef. C 60.98 H 4.51

2,2'-(2,6-Naphthylen)bis(5-methyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester) (**9i**): Aus 0.178 g (0.459 mmol) **4b**, 0.312 g (2.20 mmol) **6** und 10 ml Toluol erhält man nach Kristallisieren des Eindampfrückstands 0.188 g (74%) farblose Kristalle mit Zers.-P. 221 bis 222°C (aus Toluol). — IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (4,4'-Ester-C=O), 1709 (3,3'-Ester-C=O), 1600 und 1532 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 2.71 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3.78 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.18–7.90 (m; 6H, Naphthalin-H). — MS: *m/z* (%) = 552 (100, M<sup>+</sup>), 520 (27, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>OH), 505 (15, 520 — CH<sub>3</sub>), 434 (10, M<sup>+</sup> — 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 314 (14), 244 [25 (M — 2CH<sub>3</sub>OH)<sup>2+</sup>].

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (552.6) Ber. C 60.86 H 4.38 Gef. C 60.72 H 4.41

2,2'-(1,4-Piperazindiy)bis(5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester) (**9j**): 0.482 g (1.03 mmol) 2,2'-(1,4-Piperazindiy)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>2+</sup> (**4f**), 0.578 g (4.07 mmol) **6** und 40 ml Acetonitril [1.5 h, 60°C (Bad)] liefern nach Kristallisieren des Eindampfrückstands mit Aceton/Ether 0.117 g (18%) farblose Kristalle mit Schmp. 252–253°C (aus Chloroform/Petroläther). — IR (KBr): 1719 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599 und 1544 (C=C); intensive Banden bei 1271, 1231, 1207, 1192, 1170, 1011. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 3.41 (s; 8H, 4NCH<sub>2</sub>), 3.71 (s; 6H, 4,4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.78 (s; 6H, 3,3'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.31 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (217°C): *m/z* (%) = 634 (37, M<sup>+</sup>), 619 (29, M<sup>+</sup> — CH<sub>3</sub>), 603 (4, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub>), 571 (3, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub> — CH<sub>3</sub>OH oder — S), 317 (9, M<sup>2+</sup>), 285.5 (16, 571<sup>2+</sup>), 272 (35), 254 (45), 121 (22, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 83 (33), 45 (100).

C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (634.7) Ber. C 60.55 H 4.76 N 4.41 S 10.10  
Gef. C 60.30 H 4.74 N 4.27 S 10.20

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenyl-4-thiophencarbonsäure-methylester) (**14a**), 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester) (**14b**) und 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-phenylthio-phenen)-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (**14c**)

a) Die Mischung aus 0.168 g (0.337 mmol) DL-1,4-Phenylenbis-[(thiobenzoyl)thio]essigsäure<sup>2+</sup> (**12a**), 0.142 g (1.69 mmol) Propionsäure-methylester (**13**), 0.140 g (1.37 mmol) Acetanhydrid und 10 ml Xylol erhitzt man 14 h auf 136°C (Bad), engt i. Vak. auf ca. 5 ml ein, läßt bei –20°C kristallisieren und saugt **14a** ab. Präparative DC des Mutterlaugenrückstands liefert nach neunmaliger Entwicklung mit Toluol/Essigester (97:3) insgesamt 72.8 mg (41%) **14a** als farblose Kristalle mit Schmp. 253–254°C (aus Toluol) und 6.40 mg (3.4%) **14b**, blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 250°C (aus Toluol). **14a** und **b** schießen bei der Kristallisation aus Toluol, Chloroform oder Dichlormethan das Lösungsmittel ein, das bei über 190°C i. Hochvak. nicht entfernbar ist.

b) Nach 10 h Erhitzen von 0.169 g (0.339 mmol) Tetrathio-terephthalsäure-bis(carboxyphenylmethylester)<sup>2+</sup> (**11**), 0.160 g (1.91 mmol) **13**, 0.145 g (1.42 mmol) Acetanhydrid und 10 ml Xylol auf 130°C (Bad) kristallisiert beim Abkühlen **14b** aus, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol isomerenfrei mit Schmp. 250°C ausfällt und mit obigem Produkt übereinstimmt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Trennung des Rückstands der vereinigten Mutterlaugen durch DC mit Toluol/Essigester (97:3) ergibt nach sechsmaliger Entwicklung insgesamt 50.3 mg (27%) **14b** sowie 18.7 mg (11%) **14c** als blaßgelbe Prismen mit Schmp. 203–204°C (aus Dichlormethan/Petroläther).

**14a**: IR (KBr): 1715 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1593 und 1547 (C=C), 1459, 1214, 1017, 829, 759. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.77 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.37–7.57 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.63 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.73 (s; 2H, Thiophen-3-H, 3'-H). — MS: *m/z* (%) = 510 (100, M<sup>+</sup>), 479 (7, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub>), 419 (2, M<sup>+</sup> — CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> — S), 255 (7, M<sup>2+</sup>), 239.5 [4, (M — OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 224 [12, (M — 2OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 121 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 84 (8), 77 (5), 56 (11).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·1/4 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (533.7) Ber. C 71.46 H 4.53 S 12.02  
Gef. C 71.35 H 4.53 S 12.09

**14b**: IR (KBr): 1697 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599 und 1578 (C=C), 1460, 1440, 1260, 1219, 779, 762. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.80 (s; 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 7.28–7.65 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.57 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.70 (s; 2H, Thiophen-4-H, 4'-H). — MS (170°C): *m/z* (%) = 510 (100, M<sup>+</sup>), 447 (26, M<sup>+</sup> — OCH<sub>3</sub> — S), 420 (12), 419 (8, 447 — CO), 255 (10, M<sup>2+</sup>), 203.5 (6, 407<sup>2+</sup>), 187.5 (14), 173.5 (9), 152 (18), 121 (14, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 89 (16), 77 (10).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>·1/2 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (556.7) Ber. C 72.28 H 4.71 S 11.52  
Gef. C 72.55 H 4.57 S 11.94

**14c**: IR (KBr): 1725 cm<sup>-1</sup> (4'-Ester-C=O), 1704 (3-Ester-C=O), 1593 und 1550 (C=C), 1277, 1254, 1212, 1186, 1145, 830, 753. —

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.80 (s; 3H, 4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.83 (s; 3H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.30–7.69 (m; 14H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.71 (s; 1H, Thiophen-4-H), 7.76 (s; 1H, Thiophen-3'-H). – MS (185°C): *m/z* (%) = 510 (100, M<sup>+</sup>), 479 (11, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 447 (7, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 419 (9, 447 – CO), 255 (9, M<sup>2+</sup>), 239.5 (9), 223.5 (10), 121 (34, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (16), 77 (25), 57 (37), 47 (75).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> Ber. 510.0960 Gef. 510.0965 (MS)

2,2'-(1,3-Phenylen)bis(5-phenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester) (**15b**) und 2,2'-(1,3-Phenylen)bis(5-phenylthiophen)-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (**15c**): 0.463 g (1.00 mmol) 2,2'-(1,3-Phenylen)bis(5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>1)</sup> (**4g**), 0.430 g (5.12 mmol) **13** und 12 ml Xylol [2 Wochen, 90°C (Bad)] liefern nach SC mit Xylol/Essigester (97:3) 0.372 g öliges Isomerengemisch. Trennung durch DC [zweiförmal mit Xylol/Essigester (98:2) entwickelt] ergibt 0.153 g (30%) **15b** als farbloses, zähes Öl sowie 33.6 mg (6.6%) **15c**, farblose Kristalle mit Schmp. 141°C (aus Chloroform/Petrolether).

**15b**: IR (KBr): 1722 und 1710 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1603, 1582 und 1549 (C=C), 1254 sh, 1237, 1220, 1200, 1148, 759, 695. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 60 MHz): δ = 3.80 (s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.24–7.67 (m; 14H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.74 (s; 2H, Thiophen-4-H, -4'-H). – MS (190°C): *m/z* (%) = 510 (100, M<sup>+</sup>), 447 (37, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 419 (21, 447 – CO), 233.5 (7), 209.5 (11), 121 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (10), 77 (9).

**15c**: IR (KBr): 1724 und 1708 sh cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599, 1578 und 1543 (C=C), 1250, 1229, 1215, 1148, 754, 689. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.81 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.84 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.38–7.83 (m; 16H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, *m*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Thiophen-3'-H, -4-H). – MS (188°C): *m/z* (%) = 510 (100, M<sup>+</sup>), 479 (16, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 447 (6, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 419 (6, 447 – CO), 255 (10, M<sup>2+</sup>), 239.5 (15), 223.5 (13), 174.5 (6), 121 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 77 (4).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (510.6) Ber. C 70.57 H 4.34

**15c**: Gef. C 70.48 H 4.41

**15b**: Ber. 510.0960 Gef. 510.0955 (MS)

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-3-thiophencarbonsäure-methylester) (**16b**) und 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methylthiophen)-3,4'-dicarbonsäure-dimethylester (**16c**): 0.672 g (1.99 mmol) **4d**<sup>1)</sup>, 0.710 g (8.45 mmol) **13** und 20 ml Xylol erhitzt man 15 min auf 136°C (Bad) und trennt das Produktgemisch durch SC mit Toluol/Essigester (90:10) von Polymeren ab. Reines **16b** fällt bei der Kristallisation aus Aceton an. Trennung des Mutterlaugenrückstands durch DC mit obigem Fließmittel ergibt insgesamt 0.197 g (26%) **16b** als farblose Nadeln mit Schmp. 156°C und 13.1 mg (1.7%) **16c**, farblose Nadeln mit Schmp. 123–124.5°C (aus Aceton).

**16b**: IR (KBr): 1728 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1559 und 1522 (C=C), 1267, 1219, 1191, 1168, 834, 823, 773, 758. – UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 250 nm (sh, 4.13), 322 (4.23). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.45 (d, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 3.70 (s; 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 7.12 (q, <sup>4</sup>J = 1.0 Hz; 2H, Thiophen-3-H, -3'-H), 7.42 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – MS (100°C): *m/z* (%) = 386 (100, M<sup>+</sup>), 323 (60, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 295 (12, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S – CO), 162 [19, (M – 2 OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 105 (5), 59 (11, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

**16c**: IR (KBr): 1712 (C=O), 1557, 1545 und 1516 (C=C), 1270, 1242, 1216, 1190, 1165, 816, 772. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.50 (d, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 3H, 5-CH<sub>3</sub>), 2.80 (s; 3H, 5'-CH<sub>3</sub>), 3.80 (s; 3H, 3-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.94 (s; 3H, 4'-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.17 (q, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 1H, Thiophen-4-H), 7.43–7.65 (AA'BB'; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.65 (s; 1H, Thiophen-3'-H). – MS (112°C): *m/z* (%) = 386 (100, M<sup>+</sup>), 371 (24,

M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 327 (7, 355 – CO), 323 (6, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub> – S), 177.5 (7), 169.5 (10), 162 [11, (M – 2 OCH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 59 (17, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (386.5) Ber. C 62.15 H 4.70

**16b**: Gef. C 62.04 H 4.68

**16c**: Ber. 386.0647 Gef. 386.0644 (MS)

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(3-benzoyl-4,5-diphenylthiophen) (**19a**): Aus 0.465 g (1.01 mmol) **4c**<sup>1)</sup>, 0.819 g (3.98 mmol) Benzoylphenylethin (**17**) und 10 ml Xylol [2.5 d, 136°C (Bad)] erhält man nach Kühlung 94.3 mg (12%) blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 320–321°C (aus Xylol). – IR (KBr): 1666 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599, 1581 und 1538 (C=C). – UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 248 nm (4.50), 341 (4.37). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.12–7.29 (m; 26H, Aromaten-H), 7.33 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.58–7.70 (m; 4H, Benzoyl-2-, -2', -6-, -6'-H). – MS (300°C): *m/z* (%) = 754 (52, M<sup>+</sup>), 377 (10, M<sup>2+</sup>), 338.5 [5, (M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2+</sup>], 121 (4, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (37).

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(4-benzoyl-3,5-diphenylthiophen) (**19b**)

a) 0.498 g (1.00 mmol) **12a**<sup>2)</sup>, 0.625 g (3.03 mmol) **17**, 0.631 g (6.19 mmol) Acetanhydrid und 5.0 ml Xylol [4 d, 136°C (Bad)] ergeben nach Kristallisieren im Kühlschrank 0.138 g (18%) gelbe Nadelchen mit Schmp. 340°C (aus Dichlormethan/Petrolether).

b) Analog liefern 0.462 g (1.00 mmol) 5,5'-(1,4-Phenylen)bis(2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat)<sup>2)</sup> (**5f**), 0.632 g (3.07 mmol) **17** und 5.0 ml Xylol [2.5 d, 136°C (Bad)] 24.9 mg (3.3%) gelbe Nadelchen mit Schmp. 340°C, die mit obigem Produkt übereinstimmen (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). – IR (KBr): 1662 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1599, 1581 und 1550 (C=C). – UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 254 nm (4.63), 345 (4.48). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.13–7.48 (m; 30H, Aromaten-H), 7.60–7.71 (m; 4H, Benzoyl-2-, -2', -6-, -6'-H). – MS (360°C): *m/z* (%) = 754 (63, M<sup>+</sup>), 677 (1, M<sup>+</sup> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 377 (10, M<sup>2+</sup>), 338.5 [3, (M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2+</sup>], 300 [3, (M – 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>2+</sup>], 121 (5, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (25).

C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (755.0) Ber. C 82.73 H 4.54 S 8.50

**19a**: Gef. C 82.54 H 4.74 S 8.42

**19b**: Gef. C 82.52 H 4.63

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[4-benzoyl-5-(*tert*-butylthio)-3-phenylthiophen] (**20b**): 0.528 g (1.01 mmol) DL-1,4-Phenylenbis{[(*tert*-butylthio)thioxomethylthio]jessigsäure}<sup>2)</sup> (**12b**), 0.504 g (2.45 mmol) **17**, 0.601 g (5.89 mmol) Acetanhydrid und 5.0 ml Xylol [1 d, 136°C (Bad)] erbringen nach SC mit Toluol 45.3 mg (5.8%) farblose Nadelchen mit Schmp. 270–271°C (aus Aceton/Dichlormethan). – IR (KBr): 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1598, 1581 und 1534 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 [s; 18H, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.06 (m; 10H, 3-, 3'-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.13–7.47 (m; 10H, Aromaten-H), 7.57–7.70 (m; 4H, Benzoyl-2-, -2', -6-, -6'-H). – MS (262°C): *m/z* (%) = 778 (8, M<sup>+</sup>), 722 (5, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 666 (73, M<sup>+</sup> – 2 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 588 (2, 666 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 333 (2, 666<sup>2+</sup>), 105 (100, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>), 77 (29), 57 (55, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (779.1) Ber. C 74.00 H 5.43 Gef. C 74.11 H 5.48

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(3,5-diphenylthiophen) (**21a**): 0.498 g (1.00 mmol) **12a**<sup>2)</sup>, 0.510 g (5.00 mmol) **18**, 0.901 g (8.83 mmol) Acetanhydrid und 10 ml Xylol [30 h, 136°C (Bad)] erbringen nach SC mit Toluol/Petrolether (1:1) 60.6 mg (11%) gelbe Nadelchen mit Schmp. 256–257°C (aus Dichlormethan/Petrolether). Die Substanz schließt bei der Kristallisation 1/9 Moläquiv. Dichlormethan ein. – IR (KBr): 1600 cm<sup>-1</sup>, 1578 und 1553 (C=C). – UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 266 nm (4.59), 361.5 (4.54). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.32 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34–7.59 (m; 18H, 16 Aromaten-H, 2 Thiophen-H), 7.68–7.79 (m; 4H, Aromaten-H). – MS (198°C): *m/z* (%) = 546 (100, M<sup>+</sup>), 310 (11, M<sup>+</sup> – S – 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H), 273 (25, M<sup>2+</sup>), 121 (24, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 77 (9).

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(4,5-diphenylthiophen) (**21b**): 0.462 g (1.00 mmol) **4c**<sup>1)</sup>, 0.800 g (7.84 mmol) Phenylethin (**18**) und 10 ml Xylol [1 d, 136°C (Bad)] liefern nach SC mit Toluol/Petrolether (1:1) 91.6 mg (17%) feine, gelbe Nadeln mit Schmp. 260.5–262°C (aus Dichlormethan/Petrolether). Bei der Kristallisation werden 1/9 Moläquiv. Dichlormethan im Kristall eingeschlossen, das auch i. Hochvak. bei 190°C nicht mehr entfernbar ist. Bei der Umfällung wird dagegen kein Lösungsmittel eingeschlossen. — IR (KBr): 1600 cm<sup>-1</sup>, 1574 und 1557 (C=C). — UV (Chloroform): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 269.5 nm (4.42), 365 (4.61). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.16–7.44 (m; 20H, 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.38 (s; 2H, Thiophen-3-, -3'-H), 7.67 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). — MS (205°C): *m/z* (%) = 546 (100, M<sup>+</sup>), 273 (25, M<sup>2+</sup>), 178 (5, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>), 121 (15, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 85 (27), 83 (41).

C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub> (546.8) Ber. C 83.48 H 4.79 S 11.73

**21b**: Gef. C 83.33 H 4.88 S 11.79

C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>S<sub>2</sub> · 1/9 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ber. C 82.30 H 4.75 Cl 1.42

**21a**: Gef. C 81.97 H 4.74 Cl 1.12

**21b**: Gef. C 82.03 H 4.78

2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-3-phenylthiophen) (**22a**) und 2,2'-(1,4-Phenylen)bis(5-methyl-4-phenylthiophen) (**22b**): 1.41 g (4.17 mmol) **4d**<sup>1)</sup> trägt man während 3 h bei 136°C (Bad) in eine Lösung aus 2.03 g (19.9 mmol) **18** in 5.0 ml Xylol ein und trennt anschließend durch SC mit Toluol/Petrolether (1:4) 21.2 mg (1.2%) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 208.5–210°C (aus Aceton) ab. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestehen die Kristalle aus einem 94:6-Gemisch aus **22a** und **b**. — IR (KBr): 1603 cm<sup>-1</sup>, 1577 und 1557 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.48 (d, *J* = 1.3 Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 6.74 (q, *J* = 1.3 Hz; 2H, Thiophen-4-, -4'-H), 7.07 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.22 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (145°C): *m/z* (%) = 422 (100, M<sup>+</sup>), 211 (10, M<sup>2+</sup>), 187 (10).

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> Ber. 422.1163 Gef. 422.1166 (MS)

2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(*tert*-butylthio)-3-phenylthiophen] (**23a**) und 5-*tert*-Butyl-5'-(*tert*-butylthio)-3,3'-diphenyl-2,2'-(1,4-phenylen)bis(thiophen) (**24**)

a) 0.753 g (1.44 mmol) **12b**<sup>2)</sup>, 0.715 g (7.01 mmol) **18**, 1.41 g (13.8 mmol) Acetanhydrid und 10 ml Xylol erhitzt man 16 h auf 130°C (Bad), engt i. Vak. ein und trennt das Produktgemisch durch SC mit Toluol/Petrolether (1:9) ab. Direktes Kristallisieren aus Aceton liefert reines **23a** mit Schmp. 212–213°C. Den Mutterlaugenrückstand unterwirft man einer DC, wobei dreimal mit obigem Fließmittel entwickelt wird. Man erhält insgesamt 0.215 g (26%) **23a** als blaßgelbe Nadeln und 18.4 mg (2.4%) **24** als farblose Kristalle mit Schmp. 192°C (aus Dichlormethan/Petrolether).

b) 0.324 g (0.67 mmol) **5c**<sup>2)</sup>, 0.635 g (6.23 mmol) **18** und 5.0 ml Xylol [16 h, 136°C (Bad)] ergeben nach Kristallisieren aus Aceton 87.3 mg (23%) **23a** mit Schmp. 212–213°C, das mit obigem Produkt übereinstimmt (Misch.-Schmp., IR-Vergleich). Auf eine Isolierung von **24** wurde verzichtet.

**23a**: IR (KBr): 1602 cm<sup>-1</sup>, 1577 und 1544 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.38 [s; 18H, 2C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.18 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.19 (s; 2H, Thiophen-4-, -4'-H), 7.29 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (197°C): *m/z* (%) = 570 (30, M<sup>+</sup>), 514 (11, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 458 (100, M<sup>+</sup> - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 424 (13, 458 - H<sub>2</sub>S), 390 (8, 424 - H<sub>2</sub>S), 121 (4, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CS<sup>+</sup>), 57 (81, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>S<sub>4</sub> (570.9) Ber. C 71.53 H 6.00 S 22.47

Gef. C 71.26 H 5.86 S 22.04

**24**: IR (KBr): 1597 cm<sup>-1</sup>, 1574 und 1543 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 [s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.48 [s; 9H, SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 6.90

(s; 1H, Thiophen-4-H), 7.21 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.23 (s; 1H, Thiophen-4'-H), 7.33 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — MS (162°C): *m/z* (%) = 538 (37, M<sup>+</sup>), 482 (97, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 467 (89, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - CH<sub>3</sub>), 435 (6, 467 - S), 233.5 [25, (M - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> - CH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>], 121 (8, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CS<sup>+</sup>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>S<sub>3</sub> (538.8) Ber. C 75.79 H 6.36 Gef. C 75.72 H 6.13

Überführung von **23a** in 2,2'-(1,4-Phenylen)bis[5-(*tert*-butylsulfonyl)-3-phenylthiophen] (**25**): Eine Mischung aus 0.116 g (0.203 mmol) **23a**, 1.0 ml Toluol, 1.00 ml 30proz. Wasserstoffperoxid und 30 ml Eisessig erwärmt man 1 h auf 75°C (Bad), wobei sich nach ca. 20 min aus der dann klaren Lösung Kristalle abscheiden. Nach Kühlung saugt man ab und kristallisiert aus Chloroform/Petrolether zu 97.7 mg (76%) farblosen Nadeln mit Schmp. 292–293°C um. — IR (KBr): 1305 cm<sup>-1</sup> (symm. SO<sub>2</sub>), 1121 (antisymm. SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50 [s; 18H, 2C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 7.12–7.33 (m; 10H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.20 (s; 4H, *p*-disubst. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.63 (s; 2H, Thiophen-4-, -4'-H). — MS (235°C): *m/z* (%) = 634 (7, M<sup>+</sup>), 578 (6, M<sup>+</sup> - C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 522 (14, M<sup>+</sup> - 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 505 (4, 522 - OH), 458 (6, 522 - SO<sub>2</sub>), 441 (3, 458 - OH), 64 (5, SO<sub>2</sub><sup>+</sup>), 57 (100, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>).

C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (634.9) Ber. C 64.32 H 5.40 S 20.20

Gef. C 64.25 H 5.44 S 20.16

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 110699-21-3 / **1b**: 92827-63-9 / (**±**)-**2**: 10327-08-9 / **3a**: 110699-22-4 / **3b**: 110699-23-5 / **4a**: 110718-09-7 / **4b**: 110743-54-9 / **4c**: 110699-24-6 / **4d**: 110699-25-7 / **4e**: 110699-26-8 / **4f**: 110699-27-9 / **4g**: 110699-43-9 / **5a**: 110699-28-0 / **5b**: 110699-29-1 / **5c**: 110699-30-4 / **5d**: 110699-31-5 / **5e**: 106064-89-5 / **5f**: 110699-51-9 / **6**: 462-42-5 / **9a**: 110699-32-6 / **9b**: 110699-33-7 / **9c**: 110699-34-8 / **9d**: 110699-35-9 / **9e**: 110699-36-0 / **9f**: 110699-37-1 / **9g**: 110699-38-2 / **9h**: 110699-39-3 / **9i**: 110699-40-6 / **9j**: 110699-41-7 / **10**: 106064-92-0 / **11**: 104976-81-0 / **12a**: 110699-42-8 / **12b**: 110699-52-0 / **13**: 922-67-8 / **14a**: 110699-44-0 / **14b**: 110699-45-1 / **14c**: 110699-46-2 / **15b**: 110699-47-3 / **15c**: 110699-48-4 / **16b**: 110699-49-5 / **16c**: 110699-50-8 / **17**: 7338-94-5 / **18**: 536-74-3 / **19a**: 110699-53-1 / **19b**: 110718-10-0 / **20b**: 110699-54-2 / **21a**: 110699-55-3 / **21b**: 110699-56-4 / **22a**: 110699-57-5 / **22b**: 110699-59-7 / **23a**: 110699-58-6 / **25**: 110699-60-0 / **26a**: 20850-89-9 / **26b**: 66927-64-8 / (BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-*p*): 20248-86-6

<sup>1)</sup> H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 61.

<sup>2)</sup> H. Gotthardt, W. Pflaumbaum, *Chem. Ber.* **120** (1987) 411.

<sup>3)</sup> H. Gotthardt in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, K. T. Potts, Ed.), Bd. 6, S. 813, Pergamon Press Ltd., Oxford 1984.

<sup>4)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 740.

<sup>5)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, B. Christl, *Chem. Ber.* **109** (1976) 753.

<sup>6)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2021.

<sup>7)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2028.

<sup>8)</sup> Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. F. Becke, H. Hagen), D. B. P. 1274121 (16. Juni 1967) [*Chem. Abstr.* **70** (1969) 3573 v].

<sup>9)</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 184, Thieme, Stuttgart 1984.

<sup>10)</sup> I. Fleming, *Grenzbitorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1979. — <sup>10a)</sup> Lit.<sup>10)</sup>, S. 32. — <sup>10b)</sup> Lit.<sup>10)</sup>, S. 175.

<sup>11)</sup> K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 57.

<sup>12)</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.

<sup>13)</sup> H. Gotthardt, R. Jung, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3438.

<sup>14)</sup> H. Gotthardt, J. Blum, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2079.

<sup>15)</sup> W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.

<sup>16)</sup> H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2190.

<sup>17)</sup> M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2403.

<sup>18)</sup> S. C. Chen, E. LeGoff, *Heterocycles* **22** (1984) 2065.