Elektronenreiche Olefine, 8 [1]

Unsymmetrisch substituierte elektronenreiche Olefine mit 1.3-Dithiol-2-yliden-, Benzthiazolin-2-yliden-, Benzselenazolin-2-yliden- und 1.3.4-Thiadiazolin-2-yliden-Einheiten

Electron-rich Olefins, 8 [1]

Unsymmetrically Substituted Electron-rich Olefins with 1.3-Dithiol-2-yliden-, Benzthiazolin-2-yliden-, Benzselenazolin-2-yliden- and 1.3.4-Thiadiazolin-2-yliden-Units

Witold Krasuski und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **39b**, 1806–1812 (1984); eingegangen am 9. Mai 1984

2-(Benzthiazolin-2-yliden)-, 2-(Benzselenazolin-2-yliden)-, 2-(Δ^4 -1.3.4-Thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole, Electron-rich Olefins, Nucleophilic Carbenes

2-(1-Piperidinyl)-1.3-dithioles (**6a–c**) can be condensed with benzthiazolium- and benzselenazolium perchlorates (**7a–d**) to the electron-rich olefins **8a–i**. By the same synthetic principle the 2-(3.5-diaryl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithioles **10a–e** such as the unsymmetrically substituted bis(3.5-diaryl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin-2-ylidenes) (**12a–d**) are accessible. The olefins **8c** and **h** undergo [2+2]-cycloaddition reaction to form the cyclobutenes **16a–d**, which isomerize spontaneously by electrocyclic ring opening to the 1.3-butadienes **17a–d**.

Bis(1.3-diphenylimidazolidin) („Wanzlick-Olefin“) gilt als typischer und gut untersuchter Vertreter symmetrisch substituierter elektronenreicher Olefine [2]. Die hohe Nukleophilie der C/C-Doppelbindungen prägt die Reaktivität des Moleküls und ist letztlich auch für deren Spaltung bei Umsetzungen mit Elektrophilen verantwortlich. So entsteht aus „Wanzlick-Olefin“ und Schwefelkohlenstoff glatt ein stabiler Dipol gemäß **1** [3]; dies ist insofern der Ausgangspunkt unserer eigenen Arbeiten über unsymmetrisch substituierte elektronenreiche Olefine, als **1** mit aktivierten Acetylenen [3+2]-Cycloaddition zu den 2-(Imidazolidin-2-yliden)-1.3-dithiolen **2** eingeht [3].

Solche Systeme mit ungleichen, cyclischen Hetero-
resten sind bisher nur gelegentlich in der Literatur beschrieben, ihre Reaktivität ist weitestgehend unbekannt. Bei ihrer Synthese geht man in jedem Fall von cyclischen, didonorstabilisierten Carbeniumsalzen aus. Diese „kondensiert“ man entweder mit Phosphoniumsalzen (bzw. entsprechenden Methylenphosphoranen) gemäß **3**→**4** [4, 5] oder mit Piperidi-

nylheterocyclen gemäß **5**→**4** [6]. Der letzte Weg liegt unseren Versuchen zugrunde, unsymmetrisch substituierte elektronenreiche Olefine mit 1.3-Dithiol-2-yliden-, Benzthiazolin-2-yliden-, Benzselenazolin-2-yliden- und 1.3.4-Thiadiazolin-2-yliden-Einheiten zu synthetisieren.

Elektronenreiche Olefine

Die für die Synthese der Olefine **8** benötigten 2-(1-Piperidinyl)-1.3-dithiole **6** sowie Benzthiazo-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Regitz.
0340-5087/84/1200-1806/\$ 01.00/0

lium- bzw. Benzselenazolium-perchlorate **7** sind grobenteils literaturbekannt oder aber in Anlehnung an bewährte Verfahren von uns hergestellt worden (s. experimenteller Teil).

6	a	b	c	7	a	b	c	d
				X	S	S	Se	Se
				R	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅

8	a	b	c	d	e	f	g	h	i
R ¹									
R ²	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅
X	S	S	S	S	S	Se	Se	Se	Se

Die unter Abspaltung von Piperidinium-perchlorat ablaufende Kondensationsreaktion beider

Partner erfolgt in siedendem Acetonitril und liefert die gelben bis roten Olefine **8a–i** (68–81%). DC-Untersuchungen der Rohprodukte geben keine Hinweise für die durchaus denkbare Bildung symmetrischer Olefine, d. h. von Bis(1,3-dithiol-2-ylidenen) bzw. von Bis(benzthiazolin- bzw. benzselenazol-2-ylidenen) (s. hierzu auch den folgenden Abschnitt).

Die Verbindungen **8a–i** haben die erwartete elementare Zusammensetzung und zeigen die ihrer Konstitution entsprechenden Signale in den ¹H-NMR-Spektren (s. Tab. II). Bei **8c, d, h** und **i** findet man im Aromatenbereich deutlich separierte Signale für Benzo- und Phenylwasserstoffe ($\delta = 6,4\text{--}6,9$ bzw. $7,05\text{--}7,15$ ppm).

Auf analoge Art werden aus **6b** und den 1,3,4-Thiadiazolium-perchloraten **9a–e**, die aus entsprechenden Chloriden und Perchlorsäure glatt zugänglich sind, die farbigen 2-(3,5-Diaryl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden)-1,3-dithiole **10a–e** (81–87%) in analysenreiner Form erhalten (s. Tab. III). Im Gegensatz zur Bildung von **8** spielt sich diese Kondensationsreaktion aber bereits bei Raumtemperatur ab.

9,10	a	b	c	d	e	f
X ¹	H	OCH ₃	H	CH ₃	Br	NO ₂
X ²	H	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H

Interessanterweise reagiert das nitrosubstituierte Thiadiazolium-perchlorat **9f** mit **6b** nicht spezifisch zu **10f**. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung des Rohproduktes zeigt, daß auch die von den beiden Reaktanten abgeleiteten symmetrischen Olefine entstehen; auf dieses Phänomen wird im nachfolgenden Abschnitt nochmals eingegangen. 2-(Thiadiazolin-2-yliden)-1,3-dithiole mit Methylsubstituenten bzw. Benzorest in der Dithioleinheit

(**10**, CH₃ statt C₆H₅ bzw. Benzo- statt 4,5-Diphenyl) wurden nach der eingangs erwähnten phosphororganischen Kondensationsvariante synthetisiert [1].

Schließlich erhält man aus der Umsetzung von **9b** und **c** mit den 2-(1-Piperidinyl)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolinen **11a–c** in Acetonitril gleichfalls ohne Erwärmen die farbigen Bis(3,5-diaryl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-ylidene) **12a–d** (71–80%), deren Olefinhälften nur in den X-Substituenten differieren.

Strenge Beweise für die hier gewählte *trans*-Konfiguration an der elektronenreichen C/C-Doppelbindung von **12** liegen nicht vor, doch legen allgemeine sterische Gründe diese Anordnung nahe. Bisher ist nur über eine völlig unspezifische Herstellung eines Olefins vom Typ **12** durch gemeinsame Deprotonierung zweier verschiedener 3,5-diarylsubstituierter Δ^4 -1,3,4-Thiadiazoliumsalze berichtet worden [7].

Mechanistische Betrachtungen

Den Ablauf der Olefinbildung hat man sich so vorzustellen, daß über die Dissoziation z. B. von **6** ein Dithioliumsalz (**13**) entsteht [8], das durch Deprotonierung am kationischen Zentrum Piperidin und das nukleophile Carben **14** liefert. Dieses reagiert dann etwa mit **7** über das Intermediat **15** zum Olefin **8** ab. Entscheidend für den spezifischen Reaktionsablauf ist, daß der Reaktionspartner von **6**, d. h. das donor-stabilisierte Salz **7** weniger acid als das Kation **13** ist. Nur so wird es nicht zu einem Carben deprotoniert, das seinerseits wie **14** in die Reaktion eingreift; statt dessen geht **7** den für die Produktbildung wesentlichen Folgeschritt ein.

Daß dies offenbar zutrifft, läßt sich durch ¹³C-NMR-Vergleich der C-2 Resonanzen der hier untersuchten Salze belegen [9]. Da Acidität und Elektronendichte von **7**, **9** und **13** antiparallel verlaufen sollten, müssen im Sinne unserer Interpretation Salze des Typs **13** bei tieferem Feld absorbieren (und stärker sauer sein) als **7** und **9**, was auch zutrifft (s. Tab. I). Vertauscht man die Funktion beider Reaktionspartner (indem man z. B. Benzo-1,3-dithioliumperchlorat mit 3-Methyl-2-(1-piperidiny)-benzothiazolin umsetzt), so geht die Spezifität der Reaktion konsequenterweise verloren [6].

1,3-Butadiene 17

Erhitzt man die elektronenreichen Olefine **8c** und **h** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. Propiolsäure-methylester in Acetonitril im Molverhältnis 1:1, so entstehen die 1,3-Butadiencarbonsäureester **17a–d** (79–87%). Ihrer Bildung muß [2+2]-Cycloaddition der Reaktanden zu den Cyclobutenen **16a–c** vorausgegangen sein; der Isolierung entziehen sich die Cycloaddukte durch thermisch konrotatorische Ringöffnung zu **17a–d**.

Der gleichen Reaktionsfolge begegnet man bei der Umsetzung aktivierter Acetylene mit 2-(1,3-Diphenyl-imidazolidin-2-yliden)-1,3-dithiolen [3]. Die zu-

Tab. I. C-2-Resonanzen in den ¹³C-NMR-Spektren von **13**, **7** und **9** (CF₃CO₂D, δ in ppm, *J* in Hz).

Salz	13a ^{a,b}	13b ^{a,c}	13c ^{a,c}	7a	7c	9b	9c
C-2	182,4	176,29	173,19	163,69	163,61	156,4	157,00
¹ J _{H,C}	(—)	(210,2)	(210,3)	(213,9)	(214,7)	(218,7)	(218,7)

^a Substituenten R wie in **6**; ^b BF₄[−] als Gegenion, Literaturwert [9]; ^c ClO₄[−] als Gegenion.

vor beschriebenen 2-(Thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole (**10**) verweigern unter gleichen Bedingungen die Reaktion mit den Acetylen-carbonsäureestern.

Analytische und IR- sowie ¹H-NMR-Daten (s. experimenteller Teil) sind im Einklang mit der Konstitution der 1.3-Butadiene; die Orientierung des Propiolesters bei der Cycloaddition bzw. im Produkt (**17b** und **d** ggf. mit vertauschten Substituenten R und CO₂CH₃) muß allerdings offen bleiben.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizrate 3 °C/min, unkorrigiert. Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyzer 240. IR-Spektren: Beckman IR-20 A. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, Varian EM 390 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert; die Reaktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

2-(Benzthiazolin-2-yliden)- und 2-(Benzselenazolium-2-yliden)-1.3-dithiole (**8a–i**)

2-(1-Piperidinyl)-1.3-dithiole

6a [2]; **6b** [10]; 4.5-Dimethyl-2-(1-piperidinyl)-1.3-dithiol (**6c**) wurde analog **6b** [10] hergestellt. Farblose Flüssigkeit vom Sdp._{0,8} 110 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,2–1,7 (m, 6H, 3.4.5-Piperidinyl-H), 1,90 (s, 6H, CH₃), 2,4–2,6 (m, 4H, 2.6-Piperidinyl-H), 5,83 (s, 1H, 2-H).

C₁₀H₁₇NS₂ (215,38)

Ber. C 55,77 H 7,96 N 6,50,

Gef. C 55,4 H 7,79 N 6,4.

Benzthiazolium- und Benzselenazolium-perchlorate

7a [11]; **7b** [11]; 3-Methyl-benzselenazolium-perchlorat (**7c**) wurde analog **7a, b** [11] hergestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 113 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 4,53 (s, 3H, NCH₃), 7,70–8,50 (m, 4H, Aromaten-H), 10,92 (s, 1H, 2-H).

C₈H₈ClNO₄Se (296,57)

Ber. C 32,40 H 2,72 N 4,72,

Gef. C 32,0 H 2,65 N 4,5.

3-Ethyl-benzselenazolium-perchlorat (**7d**) wurde analog **7a, b** [11] hergestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 127 °C. – ¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 1,87 (t, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 3H, CH₂CH₃), 5,00 (q, ³J_{H,H} = 7,0 Hz, 2H, CH₂CH₃), 7,65–8,65 (m, 4H, Aromaten-H), 11,25 (s, 1H, 2-H).

C₉H₁₀ClNO₄Se (310,60)

Ber. C 34,80 H 3,24 N 4,50,

Gef. C 34,6 H 3,31 N 4,5.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-(Benzthiazolin-2-yliden)- und 2-(Benzselenazolium-2-yliden)-1.3-dithiole (**8a–i**)

Die Lösung bzw. Suspension von 2,0 mmol 2-(1-Piperidinyl)-1.3-dithiol **6a–c** und 2,0 mmol Benzthiazolium- bzw. Benzselenazolium-perchlorat **7a–d** in 50 ml Acetonitril wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und abgekühlt, wobei die farbigen Olefine **8a–i** auskristallisieren. Absaugen und Waschen mit wenig Methanol liefert analysenreine Produkte. Analytische und ¹H-NMR-spektroskopische Daten s. Tab. II.

2-(3.5-Diaryl-Δ⁴-1.3.4-thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole (**10a–e**)

3.5-Diaryl-Δ⁴-1.3.4-thiadiazolium-perchlorate (**9a–f**)

Zu der Suspension von 10,0 mmol 3.5-Diaryl-Δ⁴-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (**9a–f**, Cl[−] statt ClO₄[−]) [12] in 50 ml Acetonitril gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 1,7 ml (20,0 mmol) 70-proz. Perchlorsäure und scheidet nach 30 min die Perchlorate durch Zugabe von ca. 250 ml Ether ab.

9a: 3,29 g (97%), Schmp. 175 °C, ¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 7,2–8,3 (m, 10H, Aromaten-H), 10,70 (s, 1H, 2-H). – **9b**: 3,61 g (98%), Schmp. 190 °C, ¹H-NMR (CF₃COOD): δ = 4,02 (s, 3H, OCH₃), 7,2–8,3 (m, 9H, Aromaten-H), 10,55 (s, 1H, 2-H). – **9c**: 3,61 g (98%), Schmp. 203 °C, ¹H-

Tab. II. Analytische und ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **8a–i**.

Ver- bindung	Ausbeute [%]	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Ber./Gef.) C H N			^1H -NMR (CS_2 , δ in ppm, J in Hz)
8a	70	183 (orange)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}_3$ (301,45)	59,76 59,5	3,68 3,70	4,64 4,6	3,50 (s, 3H, NCH_3), 6,5–7,0 (m, 8H, Aromaten-H)
8b	68	151 (orange)	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}_3$ (315,48)	60,91 60,6	4,15 4,17	4,44 4,5	1,38 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 3H, NCH_2CH_3), 3,81 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 2H, NCH_2CH_3), 6,4–6,9 (m, 8H, Aromaten-H)
8c	80	167 (rot)	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NS}_3$ (403,5)	68,45 68,6	4,24 4,32	3,47 3,3	3,45 (s, 3H, NCH_3), 6,5–6,9 (m, 4H, Aromaten-H), 7,05 (s, 10H, Aromaten-H)
8d	76	138 (rot)	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NS}_3$ (417,61)	69,03 69,0	4,59 4,50	3,35 3,4	1,36 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 3H, NCH_2NCH_3), 3,80 (q, $J_{\text{H,H}} = 7,0$, 2H, NCH_2CH_3), 6,4–6,8 (m, 4H, Aromaten-H), 7,10 (s, 10H, Aromaten-H)
8e	70	105 (gelb)	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_3$ (279,44)	55,88 56,0	4,69 4,79	5,01 4,9	1,81 (s, 6H, CH_3 -Dithiol), 3,34 (s, 3H, NCH_3) 6,3–7,1 (m, 4H, Aromaten-H)
8f	76	190 (orange)	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{Se}$ (348,35)	51,72 51,5	3,18 3,28	4,02 4,1	3,48 (s, 3H, NCH_3), 6,5–7,0 (m, 8H, Aromaten-H)
8g	72	157 (orange)	$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NS}_2\text{Se}$ (362,37)	53,03 53,2	3,62 3,60	3,86 3,8	1,37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 3H, NCH_2CH_3), 3,79 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 2H, NCH_2CH_3), 6,4–6,9 (m, 8H, Aromaten-H)
8h	75	179 (rot)	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NS}_2\text{Se}$ (450,48)	61,32 61,5	3,80 3,75	3,11 3,2	3,48 (s, 3H, NCH_3), 6,4–6,9 (m, 4H, Aromaten-H), 7,13 (s, 10H, Aromaten-H)
8i	81	153 (rot)	$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{Se}$ (464,51)	62,06 62,0	4,12 4,17	3,01 2,9	1,37 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 3H, NCH_2CH_3), 3,80 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$, 2H, NCH_2CH_3), 6,4–6,9 (m, 4H, Aromaten-H), 7,15 (s, 10H, Aromaten-H)

NMR (CF_3COOD): $\delta = 4,00$ (s, 3H, OCH_3), 7,1–8,3 (m, 9H, Aromaten-H), 10,55 (s, 1H, 2-H). – **9d**: 3,68 g (96%), Schmp. 189 °C, ^1H -NMR (CF_3COOD): $\delta = 2,52$ (s, 3H, CH_3), 4,03 (s, 3H, OCH_3), 7,2–8,3 (m, 8H, Aromaten-H), 10,52 (s, 1H, 2-H). – **9e**: 4,43 g (99%), Schmp. 202 °C, ^1H -NMR (CF_3COOD): $\delta = 4,00$ (s, 3H, OCH_3), 7,2–8,2 (m, 8H, Aromaten-H), 10,64 (s, 1H, 2-H). – **9f**: 3,76 g (98%), Schmp. 274 °C, ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 7,6$ –8,8 (m, 9H, Aromaten-H), 11,75 (s, 1H, 2-H).

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-(3.5-diaryl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole (**10a–e**)*

Die Suspension aus 0,68 g (2,0 mmol) **6b** und 2,0 mmol Thiadiazonium-perchlorat **9a–e** in 50 ml Acetonitril wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Dithiole **10a–e** entstehen. Absaugen und Waschen mit wenig Methanol liefert analysenreine

Produkte. Analytische und ^1H -NMR-spektroskopische Daten s. Tab. III.

*Bis(3.5-diaryl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin-2-ylidene) (**12a–d**)*

*3.5-Diaryl-2-(1-piperidinyl)- Δ^4 -1.3.4-thiadiazoline (**11a–c**)*

Sie werden durch Umsetzung entsprechender Thiadiazolium-chloride mit Piperidin erhalten [13].

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Bis(3.5-diaryl- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin-2-ylidene) (**12a–d**)*

Die Suspension aus 2,0 mmol 2-(1-Piperidinyl)- Δ^4 -1.3.4-thiadiazolin **11a–c** und Δ^4 -1.3.4-thiadiazolium-perchlorat **9b, c** in 50 ml Acetonitril wird 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die farbigen Olefine **12a–d** auskristallisieren. Absaugen und Waschen mit wenig Methanol/Ether 1:2 liefert analysen-

Tab. III. Analytische und ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **10a–e**.

Ver- bindung	Ausbeute [%]	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Ber./Gef.)			^1H -NMR (CS_2 , δ in ppm, J in Hz)
				C	H	N	
10a	85	158 (orange)	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_3$ (492,68)	70,70 71,0	4,09 4,13	5,68 5,7	6,9–7,8 (m, 20 H, Aromaten-H)
10b	83	165 (rot)	$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_3$ (522,71)	68,93 68,7	4,24 4,30	5,36 5,4	3,78 (s, 3 H, OCH_3), 6,8–7,7 (m, 19 H, Aromaten-H)
10c	81	190 (hellbraun)	$\text{C}_{30}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OS}_3$ (522,71)	68,93 68,5	4,24 4,11	5,36 5,5	3,75 (s, 3 H, OCH_3), 6,6–7,8 (m, 19 H, Aromaten-H)
10d	86	188 (gelb)	$\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}_3$ (536,74)	69,37 69,1	4,50 4,57	5,22 5,3	2,32 (s, 3 H, CH_3), 3,75 (s, 3 H, OCH_3), 6,7–7,6 (m, 18 H, Aromaten-H)
10e	87	163 (rot)	$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BrN}_2\text{OS}_3$ (601,61)	59,89 59,5	3,52 3,47	4,66 4,7	3,75 (s, 3 H, OCH_3), 6,7–7,8 (m, 18 H, Aromaten-H)

reine Produkte. Analytische und ^1H -NMR-spektroskopische Daten s. Tab. IV.

Cycloadditionsreaktionen mit **8c** und **h**

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1.3-Butadiene **17a–d**

Zu der Suspension von 0,81 g (2,0 mmol) **8c** bzw. 0,90 g (2,0 mmol) **8h** in 30 ml Acetonitril gibt man 0,28 g (2,0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester bzw. 0,17 g (2,0 mmol) Propiolsäure-methylester und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Nach Eindampfen bei 25 °C/20 Torr nimmt man den Rückstand in wenig Ether auf, saugt ab und kristallisiert aus Aceton um.

2-(3-Methylbenzthiazolin-2-yliden)- 3-(4.5-diphenyl-1.3-dithiol-2-yliden)-butandisäure- dimethylester (**17a**)

Ausb. 0,95 g (87%) farblose Kristalle vom Schmp. 166 °C. – IR (KBr): $\nu = 1675, 1535, 1495 \text{ cm}^{-1}$

($\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3,55$ (s, 3 H, NCH_3), 3,75 (s, 6 H, CH_3 -Ester), 6,9–7,6 (m, 14 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}_3$ (545,70)

Ber. C 63,83 H 4,25 N 2,75,

Gef. C 63,5 H 4,21 N 2,7.

2-(3-Methylbenzthiazolin-2-yliden)- 3-(4.5-diphenyl-1.3-dithiol-2-yliden)-propansäure- methylester (**17b**)

Ausb. 0,82 g (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 163 °C. – IR (KBr): $\nu = 1675, 1530, 1490 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{C}$). – ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3,63$ (s, 3 H, NCH_3), 3,80 (s, 3 H, CH_3 -Ester), 6,23 (s, 1 H, $=\text{CH}$), 7,0–7,5 (m, 14 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}_3$ (487,66)

Ber. C 66,50 H 4,34 N 2,87,

Gef. C 66,3 H 4,27 N 2,9.

Tab. IV. Analytische und ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **12a–d**.

Ver- bindung	Ausbeute [%]	Schmp. [°C] (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Ber./Gef.)			^1H -NMR (CS_2 , δ in ppm, J in Hz)
				C	H	N	
12a	79	118 (rot)	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{BrN}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (615,57)	58,54 58,3	3,77 3,84	9,10 8,9	3,72 (s, 3 H, OCH_3), 6,6–7,6 (m, 17 H, Aromaten-H)
12b	80	105 (tiefviolett)	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2$ (551,64)	63,14 62,9	3,84 3,80	12,69 12,6	3,80 (s, 3 H, OCH_3), 6,8–8,4 (m, 18 H, Aromaten-H)
12c	71	125 (braun)	$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}_2$ (581,67)	61,95 61,5	3,98 3,79	12,04 11,9	3,80 (s, 3 H, OCH_3), 6,7–8,3 (m, 17 H, Aromaten-H)
12d	76	116 (tiefviolett)	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3\text{S}_2$ (551,64)	63,14 63,0	3,84 3,75	12,69 12,7	3,80 (s, 3 H, OCH_3), 6,8–8,4 (m, 18 H, Aromaten-H)

2-(3-Methylbenzselenazolin-2-yliden)-
3-(4.5-diphenyl-1.3-dithiol-2-yliden)-butandisäure-
dimethylester (**17c**)

Ausb. 0,96 g (81%) farblose Kristalle vom Schmp. 160 °C. – IR (KBr): $\nu = 1670, 1520, 1490 \text{ cm}^{-1}$ (C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,55$ (s, 3H, NCH₃), 3,75 (s, 6H, CH₃-Ester), 6,9–7,6 (m, 14H, Aromaten-H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{NO}_4\text{S}_2\text{Se}$ (592,60)

Ber. C 58,78 H 3,91 N 2,36,

Gef. C 58,5 H 3,75 N 2,4.

2-(3-Methylbenzselenazolin-2-yliden)-
3-(4.5-diphenyl-1.3-dithiol-2-yliden)-propansäure-
methylester (**17d**)

Ausb. 0,84 g (79%) farblose Kristalle vom Schmp. 155 °C. – IR (KBr): $\nu = 1670, 1520, 1485 \text{ cm}^{-1}$

(C=O/C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3,64$ (s, 3H, NCH₃), 3,79 (s, 3H, CH₃-Ester), 6,24 (s, 1H, =CH), 7,0–7,5 (m, 14H, Aromaten-H).

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{NO}_2\text{SSe}$ (534,56)

Ber. C 60,67 H 3,96 N 2,62,

Gef. C 60,4 H 3,81 N 2,6.

Unser Dank gilt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. – Frau M. Alester schulden wir Dank für die Durchführung der Elementaranalysen.

-
- [1] 7. Mitteilung: W. Krasuski und M. Regitz, J. Heterocycl. Chem. **1984**, 705.
- [2] Zusammenfassungen: H. W. Wanzlick, Angew. Chem. **74**, 129 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 75 (1962); – R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 754 (1968); – J. Hocker und R. Merten, Angew. Chem. **84**, 1022 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 964 (1972).
- [3] W. Krasuski, D. Nikolaus und M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1451.
- [4] Unsymmetrisch substituierte Tetrathiafulvalene: M. C. Conella und M. P. Cava, J. Org. Chem. **43**, 369 (1978).
- [5] 2-(3,5-Diaryl)-2,4,4,1.3.4-thiadiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole: s. Lit. [1].
- [6] Erste Vertreter der 2-(Benzthiazolin-2-yliden)-1.3-dithiole: a) D. Busa und W. Krasuski, Roczn. Chem. **46**, 2377 (1972); Chem. Abstr. **79**, 18621u (1973) sowie b) D. Busa und W. Krasuski, Roczn. Chem. **49**, 2007 (1975); C. A. **85**, 21185j (1976).
- [7] G. Scherowski, Tetrahedron Lett. **1974**, 1813.
- [8] Vergleichbare α -Eliminierung am 1.3-Diphenyl-2-(1-piperidinyl)-imidazolidin s. H. W. Wanzlick und B. Lachmann, Liebigs Ann. Chem. **729**, 27 (1969).
- [9] Zu den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Dithioliumsalzen s. K. Sakamoto, N. Nakamura, M. Oki, J. Nakayama und M. Hoshino, Tetrahedron Lett. **1977**, 1133.
- [10] A. Takamizawa und K. Hirai, Chem. Pharm. Bull. **17**, 1924 (1969); C. A. **72**, 12623e (1970).
- [11] D. Buza und W. Krasuski, unveröffentlichte Ergebnisse, Inst. Org. Chem. Technol. Polytech., Warschau 1984.
- [12] G. Scherowski, Chem. Ber. **107**, 1092 (1974).
- [13] G. Scherowski und H. Matloubi, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 98.