

THIA-AROMATEN IX :

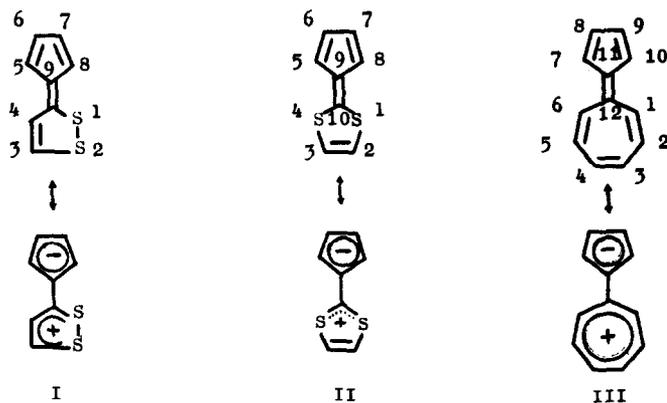
DITHIAFULVALENE

A. Lüttringhaus, E. Futterer und H. Prinzbach

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg / Brsg.

(Received 1 June 1963)

IM Zusammenhang mit Untersuchungen zur Frage der Elektronenkonfiguration in "Thia-aromaten" <sup>1</sup> bzw. in cyclischen gekreuzt-konjugierten Bindungssystemen <sup>2</sup> haben wir die Dar-



<sup>1</sup> Thia-Aromaten VII: A. Lüttringhaus, M. Mohr und N. Engelhard, *Liebigs Ann. Chem.* **661**, 84 (1963); VIII: im Druck

<sup>2</sup> H. Prinzbach und W. Rosswog, *Angew. Chem.* **73**, 543 (1961).

stellung der mit dem Kohlenwasserstoff III ("Sesquifulvalen") iso- $\pi$ -elektronischen Dithia-fulvalene <sup>3</sup> I und II angestrebt; in deren dipolaren Grenzformeln ist das Tropylium-Strukturelement von III ersetzt durch das 1,2- <sup>4</sup> bzw. 1,3-Dithioliumkation <sup>5</sup>.

Die stabilen Derivate Ib-If des nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr unbeständigen Grundkörpers Ia haben wir durch Kondensation von Tetraphenylcyclopentadien- bzw. Fluoren-Natrium mit den entsprechenden Trithionen IVc bzw. Trithonium-methosulfaten Xd <sup>6</sup> in THF, zum Teil auch durch Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit den in basischem Milieu relativ beständigeren Trithionen <sup>7</sup> in KOH/Butanol dargestellt (Tabelle 1). Nach der ersteren Synthesemethode werden die Ausbeuten vor allem durch den zu den Spiroverbindungen des Typs V führenden konkurrierenden thiophilen Angriff der Carbanionen auf die Disulfidbindung beeinträchtigt. Die auch im Zusammenhang mit dem Heptafulven <sup>8</sup> bzw. dem 8,8-Dicyan-heptafulven <sup>9</sup> interessierenden Dicyan-dithiafulvene IVa und IXa <sup>10</sup> lassen sich aus dem stärker C-H-aciden Malodinitril und den Trithonium- bzw. Isotrithonium-methosulfaten in neutraler Lösung bei 20° C gewinnen.

<sup>3</sup> Die Synthese des "Fulvalens" siehe: W. v. E. Doering und E. Matzner, "Theoretical Organic Chemistry", Butterworths Scientific Publ. London, 1958, S. 35.

<sup>4</sup> E. Klingsberg, J. Org. Chem. **28**, 529 (1963).

<sup>5</sup> D. Leaver, W. A. H. Robertson und D.M. McKinnon, J. Chem. Soc. 5104 (1962).

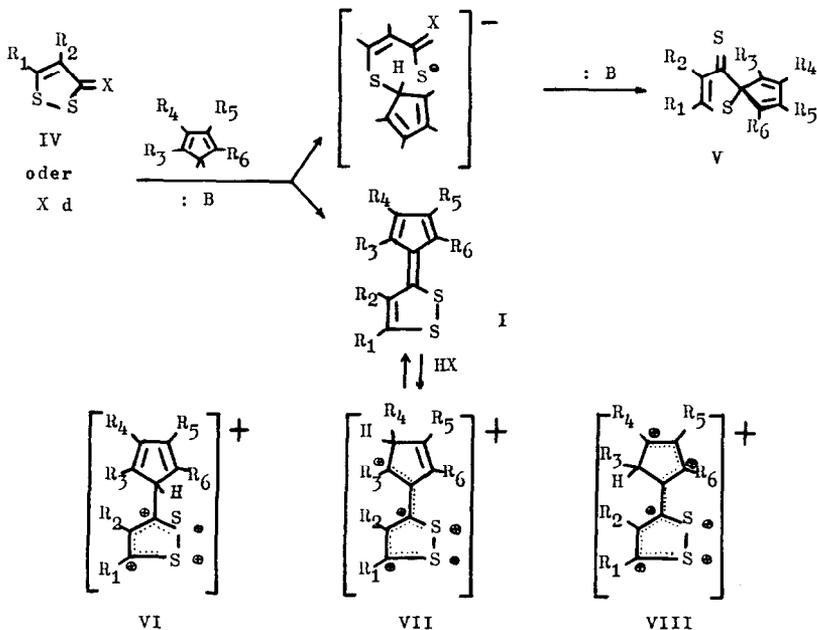
<sup>6</sup> A. Lüttringhaus und U. Schmidt, Chem.-Ztg. **77**, 155 (1953).

<sup>7</sup> B. Böttcher und A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. **557**, 89 (1947).

<sup>8</sup> W. v. E. Doering und D. W. Wiley, Tetrahedron **11**, 183 (1960).

<sup>9</sup> K. Hafner, H. W. Riedl und M. Danielisz, Angew. Chem. **75**, 344 (1963).

<sup>10</sup> Diplomarbeit H. Berger, Freiburg / Brsg., 1963; vgl. auch W. Kirmse und L. Horner, Liebigs Ann. Chem. **614**, 4 (1958)



- I
- a :  $R_1 - R_6 = H-$
  - b :  $R_2 = H-$ ;  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = C_6H_5-$
  - c :  $R_2 = H-$ ;  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_3 - R_6 = C_6H_5-$
  - d :  $R_2 = H-$ ;  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_3/R_4$  und  $R_5/R_6 = -C_4H_4-$
  - e :  $R_1 - R_6 = C_6H_5-$
  - f :  $R_1/R_2 = -C_4H_4-$ ;  $R_3 - R_6 = C_6H_5-$
- IV
- a<sub>1</sub> : X = C(CN)<sub>2</sub>;  $R_1 = C_6H_5-$ ;  $R_2 = H-$
  - a<sub>2</sub> : " ;  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_2 = H-$
  - b<sub>1</sub> : X = O ;  $R_1 = C_6H_5-$ ;  $R_2 = H-$
  - b<sub>2</sub> : " ;  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_2 = H-$
  - c<sub>1</sub> : X = S ;  $R_1 = C_6H_5-$ ;  $R_2 = H-$
  - c<sub>2</sub> : " ;  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_2 = H-$
  - c<sub>3</sub> : " ;  $R_1 = R_2 = C_6H_5-$
  - c<sub>4</sub> : " ;  $R_1/R_2 = -C_4H_4-$
- V
- a :  $R_1 - R_6 = C_6H_5-$
  - b :  $R_1 = p-CH_3O-C_6H_4-$ ;  $R_2 = H-$ ;  $R_3 - R_6 = C_6H_5-$
  - c :  $R_1/R_2 = -C_4H_4-$ ;  $R_3 - R_6 = C_6H_5-$

Während das  $\pi$ -Elektronensystem dieser Dicyan-dithiafulvene in Trifluoressigsäure bzw. Borfluorwasserstoffsäure keine tiefgreifende Veränderung erfährt<sup>11</sup>, werden die Dithiafulvalene Ib-If in diesen Medien glatt protoniert; im Einklang mit qualitativen Überlegungen zur Stabilität der möglichen konjugaten Säuren addiert sich das Proton nach Ausweis der UV- und PR-spektrophotometrischen Messungen (Tabelle 1 und 2) im Falle von Id in Position 9 (zu VI<sub>d</sub>), im Falle der übrigen Anhydrobasen in Position 6 (zu VII) oder 5 (zu VIII); zugunsten der letzteren spricht die wahrscheinlich größere Delokalisierungsenergie des Kations VIII - die partielle Delokalisierung des Ladungsdefizits über das phenyl-substituierte homocyclische 5-Ringgerüst geht aus den PR-Studien eindeutig hervor - sowie die Tatsache, daß die Protonierung des 7,8,9,10-Tetraphenyl-sesquifulvalens in der entsprechenden 7-Position gesichert ist<sup>12,14</sup> - wie überhaupt der elektrophile Angriff auf einfache Fulvene in der Regel in der entsprechenden C<sub>2</sub>-Stellung erfolgt<sup>13</sup>.

Wie wir auch an den analog substituierten Sesquifulvalenderivaten<sup>14</sup> gefunden haben, ist die Lage der Absorptionsmaxima der 1,2-Dithiafulvalene im Bereich von 220 - 600 m $\mu$  von der DK der Lösungsmittel weitgehend unabhängig (Tabelle 1). Systemati-

---

<sup>11</sup> Frühere PR-Studien<sup>12,14</sup> haben gezeigt, daß auch das iso- $\pi$ -elektronische 8,8-Dicyan-heptafulven gegenüber Trifluoressigsäure nicht als Base agiert.

<sup>12</sup> H. Prinzbach und G. Englert, Publikation in Vorbereitung.

<sup>13</sup> K. Hafner et. al., Angew. Chem., 75, 35 (1963).

<sup>14</sup> H. Prinzbach, Habilitationsschrift, Freiburg / Brsg. 1962

Verbindung	Lösungsmittel	$\lambda$ max in mp ( $\epsilon$ )
Ic: Schwarze Kristalle; Fp 260°	Cyclohexan THF Nitromethan CF <sub>3</sub> COOH	505 507 (42300) 508 548 (29900) 335 341.7 (33500) 437.5 (12300) 248 (42300) 269 (15800)
Ib: Braunviolette Nadeln; Fp 231°	THF CF <sub>3</sub> COOH	508 (22800) 552 (16500) 275.6 (20800) 268.6 ( 9820)
Ie: Braunviolette Kriställchen; Fp 212°	THF CF <sub>3</sub> COOH	500 ( 1250) 550 <sup>+</sup> ( 815) 331.5 ( 7460) 470 <sup>+</sup> ( 2850) 258.5 (23550) 260 (18880)
If: Schwarzviolette Blättchen; Fp 176°	THF CF <sub>3</sub> COOH	538 (10500) 582 ( 9610) 426 ( 3790) 440 <sup>+</sup> ( 4500) 360 <sup>+</sup> (4480) 272 (24000) 257.2 (11600)
Id: Rotviolette Nadeln Fp 188 - 189°	THF CF <sub>3</sub> COOH	463 (13920) 431 (16780) 328 (11130) 312 ( 4090) 255 (22330) 261 (16100)
3-(p-Methoxyphenyl)- 1,2-dithiolium- bromid; Zitronen- gelbe Nadeln; Fp 219 - 220° (sers.)	CF <sub>3</sub> COOH	432 (19500) 312 ( 915) 261 ( 4580)

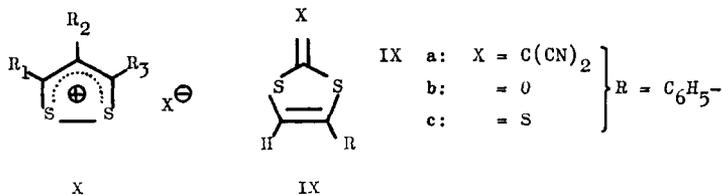
+ = Schulter

Tabelle 1

Verbindung	= CH-	Phenylgruppe	>C-H	CH <sub>3</sub> -O-	CH <sub>3</sub> -S-
Ib	in C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	3.64 (s) 2.75(M) und 3.14(M)	4.54 (s)		
	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	1.91 (s) 2.45(M) und 2.80(H)			
Ic	in C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	3.61 (s) 2.72(H) und 3.13(H)	6.26 (s)		
	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	2.0 (s) 2.55(H) und 2.82(H)	4.38 (s)	6.04 (s)	
IVb <sub>1</sub>	in CS <sub>2</sub>	3.32 (s) 2.50(M)			
Xb <sub>1</sub>	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	2.75 (s) 2.37(M)			
IVb <sub>2</sub>	in CS <sub>2</sub>	3.44 (s) 2.50 3.12 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.14 (s)		
Xb <sub>2</sub>	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	2.55 (s) 2.01 2.63 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	5.84 (s)		
IVc <sub>1</sub>	in CS <sub>2</sub>	2.76 (s) 2.44(H)			
Xc <sub>1</sub>	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	1.74 (s) 2.25(M)			
IVc <sub>2</sub>	in CS <sub>2</sub>	2.83 (s) 2.43 3.10 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	6.17 (s)		
Xc <sub>2</sub>	in F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H	1.72 (s) 2.07 2.80 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	5.95 (s)		
Xd <sub>1</sub>	in D <sub>2</sub> O	1.52 (s) 2.02(M)	5.86 (s)	6.04 (s)	
Xd <sub>2</sub>	in D <sub>2</sub> O	1.69 (s) 2.06 2.74(A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	5.86 (s)	6.81 (s)	
Xa <sub>1</sub>	in D <sub>2</sub> O	-0.56 0.89(AX) 1.62 bis 2.10(M)			
Xa <sub>2</sub>	in D <sub>2</sub> O	-0.57 1.10(AX) 1.81 2.68 (A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> )	5.77 (s)		

Tabelle 2

Die PR-Messungen wurden an einem Varian V 4302 Gerät bei 60 MHz durchgeführt; die "chemischen Verschiebungen" sind als  $\tau$ -Werte angeführt (TMS:  $\tau = 10.0$ , H<sub>2</sub>O:  $\tau = 4.8$ ) (S = Singulett-, M = Multiplett-strukturierung)



X	a <sub>1</sub> :	R <sub>1</sub> = H-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -;	X <sup>-</sup> = HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	a <sub>2</sub> :	R <sub>1</sub> = H-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -;	X <sup>-</sup> = HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	b <sub>1</sub> :	R <sub>1</sub> = HO-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -;	X <sup>-</sup> = F <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	b <sub>2</sub> :	R <sub>1</sub> = HO-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -;	"
	c <sub>1</sub> :	R <sub>1</sub> = HS-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -;	"
	c <sub>2</sub> :	R <sub>1</sub> = HS-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -;	"
	d <sub>1</sub> :	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> S-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -;	X <sup>-</sup> = CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	d <sub>2</sub> :	R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub> S-;	R <sub>2</sub> = H-;	R <sub>3</sub> = p-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -;	X <sup>-</sup> = CH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

sche PR-Studien (die relevanten Daten sind in Tabelle 2 wiedergegeben) an Ib und Ic, den Baumann-Frommschen Disulfiden IVb, Trithionen IVc und deren konjugaten Säuren Xb bzw. Xc, sowie an den Trithionium-Salzen Xd und echten 1,2-Dithiolium-Salzen Xa erlauben die Aussage, daß die VB-Strukturformel von I die aktuelle Elektronenverteilung recht gut wiedergibt und der dipolaren Grenzformel eine nur unwesentliche Beteiligung zukommen kann - in Übereinstimmung mit Befunden an Aza-Analogen des Sesquifulvalens <sup>15</sup>.

<sup>15</sup> G. V. Boyd und L.M. Jackman, J. Chem. Soc. 548 (1963).

Die PR-Messungen wurden durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. Dr. R. Mecke und Herrn Dr. G. Englert ermöglicht. Ihnen sowie Herrn K. Fröh sei herzlich gedankt. Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für Sachbeihilfen verpflichtet.