

Synthese von Dibenzo-tetrathiafulvalenen mit 1,3-Dithiol-2-yl-phosphonsäureester-Struktur

E. Fanghänel, K. Strunk und U. Gärtner

Merseburg, Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Eingegangen am 5. Juli 1995

Synthesis of Dibenzo-tetrathiafulvalenes Containing 1,3-Dithiol-2-yl-phosphonic Ester Structures

Abstract. 1,3-Dithiol-2-ylphosphonate esters (**3a–d**) with a dibenzo-tetrathiafulvalene unit were synthesized directly from trialkylphosphite and 6,6'-dioxo- (**2a, c**) and 6,6'-dithioxo-4,4',8,8'-tetrakis(alkylthio)-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indace-

nylidenes (**2b, d**). The influence of the type of trialkylphosphite, of the reaction temperature and the solvent on the regioselectivity of the reaction was studied. In toluene the tris-tetrathiafulvalene (**4c**) was exclusively obtained from **2c**.

Tetrathiafulvalene (TTF) sind als Elektronendonatoren für die Darstellung elektrisch leitender und supraleitender Charge-Transfer-Komplexe bzw. Radikalsalze von allgemeinem Interesse [1, 2]. Während symmetrisch substituierte TTF aufgrund einer breiten Palette von Darstellungsverfahren leicht zugänglich sind, bereitet die Synthese höherkonjugierter TTF und unsymmetrisch substituiertes TTF häufig größeren präparativen Aufwand [3–6].

Eine günstige Synthesevariante für unsymmetrisch substituierte TTF stellt die Kupplung von 1,3-Dithiol-2-yl-phosphonsäureestern mit 1,3-Dithiolimmoniumsalzen dar [7]. Zum Aufbau höher konjugierter TTF wären deshalb TTF-Einheiten wünschenswert, die mit 1,3-Dithiol-2-yl-phosphonsäureestern verknüpft sind. Über eine einfache Synthese solcher Verbindungen wird in dieser Arbeit berichtet.

Wie Parg, Kilburn und Ryan [8] und auch wir [9] an einigen Beispielen bereits zeigen konnten, gibt es neben der bekannten 4-Stufensynthese [10] zur Darstellung von 1,3-Dithiol-2-ylphosphonaten die Möglichkeit der direkten Umsetzung von 1,3-Dithiol-2-onen bzw. -thionen mit Trialkylphosphit. Wir fanden, daß Dibenzo-tetrathiafulvalene mit ankondensierten 1,3-Dithiol-2-thionen bzw. -2-onen (**2a–d**), welche leicht über Bis(alkylthio)-tetrathia-s-indacen-2,6-dione (**1a,b**) zugänglich sind [11], mit Triethylphosphit zu Bis-1,3-dithiol-2-yl-phosphonsäureestern vom Typ **3a–d** reagieren.

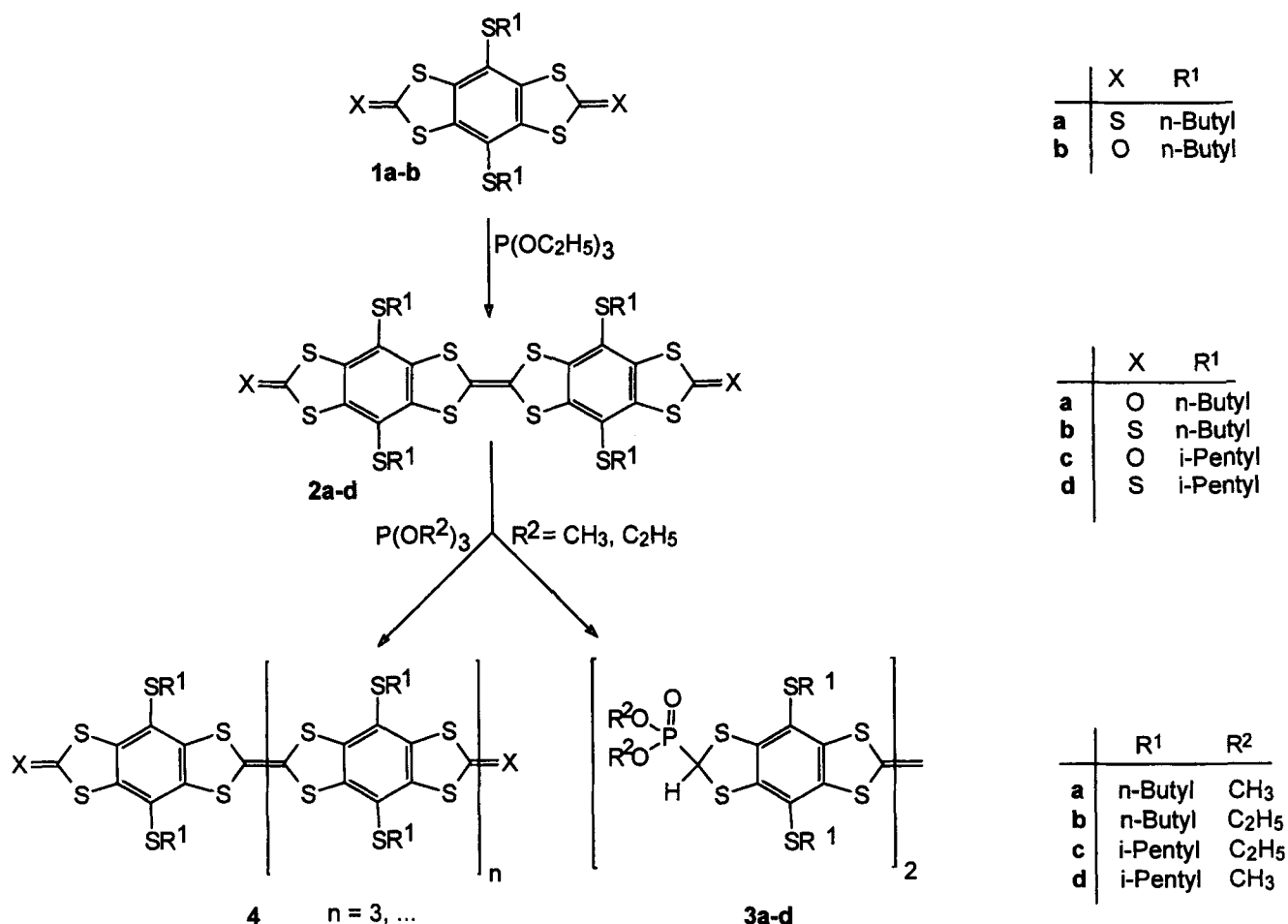
Als Konkurrenzreaktion tritt die Bildung von höheren Homologen **4** der TTF **2** auf ($n \geq 3$), die neben un-

umgesetztem Ausgangsstoff isoliert werden. In Tabelle 1 sind die Produktverteilungen für die Umsetzungen der Dibenzo-TTF **2c** ($X=O$) [12] und **2d** ($X=S$) mit Trialkylphosphit zusammengefaßt. Die Dithione **2b, d** ($X=S$) [11] wurden durch Schwefelung von **2a, c** mit Lawesson-Reagenz [13] dargestellt.

Um den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Bildung von **3** zu erfassen, wurde die Reaktion bei konstantem Volumenverhältnis Trialkylphosphit/Lösungsmittel und unter Variation des Lösungsmittels durchgeführt (Tabelle 1). Die Reaktionstemperatur wurde über die Siedetemperatur des Lösungsmittels festgelegt (siehe Tabelle 1). Die Ergänzung der in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten zu 100% entspricht dem wiedergewonnenen Ausgangsstoff.

Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß sich ausgehend von **2c** in Toluol und Triethylphosphit das Kupplungsprodukt **4c** in glatter Reaktion bildet, das durch Massenspektroskopie als ein neues Tris-TTF charakterisiert wurde (vgl. auch [14]). Unter Verwendung von Xylol als Lösungsmittel entsteht dagegen bevorzugt der Phosphonsäureester. In den anderen Lösungsmitteln bilden sich Gemische, die sich vor allem aus **2c, 3c** und **4** zusammensetzen.

Bei Verwendung des Dithions **2d** unterbleibt die Dimerisierung des Ausgangsstoffes zu **4** (mit $X=S$) fast vollständig. Es wird bevorzugt – und zum Teil in hohen Ausbeuten – das Phosphonat **3c** gebildet. Um den Einfluß des Phosphits auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurde die Versuchsreihe auch mit Trimethyl-



phosphit als Phosphorylierungsreagenz wiederholt ¹⁾.

Aus dem Dion **2c** und reinem Trimethylphosphit bildet sich das Phosphonat **3d** in glatter Reaktion, und auch der Einsatz des Dithions **2d** führt in höher siedenden Lösungsmitteln zu befriedigenden Ausbeuten an Phosphonat **3d**.

Vergleichbare Resultate wurden unter Verwendung der Dibenzo-TTF **2a** und **2b** erhalten, welche für diese Arbeit ausgehend vom Benzenhexathiolat [15] synthetisiert wurden.

Folgende Verallgemeinerungen können aus den Ergebnissen vorgenommen werden:

- Zur Darstellung der Phosphonsäureester ist es zweckmäßig, von den entsprechenden Thionen auszugehen, da eine Oligomerisierung der Ausgangsstoffe fast nicht beobachtet wird. Durch die Schwerlöslichkeit der Thio-

ne im Vergleich zu den Dionen wird die Wahrscheinlichkeit der Selbstkondensation drastisch verringert.

- Die Phosphonatbildung wird durch höhere Temperaturen begünstigt.
- Triethylphosphit und Trimethylphosphit unterscheiden sich in ihrer Reaktivität nur wenig, wobei die Tendenz zu Kupplungsreaktionen bei Trimethylphosphit etwas geringer zu sein scheint als beim Triethylphosphit.
- Eine hohe Konzentration an Phosphit ist für die Phosphonatbildung zweckmäßig.

Die Struktur der neuen Dibenzo-TTF-Derivate **3a-d** wurde durch NMR- und IR-Spektroskopie gesichert. Die Signallagen und Signalaufspaltungen für die Isopentyl- bzw. Butylreste sowie die der Alkylreste der Estergruppen entsprechen den Erwartungen (siehe Beschreibung der Versuche). Der Dithiolwasserstoff in **3** wird durch Kopplung mit dem Phosphor zum Dublett aufgespalten (²J = 5 Hz).

Die Phosphonsäureesterbildung mit Triethylphosphit könnte durch eine Arbusov-analoge Alkylierung der Thion- (**2b, d**) bzw. On-Derivate (**2a, c**) zu **5** induziert

1) Bei konstantem Volumenverhältnis von Lösungsmittel zu Phosphorylierungsmittel ändert sich das Molverhältnis von Ausgangsstoff zu Phosphit von 1:257 (P(OEt)₃) auf 1:378 (P(OMe)₃), was keinen Einfluß auf die Produktbildung haben sollte.

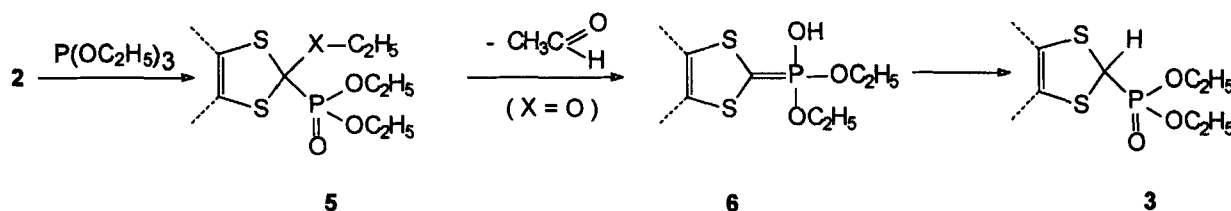
Tab. 1 Umsetzung des Dion-TTF's (**2c**) bzw. des Dithion-TTF's (**2d**) mit Triethylphosphit/Trimethylphosphit; Reaktionszeit 16 h

Dion-TTF/ Dithion-TTF	Lösungsmittel (Kp. °C)	Triethylphosphit		Trimethylphosphit	
		4	3c	4	3d
2c	Toluol (110-111)	79 ^{a)}	0	45	<5
2c	Xylol (136-140)	<5	62	0	32
2c	Anisol (152-154)	15 ^{b)}	25	53 ^{b)}	25
2c	o-Dichlorbenzol (179-180) °)	41 ^{b)}	35	65 ^{b)}	<5
2c	reines Triethylphosphit (153-157)	35	15	—	—
2c	reines Trimethylphosphit 110-112)	—	—	0	88
2d	Toluol	0	10	0	28
2d	Xylol	<5	61	< 5	52
2d	Anisol	<5	67	<10	30
2d	o-Dichlorbenzol ^{b)}	0	97	0	65
2d	reines Triethylphosphit	<5	45	—	—
2d	reines Trimethylphosphit	—	—	0	56

^{a)} Dieses Reaktionsprodukt wird im weiteren Verlauf mit **4c** bezeichnet.

^{b)} Dieses Kupplungsprodukt enthält laut IR-Spektrum noch Phosphonatstrukturen; entspricht jedoch nicht **3c** bzw. **3d**.

^{c)} Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 160°C durchgeführt.



werden, die als intramolekulare Reaktion bei hohen Temperaturen im Vergleich zur intermolekularen TTF-Bildung [16] kinetisch begünstigt sein sollte. Bei einer nachfolgenden Esterpyrolyse müßte aus **5** Acetaldehyd freigesetzt und **6** bzw. **3** gebildet werden.

Bei der Bildung des Phosphonsäureesters **3c** aus dem Bis-1,3-dithiol-2-on **2c** wurde jedoch unter Verwendung von Triethylphosphit Aceton als Spaltprodukt nachgewiesen. Das Aceton wurde über die Gasphase mit Stickstoff aus dem Reaktionsgemisch ausgetragen und als 2,4-Dinitrophenylhydrazon abgefangen und durch Schmelzpunkt und Massenspektrum charakterisiert. Der Bildungsweg des Acetons wäre durch radikalischen Zerfall aus Acetaldehyd erklärbar.

Für die Anfertigung des Massenspektrums von **4c** wird Herrn Prof. Dr. K. Müllen, Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung herzlich gedankt.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch „Boëtius M“ der Fa. F. Küster bestimmt und sind korrigiert. Die analytischen Daten wurden mit folgenden Geräten be-

stimmt: – IR: Phillips PU 9600 FTIR-Spektrometer. – ¹H-NMR/¹³C-NMR/³¹P-NMR: VARIAN GEMINI (300/75/121 MHz). – UV-VIS: SHIMADZU UV 3101 PC. – Massenspektren: AMD 402 (ei), Finnigan MAT 95.

Die Dibenzo-TTF **2c**, **d** wurden nach [12], das Benzolhexathiolat nach [15] und das Dinatrium-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen-4,8-dithiolat nach [17] hergestellt.

4,8-Bis(*n*-butylthio)-tetrathia-s-indacen-2,6-dithion (**1a**)

Unter Argon werden 7 g (17,6 mmol) Dinatrium-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen-4,8-dithiolat [17] in 120 ml argongesättigtem Methanol gelöst und unter Rühren mit 15 ml (132 mmol) *n*-Butylbromid versetzt. Der aus der tiefroten Lösung ausfallende gelbe Niederschlag wird nach 5 Stunden abgesaugt, mit Methanol und wenig Ether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausb. **1a**: 3,77 g (46%), Fp. 236–239 °C.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 274 (4,5), 343 (3,9), 385 (4,6), 402 (4,9).

IR (KBr): 1063 cm⁻¹ (C=S).

4,8-Bis(*n*-butylthio)-1,3,5,7-tetrathia-s-indacen-2,6-dion [**16**]

1,4 g (3,0 mmol) 4,8-Bis-(*n*-butylthio)-tetrathia-s-indacen-2,6-dithion (**1a**) und 3,82 g (12 mmol) Quecksilber(II)-acetat werden in einem Gemisch aus 82 ml Eisessig und 16 ml 1,2-Di-

chloroethan 20 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die grauweiße Suspension wird heiß filtriert. Aus dem Filtrat fällt das Produkt nach Abkühlung auf Raumtemperatur in Form farbloser Nadeln aus. Diese werden abgesaugt, zur Entfernung der Essigsäure mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Gewinnung weiteren Produkts kocht man den Filtrerrückstand zweimal mit je 100 ml siedendem Chloroform aus, filtriert heiß und engt die vereinigten Filtrate am Rotationsverdampfer unter Vakuum bis zur Trockene ein. Die sich abscheidende Kristallmasse wird in wenig Methanol suspendiert, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Entfernung anhaftender Quecksilberverbindungen wird das erhaltene Produkt in Chloroform gelöst und über Kieselgel filtriert. Die Lösungen werden unter Vakuum eingengt. Der Rückstand ist **1b**.

Ausb. **1b**: 1,08 g (83%), Fp. 235–236 °C

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 265 (4,4), 305 (sh, 4,1), 355 (3,6).

IR (KBr): 1656 cm⁻¹ (C=O).

C ₁₆ H ₁₈ O ₂ S ₆	Ber.: C 44,21 H 4,17
(433,96)	Gef.: 44,24 4,14

6,6'-Dioxo-4,4',8,8'-tetrakis(n-butylthio)-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden (2a)

Unter Argon werden 1,0 g (2,3 mmol) 4,8-Bis(n-butylthio)-tetrathia-s-indacen-2,6-dion (**1b**) in 30 ml argongesättigtem Benzol suspendiert und unter Rühren zum Sieden (Badtemperatur 105 °C) erhitzt. Zu der entstandenen klaren Lösung setzt man 1 ml Triethylphosphit mit Hilfe einer Injektionspritze zu. Nach 45-stündigem Erhitzen saugt man den Niederschlag von **2a** heiß ab und wäscht ihn danach mit Methanol. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt, der Rückstand mit Methanol versetzt und das Festprodukt abgesaugt. Es handelt sich um Ausgangsstoff **1b**, der erneut zur Kupplung eingesetzt werden kann.

Ausb. **2a**: 657 mg (64%), Fp. 332–334 °C.

MS: m/e 836 (100%, M⁺).

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 262 (4,6), 298 (4,5), 414 (3,9).

IR (KBr): 1652 cm⁻¹ (C=O).

C ₃₂ H ₃₆ O ₂ S ₁₂	Ber.: C 45,90 H 4,33
(835,9)	Gef.: 46,17 4,63

6,6'-Dithio-4,4',8,8'-tetrakis(n-butylthio)-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden (2b)

Unter Argon werden 225 mg (0,287 mmol) 6,6'-Dioxo-4,4',8,8'-tetrakis(n-butylthio)-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden (**2a**) in 40 ml argongesättigtem Anisol suspendiert und unter Rühren zum Sieden (Badtemperatur 175–180 °C) erhitzt. Zu der siedenden Suspension setzt man 696 mg (1,72 mmol) Lawesson-Reagenz portionsweise zu und kocht 70 h unter Rückfluß. Die gelbe Suspension färbt sich gegen Ende der Reaktion rot-orange. Nach Beendigung der Reaktion wird heiß filtriert. Der Niederschlag wird mit heißem Anisol und danach mit Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus dem Filtrat fällt nach Abkühlung weiteres Produkt **2b** aus, welches abgesaugt, mit heißem Xylol und Methanol gewaschen wird.

Ausb. **2b**: 232 mg (94%), Fp. 345 °C.

MS: m/e 868 (100%, M⁺).

UV-VIS (1,2-Dichlorbenzol): λ_{max} [nm]: 352, 445.

IR (KBr): 1062 cm⁻¹ (C=S).

C ₃₂ H ₃₆ S ₁₄	Ber.: C 44,20 H 4,63
(867,9)	Gef.: 44,58 4,56

4,4',8,8'-Tetrakis(n-butylthio)-6H,6'H-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden-6,6'-diyldimethylphosphonat (3a)

Unter Argon werden 300 mg (0,345 mmol) **2b** in 200 ml reinem Trimethylphosphit suspendiert und unter Rühren im vorgeheizten Ölbad (Badtemperatur 160–165 °C) zum Sieden erhitzt. Die Suspension wird 70 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird vom ungelösten Ausgangsstoff abgesaugt. Das klare gelbe Filtrat wird am Rotationsverdampfer unter Vakuum fast bis zur Trockene eingengt, der gelbe Feststoff in 20 ml kaltem Methanol suspendiert, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 60 °C unter Vakuum getrocknet. Zur Gewinnung weiteren Produkts wird der verbliebene Rückstand auf der Fritte mehrfach mit wenig Chloroform ausgewaschen, bis das durchgehende Filtrat nur noch schwach gelb gefärbt ist. Die erhaltene phosphonathaltige Lösung wird wie oben beschrieben aufgearbeitet. Der zurückbleibende Ausgangsstoff kann nach Trocknung an der Luft wieder der Reaktion zugeführt werden.

Ausb. **3a**: 176 mg (54%), Fp. 244–246 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 0,91 (t, 12 H); 1,44 (multi, 8 H); 1,59 (multi, 12 H); 2,90 (t, 8 H); 3,82 (d, 12 H); 4,74 (d, 2 H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 142,9; 142,6; 129,2; 128,6; 120,9; 54,8 (d, J² = 6,9 Hz); 40,57 (d, J¹ = 159,3 Hz); 34,65; 32,03; 21,89; 13,62.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 18,57.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 271 (4,7), 306 (sh, 4,6), 416 (4,1).

IR (KBr): 1033, 1055 cm⁻¹ (PO(OCH₃)₂).

C ₃₆ H ₅₀ O ₆ P ₂ S ₁₂	Ber.: C 42,17 H 4,91 S 37,52
(1023,9)	Gef.: 42,52 5,08 36,91

4,4',8,8'-Tetrakis(n-butylthio)-6H,6'H-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden-6,6'-diyldiethylphosphonat (3b)

Unter Argon werden 100 mg (0,116 mmol) **2b** in 120 ml argongesättigtem Xylen suspendiert und unter Rühren zum Sieden (Badtemperatur 180 °C) erhitzt. Zu der orangefarbenen Suspension setzt man unter Argon 25 ml (428 mmol) Triethylphosphit zu und kocht 60 h unter Rückfluß. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der unumgesetzte Ausgangsstoff abgesaugt und **3b** wie für **3a** beschrieben gewonnen.

Ausb. **3b**: 83 mg (49%), Fp. 237–239 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] 0,91 (t, 12 H); 1,30 (t, 12 H); 1,41 (multi, 8 H); 1,57 (multi, 12 H); 2,9 (m, 8 H); 4,2 (q, 8 H); 4,73 (d, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 143,1; 142,4; 120,8; 64,32 (d, J² = 7 Hz); 42,0 (d, J¹ = 158,7 Hz); 34,65; 32,05; 21,91; 16,56; 16,49; 13,62. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 16,25.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): = 268 (4,7), 309 (sh, 4,5), 417 (4,0).

IR (KBr): 1022, 1051 cm⁻¹ (PO(OC₂H₅)₂).

C ₄₀ H ₅₈ O ₆ P ₂ S ₁₂	Ber.: C 44,42 H 5,41 S 35,57
(1080)	Gef.: 44,42 5,02 35,81

4,4',8,8'-Tetrakis(i-pentylthio)-6H,6'H-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden-6,6'-diylldiethylphosphonat (3c)

0,1 g (0,112 mmol) **2c** werden in 40 ml des Lösungsmittels unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 30 min werden 5 ml (28,8 mmol) Triethylphosphit zugegeben. Danach wird weitere 16 h unter Rückfluß erhitzt. Ist die Reaktionslösung nicht klar, filtriert man anschließend heiß und wäscht den Rückstand mit dem heißen Lösungsmittel (Abtrennung von **4**). Das Filtrat bzw. die klare Reaktionslösung werden auf Raumtemperatur abgekühlt und der ausgefallene gelbe Phosphonsäureester **3c** abgesaugt. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und Ausgangsstoff (verunreinigt mit **3c**) zurückgewonnen²⁾. Zur Reinigung des abgesaugten Phosphonsäureesters wird dieser mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend aus Chloroform/Methanol umgefällt.

Bei den Umsetzungen des Dithion-TTF's **2d** entspricht der heiß abgesaugte Rückstand in der Regel dem unumgesetzten Ausgangsstoff²⁾. Das Filtrat enthält nur noch den Phosphonsäureester und wird daher im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Die Reinigung des Produktes erfolgt wie bei den Umsetzungen von **2c**.

Ausb. **3c** (siehe Tabelle 1), Fp. 272 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 0,92 (d, 24H); 1,29 (t, 12H); 1,53 (multi, 16H); 1,73 (multi, 4H); 2,94 (t, 8H); 4,21 (q, 8H); 4,74 (d, 2H, J=5 Hz, PCH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 142,8; 142,5; 120,9; 64,3 (d, J² = 7,0 Hz); 41,6 (d, J¹ = 158,5 Hz); 38,8; 33,05; 27,4; 22,27; 16,54. – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 16,16.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 271 (4,59); 306 (4,45); 416 (4,02). – IR (KBr): 1024, 1052 cm⁻¹ (PO(OC₂H₅)₂).

C₄₄H₆₆O₆P₂S₁₂ Ber.: C 46,45 H 5,85 S 33,82
(1137,67) Gef.: 46,62 5,89 33,90

4,4',8,8'-Tetrakis(i-pentylthio)-6H,6'H-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden-6,6'-diylldimethylphosphonat (3d)

Die Reaktion wird unter Verwendung von 5 ml (42,3 mmol) Trimethylphosphit an Stelle von Triethylphosphit auf die gleiche Weise durchgeführt wie für **3c**.

Ausb. **3d**: (siehe Tabelle 1), Fp. 265 °C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 0,89 (d, 24H); 1,51 (multi, 8H); 1,70 (multi, 4H); 2,92 (t, 8H); 3,80 (d, 12); 4,74 (d, 2H, J = 5 Hz, PCH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 142,8; 142,5; 120,9; 54,82 (d, J² = 7 Hz); 41,6 (d, J¹ = 159,3 Hz); 38,8; 33,08; 27,4; 22,27.

³¹P-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 18,41.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ε): 270 (4,61); 306 (4,51); 417 (4,11). – IR (KBr): 1035, 1056 cm⁻¹ (PO(OCH₃)₂).

C₄₀H₅₈O₆P₂S₁₂ Ber.: C 44,42 H 5,41 S 35,57
(1081,56) Gef.: 44,72 5,90 35,79

4,4',8,8'-Tetrakis(i-pentylthio)-6,6'-bis(4'',8''-di(i-pentylthio)-1'',3'',5'',7''-tetrathia-s-indacen-6''-on-2''-yliden)-2,2'-bi-1,3,5,7-tetrathia-s-indacenyliiden (4c)

0,1 g (0,112 mmol) **2c** werden in 40 ml Toluol mit 5 ml Triethylphosphit nach der allgemeinen Vorschrift zur Darstel-

lung von **3d** umgesetzt. Nach 16 h Erhitzen unter Rückfluß wird der ausgefallene orangefarbene Niederschlag heiß abfiltriert und anschließend mit heißem Toluol gewaschen.

Ausb. **4c**: (siehe Tabelle 1), Fp. > 360 °C.

UV-VIS (CHCl₃): λ_{max} [nm]: 456.

IR (KBr): 1652 cm⁻¹ (C=O).

C₇₂H₈₈O₂S₂₄ Ber.: C 49,28 H 5,05 S 43,84
(1755,07) Gef.: 00 48,75 5,18 42,91
MS: m/e 1755,9 (40 %, M⁺), 877,6 (100 %, M⁺/2) [fd-Spektroskopie].

Literatur

- [1] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 18
- [2] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoot, J. E. Tompson, D. L. Stupka, D. Jung, M. H. Wangbo, Inorg. Chem. **29** (1990) 2555
- [3] A. Krief, Tetrahedron **42** (1986) 1209
- [4] G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, Sulfur Reports **7** (1987) 15
- [5] G. Schukat, E. Fanghänel, Sulfur Reports **14** (1993) 245
- [6] M. Adam, K. Müllen, Adv. Mat **6** (1994) 439
- [7] M. Jorgensen, K. A. Lerstrup, K. Bechgaard, J. Org. Chem. **56** (1991) 5684
- [8] R. P. Parg, J. D. Kilburn, T. G. Ryan, Synthesis **1994**, 195
- [9] E. Fanghänel, N. Beye, R. Wegner, J. Bierwisch, R. Herrmann, L. Van Hinh, B. Gebler, K. Strunk, in Molecular Engineering for Advanced Materials, edited by J. Becher and K. Schaumburg, NATO ASI Series C **456** (1995) 295
- [10] K. Ishikawa, K. Akiba, N. Inamoto, Tetrahedron Lett. **41** (1976) 3695
- [11] E. Fanghänel, N. Beye, A. M. Richter, Tetrahedron **46** (1990) 1553
- [12] E. Fanghänel, R. Wegner, N. Beye, K. Peters, K. Müllen, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 299
- [13] B. S. Pedersen, S. O. Lawesson, Tetrahedron **35** (1979) 2433
- [14] M. Adam, E. Fanghänel, K. Müllen, Y. J. Shen, R. Wegner, Synth. Met. **66** (1994) 275
- [15] A. M. Richter, V. Engels, N. Beye, E. Fanghänel, Z. Chem. **29** (1989) 355
- [16] G. Scherowski, J. Weiland, Chem. Ber. **107** (1974) 3155
- [17] A. M. Richter, N. Beye, E. Fanghänel, Sulfur Lett. **6** (1987) 135

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. E. Fanghänel

Institut für Organische Chemie

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Geusaer Straße

D-06217 Merseburg, Germany

²⁾ Zur Gewinnung von Phosphonsäureester kann dieses Produkt erneut in die Reaktion eingebracht werden.