

DONATORSUBSTITUIERTE POLYACETYLENE UND ANALOGA

II. NOTIZ ÜBER DIE SYNTHESE EINFACHER DERIVATE DES NEUEN HETEROBICYCLISCHEN GRUNDKÖRPERS 3H,6H-1,2-DITHIOLO[4,3-c](1,2)-DITHIOL

Andreas M. Richter und Egon Fanghänel,^{*} Sektion Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, DDR-4200 Merseburg, Geusaer Straße

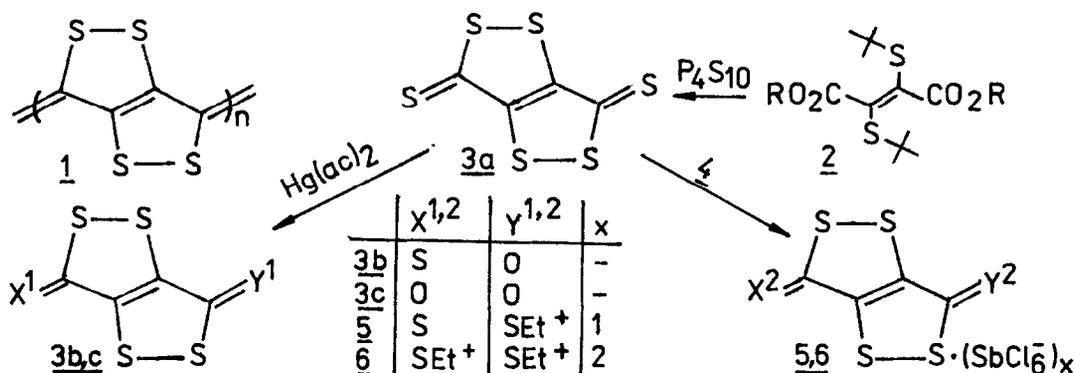
Abstract Sulfuration of 2,3-di-tert-butylthio-fumarates with phosphorus-pentasulfide leads to 3H,6H-1,2-dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-dithione. Desulfuration gives the mono-thione and di-one, respectively.

Die Synthese des potentiellen Elektronenleiters Poly- $\{3H,6H-1,2-dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-3,6-bisyliden\}$ 1 sollte über die "monomeren" 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiole 3a-c möglich sein (vgl. [1]). Die bislang nicht bekannten Verbindungen 3a-c sind einfache Derivate des neuen, sowohl aus präparativer als auch aus strukturchemischer Sicht interessanten 3H,6H-1,2-Dithiolo[4,3-c](1,2)-dithiol-Grundkörpers, über deren Synthese wir an dieser Stelle berichten.

Die Schwefelung von 2,3-Di-tert.-butylthio-fumarsäuredialkylestern 2 mit Phosphorpentasulfid unter den für die Trithionsynthese üblichen Bedingungen [2] liefert das Di-thion 3a in bis zu 15 %iger Ausbeute. Durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Schwefelkohlenstoff) und Umkristallisieren (Tetrachlormethan) kann die Verbindung in reiner Form erhalten werden. Die Entschwefelung von 3a mit Quecksilber(II)acetat in siedendem Eisessig führt in 60%iger Ausbeute zu dem Di-on 3c. Als Zwischenstufe kann dünnschichtchromatographisch das Mono-Dion 3b nachgewiesen werden, dessen Darstellung auf diesem Wege jedoch nicht vorteilhaft ist. Mit Phosphorpentasulfid in Xylen können 3b und 3c wieder in das Di-thion 3a überführt werden.

Für die Alkylierung des Di-thions 3a sind starke Alkylierungsmittel erforderlich. Mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat wird ab 70 °C die Monoalkylierung erreicht. Bei höheren Temperaturen tritt jedoch Zersetzung ein, so daß eine Bisalkylierung nicht erzwungen werden kann. Mit dem Bis-ethoxy-carbonium-hexachloroantimonat 4 kann bei Anwendung molarer Mengen hauptsächlich Monoalkylierung, bei Anwendung eines großen Überschusses an

Alkylierungsmittel und längerer Reaktionszeit die Bisalkylierung erreicht werden. Die sehr feuchtigkeitsempfindlichen Salze 5 und 6 konnten bisher nicht in analysenreiner Form dargestellt werden. Es sind grüne, kristalline Feststoffe, die durch ihre Reaktionen eindeutig charakterisiert sind. Gegenüber tertiären Aminen (Pyridin, Triethylamin) erweisen sie sich als Alkylierungsmittel, wobei 3a zurückgebildet wird. Alkohole und Eisessig solvolysieren zu 3b bzw. 3c. Insbesondere das Mono-thion 3b ist auf diesem Wege aus 5 in einfacher Weise präparativ zugänglich.



Die 3H,6H-1,2-Dithiolo [4,3-c] (1,2)-dithiols 3a-c sind durch ihre Elementaranalysen und die Ergebnisse der Massenspektrometrie, IR- und UV-VIS-Spektroskopie strukturell abgesichert. Eine detaillierte Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften erfolgt an anderer Stelle.

Tabelle 3H,6H-1,2-Dithiolo [4,3-c] (1,2)-dithiols 3a-c

<u>3</u>	Ausb. [%]	Fp. [°C]	UV-VIS λ [nm]	(lg ϵ),	in MeCN
a	15	253 (190) ⁺	524 (4.05) 308 (3.84)	495sh (3.97) 257 (4.27)	344sh (3.53) 240 (4.26)
b	30	153 (145) ⁺	476 (3.91) 289 (3.82)	457sh (3.88) 250 (3.87)	347 (3.24) 233 (4.19)
c	60	221 (120) ⁺	414 (3.74)	399 (3.73)	267 (3.62)

⁺ beginnende Sublimation

[1] A. M. Richter und E. Fanghänel, J. Prakt. Chem., im Druck.

[2] N. Lozách und M. Stravaux in *Advances Heterocycl. Chem.* (Hrsg.: A. R. Katritzky, A. J. Boulton), Vol. 27, New York: Academic Press, 1980, S. 151.

(Received in Germany 6 June 1983)