

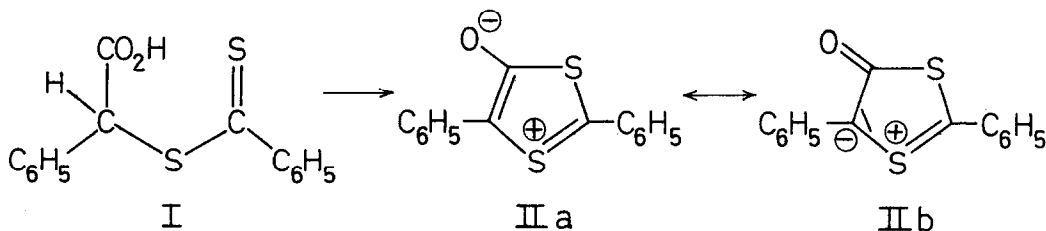
ANHYDRO-5-HYDROXY-1.3-DITHIOLIUM-HYDROXIDE,  
EINE NEUE KLASSE MESOIONISCHER AROMATEN

Hans Gotthardt und Brigitte Christl

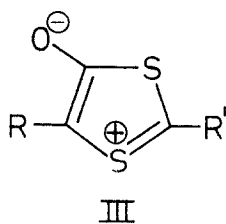
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 5 August 1968; received in UK for publication 12 August 1968)

Behandelt man Dithiobenzoessäure-carboxybenzylester (I) 90 Minuten mit einer 1:1-Mischung aus Acetanhydrid und Triäthylamin unterhalb  $10^{\circ}$ , so gelangt man in 85-90% Ausbeute zu den goldschimmernden, tiefvioletten Nadeln der mesoionischen Verbindung II. Die Bildungsweise solcher nur mit zwitterionischen Grenzformeln beschreibbaren 1.3-Dithiol-5-one entspricht derjenigen der mesoionischen Oxazol-5-one aus N-Benzoyl-N-methyl-phenylglycin und Acetanhydrid (1).



Diese neuen Anhydro-5-hydroxy-1.3-dithiolium-hydroxide (III) gehören als 6  $\pi$ -Systeme zur Klasse der mesoionischen Aromaten (2). Ihre Konstitution ist durch Elementaranalyse, Molekulargewichtsbestimmung, physikalische Daten (Tabelle) und chemische Reaktionen (3) gesichert. Als gemeinsame Merkmale besitzen die verschieden substituierten Dithiolone III eine intensive C=O Valenzschwingung zwischen 1596 und 1576/cm, einen langwelligen  $\pi$ ,  $\pi^*$ -Übergang bei 18000 bzw. 19700/cm sowie relativ hohe Dipolmomente (4), die in Größe

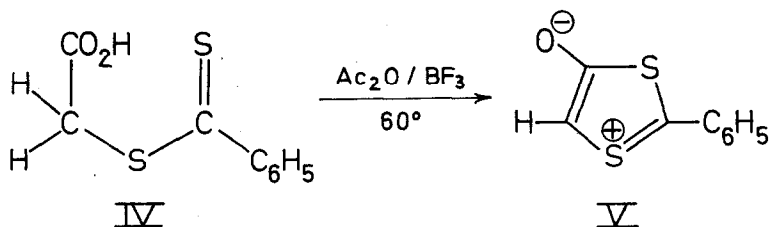


R	R'	% Ausb.	Schmp.	Mol-Gew. gef. (ber.)	IR C=O cm <sup>-1</sup>	UV $\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^{-3}/\text{cm}$ (log $\epsilon$ ), Dioxan	$\mu$ [D] Benzol 25.0°
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85-90	150-151°	277(270)	1580	18.08(4.12)	4.96
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	152-153°	294(284)	1577 1596	18.00(4.18)	5.55
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91	125-126°	304(300)	1576	17.75(4.20)	5.97
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	34	148-150°		1576	19.70(3.90)	

und Richtung mit denen der Sydnone (2) übereinstimmen. Eine SCF-MO-Rechnung nach der  $\omega$ -Technik (5) unter Berücksichtigung der Überlappungsintegrale und Einbeziehung der d-Orbitale des Schwefels (6) ergibt für II in den Positionen 2 und 4 Ladungsverteilungen von +0.50 und -0.48.

Die Betrachtung der Oktett-Grenzformel IIb läßt in den mesoionischen Dithiolonen das 1,3-dipolare System eines cyclischen Thiocarbonyl-ylids vermuten. Tatsächlich sind die Dithiolone III der 1,3-Dipolaren Cycloaddition zugänglich (3).

M. Ohta und M. Sugiyama (7) erhielten bei der Umsetzung von Dithiobenzoessäure-carboxymethylester (IV) mit Acetanhydrid in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat eine Verbindung, die sie aufgrund von Analysendaten und C=O Valenzschwingung bei 1690/cm als mesoionisches 2-Phenyl-1,3-dithiol-5-on (V) ansprachen. Da in unseren 1,3-Dithiolonen vom Typ III die C=O Schwingung um 110/cm tiefer liegt, halten wir die vorgeschlagene Formel V für unzutreffend. Wie wir fanden, kommt der von Ohta beschriebenen Verbindung die



Summenformel  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$  zu. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (60 MHz) in  $\text{CDCl}_3$  zeigt neben Phenylprotonen bei  $2.50\tau$  noch ein AB-System bei  $5.86$  und  $6.04\tau$  ( $J = 16.5$  Hz) im Verhältnis  $10 : 2$ . Konstitution V bedarf wohl der Revision.

## LITERATUR

1. R. Huisgen, H. Gotthardt, H.O. Bayer und F.C. Schaefer, Angew.Chem. 76, 185 (1964).
2. Mesolionische Aromaten: W. Baker und W.D. Ollis, Quart. Reviews, (Chem. Soc. London) 11, 15 (1957).
3. H. Gotthardt und B. Christl, nachstehende Mitteilungen.
4. Die Dipolmomente bestimmte man mit dem Dipolmeter DM 01 der Firma Wiss. technische Werkstätten, Weilheim.
5. Die Berechnung der Ladungsverteilungen erfolgte mit dem Programm HOMAC von Dr. F. J. Weigert, California Institute of Technology (Pasadena, Kalifornien), mit einer IBM 7090 am Rechenzentrum Garching b. München. Das Programm arbeitet nach der Methode von S. Ehrenson, J. Amer. chem. Soc. 83, 4493 (1961). Wir danken Herrn Dr. F. J. Weigert für die Überlassung des Rechenprogramms.
6. H. C. Longuet-Higgins, Trans. Faraday Soc. 45, 173 (1949).
7. M. Ohta und M. Sugiyama, Bull. chem. Soc. Japan, 38, 596 (1965).