

Orthoamide. II [1]

Umsetzungen von Orthoamid-Derivaten mit Schwefel und Selen,
Synthesen von 1,3-Thiazol- und 1,3-Selenazolderivaten ¹⁾

Willi Kantlehner

Aalen, Fachhochschule, Fachbereich Chemie/Organische Chemie

Michael Hauber [2] und Markus Vettel [3]

Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität

eingegangen am 14. Dezember 1995 bzw. 8. Mai 1996

Herrn Prof. Dr. Rudolf Gompper zum 70. Geburtstag gewidmet

Orthoamides. II

Reactions of Orthoamide Derivatives with Sulfur and Selenium, Syntheses of 1,3-Thiazole- und 1,3-Selenazole Derivatives

Abstract. *N,N*-Dimethylformamide acetal reacts with elemental selenium to give a mixture of selenocarbonic acid derivatives **2** and **3**, which can be converted to the pure *N,N*-dimethylcarbamidic acid Se-methylester **2** by treatment with methyl iodide. Analogously from the orthoformic acid derivatives **5** and **6** and selenium the *N,N,N',N'*-tetramethyl-selenurea **7** can be prepared. In the reaction of **12** with elemental sulfur and selenium the amidines **14** and **15**, respectively, are formed. By treatment of **14** and **15** with α -halogenated carbonyl compounds and triethylamine the 1,3-thiazoles **18** and 1,3-selenazoles **19** can be prepared. The synthesis of the propynoic acid orthoamide **26b** is described. **26b** reacts with the guanidinium salt **24b** to give the bis-orthoamide of butynedioic acid

20b. Other orthoamides of butynedioic acid **20b–20e** can be synthesized from the orthoamide **20a** by transamination. The thiolation of the orthoamides affords the bisamidinium-dithiolates **21a–c**, which can be alkylated to give the bisamidinium salts **27**. By treatment with α -halogene carbonyl compounds and triethylamine the dithiolates **21a–c** are cyclized to give thieno [3,2b] thiophenes **28a–n**. The quadrupoles **21** undergo cycloadditions with dimethyl-butynedioate which afford the bis(3H-thiophene-2-ylidenes) **29a–c**. Treatment of **29a** with methyl tosylate gives rise to the dithiophene **30a**. The dithiophene **30b** can be obtained by heating **21b** with dimethylbutynedionate.

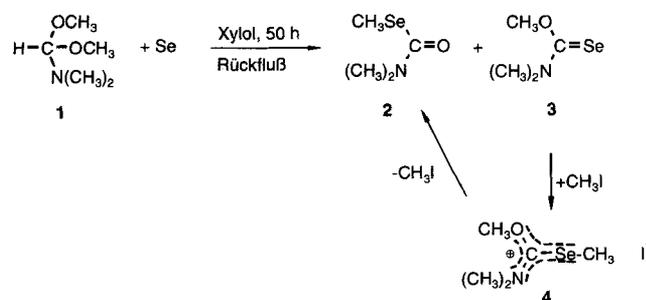
Die Thiolierung von Enaminen und Iminen ist eine präparativ wertvolle Methode zur Synthese von Thiocarbonsäure-Derivaten und S,N-haltigen Heterocyclen [4].

Die direkte Einwirkung von Elementen der sechsten Hauptgruppe auf Orthoamid-Derivate ist bislang wenig untersucht. So ist die zu *N,N*-Dimethyl-thiocarbaminsäuremethylester führende Umsetzung von Schwefel mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**1**) beschrieben [5], ebenso die Thiolierung bzw. Selenierung von Tris(*N*-methylanilino)methan [6], bei denen die entsprechenden Chalkogeno-harnstoffe entstehen.

Ferner reagieren Keten-*N,N*-acetale, die als verkappte Orthoamid-Derivate angesehen werden können, mit elementarem Schwefel [7] bzw. Kohlenstoffdisulfid [8] zu *N,N,N',N'*-Tetraalkyl-amidinium-dithioformiaten.

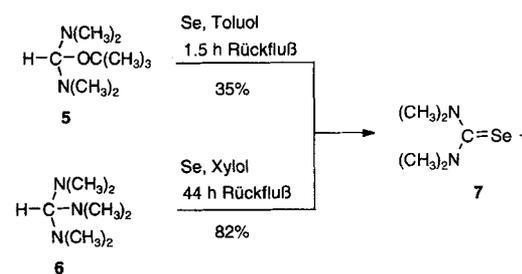
Wie wir jetzt fanden, entsteht bei der Einwirkung von Selen auf **1** in Xylol ein Gemisch aus den Selenokohlensäurederivaten (**2**) und (**3**), die beim Erhitzen mit Methyljodid in reinen *N,N*-Dimethylcarbaminsäure-Se-methylester (**2**) übergehen. Bei der durch Methyl-

¹⁾ Teil des Vortrags von W. Kantlehner "Umsetzung von Orthoamid-Derivaten mit Elementen der 6. Hauptgruppe", 2. Fachtagung über Iminiumsalze, Stimpfach-Rechenberg, 20.–22. 9. 1995



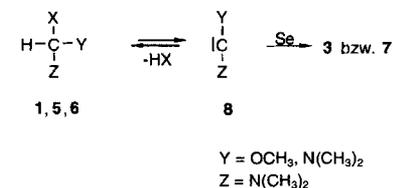
iodid initiierten Umwandlung von **3** in **2** dürfte intermediär das Iminiumsals **4** auftreten, das unter den angewendeten Bedingungen in thermodynamisch kontrollierter Reaktion in **2** und Methyljodid zerfällt.

Elementares Selen überführt sowohl den *tert*-Butylaminalester (**5**) als auch Tris(dimethylamino)-methan (**6**) in *N,N,N',N'*-Tetramethyl-selenoharnstoff (**7**). Der Selenoharnstoff **7** ist bekannt, er entsteht mit 5,6% Ausbeute, wenn Tetramethylharnstoff 72 h mit Phosphorselenid in Benzol erhitzt wird [9].



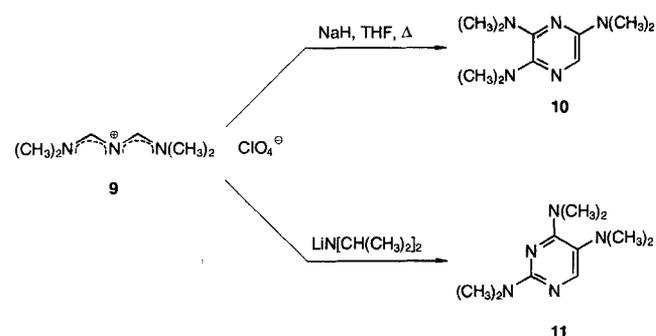
Möglicherweise bilden sich beim Erhitzen aus den Orthoameisensäureamidderivaten **1**, **5** und **6** in einer Gleichgewichtsreaktion nucleophile Carbene **8**, die sich dann mit Selen zu den Verbindungen **3** bzw. **7** umsetzen. Bereits von Reiffen und Hoffmann [5] wurde die Thiolierung von **1** so gedeutet. Für diese Deutung spricht, daß in den letzten Jahren heterocyclische Carbene isoliert wurden [10–14]. Sowohl *in situ* erzeugte [15, 16] als auch isolierte nucleophile heterocyclische Carbene setzen sich mit Schwefel zu Imidazol-thionen [14, 15] bzw. Triazol-thionen [14] um. Auch mit Selen [12] und Tellur [13] gelingen derartige Reaktionen.

Vinyloge nucleophile Carbene sind bekannt [17], es gibt auch Hinweise auf die Existenz azavinyloger nucleophiler Carbene [18]. So liefert die Deprotonierung des azavinylogenen Formamidiniumsalzes **9** – abhängig

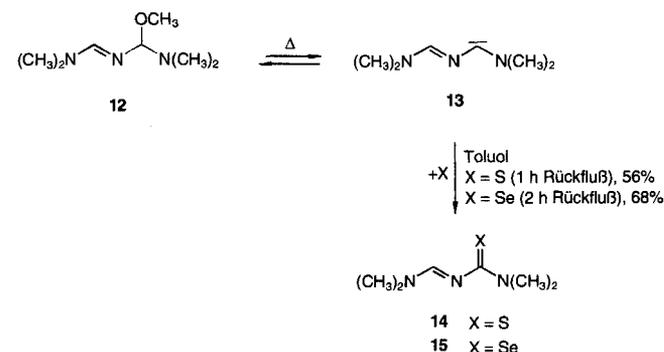


von den Reaktionsbedingungen – das Pyrazin **10** bzw. das Pyrimidin **11** [18].

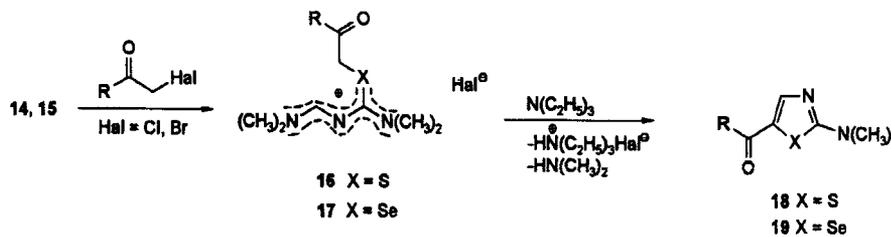
Vor einiger Zeit haben wir die Herstellung azavinyloger Aminalester **12** beschrieben [19]. Es war daher von Interesse, der Frage nachzugehen, ob sich, ebenso wie bei den Orthoameisensäurederivaten **1**, **5**, **6**, beim



Erhitzen von **12** ebenfalls ein Gleichgewicht zu einem azavinylogenen nucleophilen Carben **13** einstellt. Das Carben **13** sollte sich dann mit Schwefel bzw. Selen zu den *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylamino-chalcogenocarbonyl)-formamidinen **14** bzw. **15** umsetzen. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde **12** in Toluol mit Schwefel bzw. Selen unter Rückfluß erhitzt. Aus den Ansätzen konnten die erwarteten Formamide **14** bzw. **15** mit befriedigenden Ausbeuten gewonnen werden.



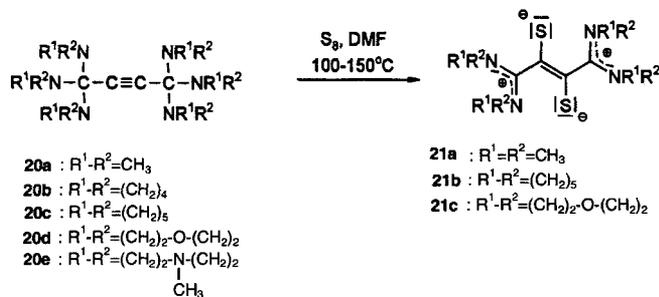
N-Thiocarbamoylierte Formamide vom Typ **14** sind bekannt, sie bilden sich aus *N,N*-disubstituierten Thioharnstoffen und *N,N*-Dialkylformamidacetalen [20, 21] bzw. *N,N*-Dialkylformamidchloriden [22]. Aus ihnen wurden von Gompper [20], Hartmann und Liebscher [22–24] 1,3-Thiazole hergestellt. In Analogie zu diesen Arbeiten setzten wir die Formamide **14**, **15** und α -Bromcarbonylverbindungen zu nicht isolierten Iminiumsalsen **16**, **17** um. Die Salze **16** cyclisieren beim Behandeln mit Triethylamin zu 1,3-Thiazolen **18**. Alkoholate überführen die Salze **17** in 1,3-Selenazole **19**. Bessere Ausbeuten werden jedoch erzielt, wenn man die Cyclisierung mit Triethylamin vornimmt und das gebildete Triethylaminhydrobromid über Aluminiumoxid abfiltriert.



18	R	19	R
a	C ₆ H ₅	a	CH ₃
b	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	b	C ₆ H ₅
c	4-Cl-C ₆ H ₄	c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄
d	3-Br-C ₆ H ₄	d	4-Cl-C ₆ H ₄
e	4-Br-C ₆ H ₄	e	3-Br-C ₆ H ₄
f	3-O ₂ N-C ₆ H ₄	f	4-Br-C ₆ H ₄
g	C ₂ H ₅ O	g	3-O ₂ N-C ₆ H ₄
		h	CH ₃ O
		i	C ₂ H ₅ O

2-Acetyl-4-aryl-1,3-selenazole können analog der Hantzschschen Thiazolsynthese aus Selenoamiden und Phenacylbromiden hergestellt werden [25]. Selenazole vom Typ **19** sind, soweit uns bekannt, nicht beschrieben.

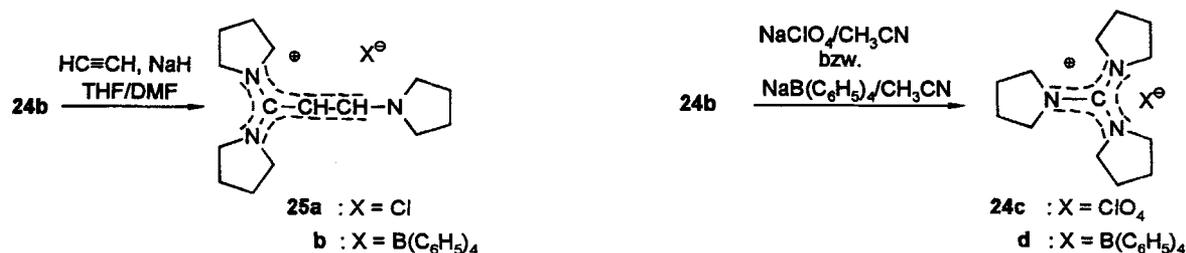
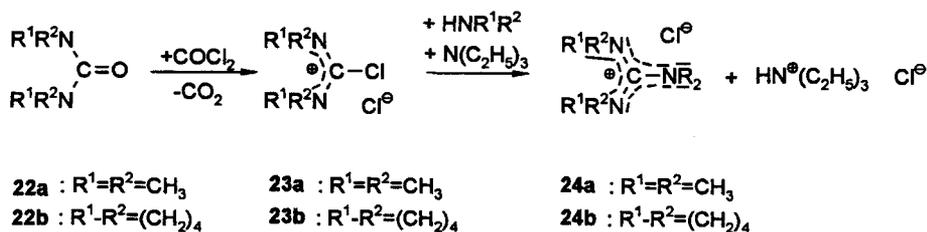
Offenbar wurden bislang nur Orthoderivate der Ameisensäure mit elementarem Schwefel umgesetzt, während über entsprechende Umsetzungen anderer Orthocarbonsäureamide nichts bekannt ist. Das Bis-orthoamid derivat der Acetylendicarbonsäure **20a**, über dessen Synthese wir schon vor geraumer Zeit berichtet haben [26], bot sich für die Untersuchung der Frage an, ob auch andersartig strukturierte Orthoamide zur Reaktion mit elementarem Schwefel befähigt sind. Erhitzt man **20a** in Dimethylformamid mit Schwefel, so erhält man mit guten Ausbeuten das Bis-amidinium-dithiolat **21a**.



Um zu zeigen, daß diese Reaktion für Verbindungen **20** charakteristisch ist, versuchten wir weitere Orthoamide vom Typ **20** zu gewinnen. Dazu wurde in be-

kannter Weise Pyrrolidin mit Phosgen zum Carbodipyrrolidid (**22b**) umgesetzt. Wie beschrieben [27], geht der so hergestellte Harnstoff **22b** bei der Behandlung mit Phosgen in Chlor-bis(pyrrolidino)carbeniumchlorid (**23b**) über, das sich mit Pyrrolidin/Triethylamin zu einem Gemisch aus Triethylaminhydrochlorid und Tris(pyrrolidino)carbeniumchlorid (**24b**) umsetzt. Stöchiometrische Mengen Natronlauge überführen das im Salzgemisch vorhandene Triethylaminhydrochlorid in Natriumchlorid und Triethylamin. Durch Eindampfen im Vakuum erhält man so ein Gemisch aus Tris(pyrrolidino)carbeniumchlorid **24b** und Natriumchlorid, aus dem sich **24b** leicht abtrennen läßt. Aus dem stark hygroskopischen Chlorid **24b** wurden die nicht mehr hygroskopischen, bequem zu handhabenden Salze **24c, d** hergestellt. In Analogie zu der bekannten Synthese von **20a** aus **24a** wurde versucht, **24b** mit Acetylen in Gegenwart von Natriumhydrid in THF/DMF (7.5:1) zum 1,1,1,4,4,4-Hexakis(pyrrolidino)-2-butin (**20b**) umzusetzen. Überraschenderweise wurde dabei nicht **20b**, sondern ein vinyloges Guanidiniumsalz das 1,1,3-Tris(pyrrolidino)-2-propen-1-ylum-chlorid (**25a**) erhalten, das zur weiteren Charakterisierung in das Tetraphenylborat **25b** übergeführt wurde.

3,3,3-Tris(dimethylamino)-1-propin (**26a**) zersetzt sich bei Temperaturen über 80 °C im Vakuum unter Abspaltung von Acetylen zu 1,1,1,4,4,4-Hexakis(dimethylamino)-but-2-in (**20a**) [26]. Es wurde daher versucht, aus **24b** zunächst 3,3,3-Tris(pyrrolidino)-1-propin (**26b**) herzustellen, um dann daraus im Vakuum durch Ther-



Ähnlich substituierte Thieno[3,2-b]thiophene wurden von Gompper und Mitarb.[31] in einer Eintopf-Synthese aus 1,2-Bis(alkylthio)fumaronitrilen erhalten.

Acetylendicarbonsäure-dimethylester überführt bei Raumtemp. in Acetonitril die Dithiolate **21a-c** in Bis(3H-thiophen-2-ylidene) **29a-c**. Die Konstitution der Verbindung **29b** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt[3]. Bei dem Versuch, **29a** durch Aminalspaltung mit Methyltosylat in ein Bis-iminiumsalz zu überführen, entsteht – vermutlich in einer Redoxreaktion – das Dithiophen **30a**. Erhitzt man mit Acetylendicarbonsäuredimethylester, so erhält man nicht mehr das Cycloaddukt **29b**, sondern das Dithiophen **30b**.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft (Förderungskennzeichen: F 0816.00) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert, wofür wir an dieser Stelle danken. Den Firmen BASF AG, Ludwigshafen und Bayer AG, Leverkusen schulden wir Dank für Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

Die ¹³C-NMR-Daten der Verb. **28a, c-e, g, j, l, n** sind bei der Redaktion hinterlegt, können aber auch beim Korrespondenzautor angefordert werden.

Alle neuen Verbindungen – mit Ausnahme von **27a** – liefern korrekte Elementaranalysen, wobei für die einzelnen Elemente maximal folgende Abweichungen von den berechneten Werten auftraten: Kohlenstoff: ±0,32, Wasserstoff: ±0,2, Brom: ±0,22, Chlor: ±0,16, Schwefel: ±0,28, Stickstoff: ±0,29.

Umsetzung von Selen mit *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**1**)

3,95 g (50,0 mmol) Selen und 5,96 g (50,0 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**1**) werden in 30 ml abs. Xylol bei Feuchtigkeitsausschluß 50 h unter Rückfluß erhitzt. Das Xylol wird abdestilliert und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man erhält 4,53 g (54,5%) eines Gemisches aus *N,N*-Dimethylcarbaminsäure-Se-methylester (**2**) und *N,N*-Dimethyl-selenocarbaminsäure-methylester (**3**) im Verhältnis von ca. 1,5:1 mit Kp. 83–85°C/12 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 2,27 [s, 3H, SeCH₃], 3,07 [s, 6H, N(CH₃)₂], 3,18 und 3,55 [je s, 6H, N(CH₃)₂], 4,23 [s, 3H, OCH₃].

C₄H₉NOSe Ber.: C 28,93 H 5,46 N 8,43
(166,08) Gef.: C 28,96 H 5,36 N 8,31

Das Gemisch aus **2** und **3** wird in 10 ml Methyljodid 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein Feststoff ausfällt. Nach dem Abdestillieren des Methyljodids wird der Rückstand 1 h auf 100 °C erhitzt, wobei **2** als einheitliche Flüssigkeit entsteht. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 2,27 [s, 3H, SeCH₃], 3,07 [s, 6H, N(CH₃)₂].

N,N,N',N'-Tetramethyl-selenoharnstoff (**7**)

8,71 g (50,0 mmol) **5** und 3,95 g (50,0 mmol) Selen werden in 30 ml abs. Toluol 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Nicht um-

gesetztes Selen wird abfiltriert und das Filtrat im Wasserstrahlpumpenvakuum vom Lösungsmittel und anderen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Ausb. 3,11 g (35%) **7**, Fp. 79–80°C [Lit.[9] 78–79°C]. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3,20 [s, N(CH₃)₂].

N,N,N',N'-Tetramethyl-selenoharnstoff (**7**)

7,26 g (50,0 mmol) Tris(dimethylamino)methan (**6**) und 3,95 g (50 mmol) Selen werden bei Ausschluß von Feuchtigkeit in 30 ml abs. Xylol 44 h unter Rückfluß erhitzt. Nicht umgesetztes Selen wird abfiltriert und das Filtrat im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum eingedampft. Ausb. 7,28 g (82%) roher Selenoharnstoff **7**, Fp. 76–77°C.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylamino-thiocarbonyl)-formamidin (**14**)

7,96 g (50,0 mmol) *N,N*-Dimethyl-*N'*-(dimethylamino-methoxymethyl)-formamidin (**12**) und 1,60 g (50 mmol) Schwefel werden in 30 ml abs. Toluol 1 h erhitzt. Dabei wird das azeotrope Gemisch Methanol/Toluol bei 63–64 °C abdestilliert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden im Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende schwarze Öl mit abs. Diethylether unter Rückfluß erhitzt, vom Ungelösten abdekantiert und die etherische Lösung filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich Kristalle aus, die aus Ethylacetat umkristallisiert werden. Ausb. 4,50 g (56%) **14**, gelber Feststoff mit Fp. 92 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3,10 und 3,20 [jeweils s, 6H, N(CH₃)₂], 3,35 und 3,55 [jeweils s, 6H, N(CH₃)₂], 8,83 [s, 1H, –CH=].

C₆H₁₃N₃S (159,26).

Mit gleicher Ausbeute entsteht **14**, wenn man die Edukte in Toluol lediglich 1 h unter Rückfluß erhitzt, ohne gleichzeitige Abdestillation des Methanol/Toluol-Azeotropes und dann wie vorstehend beschrieben aufarbeitet.

N,N-Dimethyl-*N'*-(dimethylamino-selenocarbonyl)-formamidin (**15**)

7,96 g (50 mmol) des azavinylgen Aminalesters **12** und 3,95 g (50 mmol) Selen werden in 30 ml abs. Toluol unter Ausschluß von Feuchtigkeit 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird nicht umgesetztes Selen abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum eingedampft und der Rückstand aus abs. Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 7,06 g (68%) **15**, brauner Feststoff, Fp. 111,5–112,5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3,07 und 3,17 [jeweils s, 6H, N(CH₃)₂], 3,30 und 3,61 [jeweils s, 6H, N(CH₃)₂], 8,68 [s, 1H, –CH=].

C₆H₁₃N₃Se (206,15).

5-substituierte 2-Dimethylamino-1,3-thiazole **18** – Allgemeine Arbeitsvorschrift, Tab. 1

1,59 g (10,0 mmol) des Formamidins **14** und 10,0 mmol der α-Halogencarbonylverbindung werden in 30 ml abs. Acetonitril gelöst. Nach 10 min tropft man unter Rühren 2,02 g (20,0 mmol) Triethylamin zu und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf eine 30 cm lange mit Aluminiumoxid (100 g, Aktivitätsstufe II) gefüll-

Tab. 1 5-substituierte-2-Dimethylamino-1,3-thiazole (**18a-g**)

Nr.	Ausb. (% d.Th.)	Fp.(°C) (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMSintern) δ (ppm)
18a	92 (farblos)	91–92 (232,31)	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OS	3,20 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,40–7,90 [m, 6H, arom. H und -CH=]
18b	73 (gelb)	124 (246,33)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OS und -CH=]	2,42 [s, Ar-CH ₃], 3,22 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,17–7,75 [m, 5H, 4 arom. H
18c	91 (farblos)	124,5–125,5 (266,75)	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ OS	3,25 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,33–7,85 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
18d	90 (farblos)	103–106 (311,20)	C ₁₂ H ₁₁ BrN ₂ OS	3,20 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,41–7,87 [m, 5H, arom. H und -CH=]
18e	79 (farblos)	139–140 (311,20)	C ₁₂ H ₁₁ BrN ₂ OS (311,20)	3,23 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,63 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
18f	85 (gelb)	177–170 (277,30)	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	3,25 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,56–8,61 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
18g	81 (farblos)	38–40 (200,26)	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ S 2H, OCH ₂], 7,83 [s, 1H, -CH=]	1,30 [t, J = 7Hz, 3H, CH ₃], 3,13 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 4,27 [q, J = 7Hz,

ten Säule gegeben und mit 150 ml Aceton eluiert. Das Eluat wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand aus Ethylacetat umkristallisiert.

5-substituierte 2-Dimethylamino-1,3-selenazole (19) aus N,N-Dimethyl-N'-(dimethylamino-selenocarbonyl)-formamidin (15). – Allgemeine Arbeitsvorschrift, Tab. 2

Variante A:

Zu 2,06 g (10,0 mmol) des Formamidins **15** und 10,0 mmol der α-Halogencarbonylverbindung in 10–20 ml abs. Methanol gibt man eine Lösung von 20 mmol Natriummethylat in 10–20 ml abs. Methanol [zur Herstellung der Lösung werden 0,46 g (20 mmol) Natrium mit dem entsprechenden Volumen abs. Methanol umgesetzt]. Es wird 30 min gerührt. Nach der Zugabe von 30 ml Wasser wird zweimal mit je 150 ml Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Die im allgemeinen analysenreinen Selenazole **19** bilden den Rückstand.

Variante B:

Zu 2,06 g (10,0 mmol) des Formamidins **15** in 20 ml abs. Acetonitril werden 10,0 mmol der α-Halogencarbonylverbindung gegeben. Nach Zugabe von 2,02 g (20 mmol) Triethylamin fällt Triethylaminhydrohalogenid aus, das abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert.

Variante C:

2,06 g (10,0 mmol) des Selenoharnstoffs **15** und 10,0 mmol der α-Halogencarbonylverbindung werden in 30 ml abs. Acetonitril gelöst. Nach 10 min tropft man unter Rühren 2,02 g (20 mmol) Triethylamin zu und erhitzt 30 min unter Rückfluß. Die erhaltene Lösung wird auf eine 30 cm lange, mit 100 g Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II) gefüllte Säule gegeben und mit 150 ml Aceton eluiert. Durch Eindampfen des Eluats im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum erhält man das rohe Reaktionsprodukt, das zur Reinigung aus Ethylacetat umkristallisiert wird.

1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-but-2-en-1,4-diylium-2,3-dithiolat (21a)

6,25 g (20 mmol) **20a** und 1,92 g (60 mmol) Schwefel werden in 60 ml DMF unter Stickstoff 3 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **21a**: oranger Feststoff, Fp. 260 °C (Zers.), Ausb. 3,0 g (52%) – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 3,01 [s, 24H, NMe₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 42,26 [s, NMe₂], 136,78 [s, C-2], 175,72 [s, C-1]. – IR (KBr): ν = 1610 cm⁻¹ (CNN⁺), 1520 (C=C). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 263 nm (4,0585), 407 (3,9345). – MS (20 eV, 470 K): m/e (%) = [M⁺] 288 (100), [M⁺-Me] 273 (3,9) [M⁺-NMe₂] 245 (20), [M⁺-2S] 224 (4), [M⁺-2NMe₂] 200 (6), [M⁺-3NMe₂] 156 (15), [C₇H₁₁N₂⁺] 123 (7), [HNMe₂⁺] 45 (22).
C₁₂H₂₄N₄S₂ (288,47).

1,1,4,4-Tetrakis(piperidino)but-2-en-1,4-diylium-2,3-dithiolat (21b)

6,6 g (11,9 mmol) **20c** und 1,15 g (35,8 mmol) Schwefel werden in 50 ml Toluol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **21b**: roter Feststoff, Fp. 243 °C (Zers.), Ausb. 4,65 g (87%). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1,65–1,72 [m, 8H, NCH₂CH₂CH₂], 1,77–1,88 [m, 16H, NCH₂CH₂], 3,47–3,63 [m, 16H, NCH₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 22,81 [s, NCH₂CH₂CH₂], 25,10 [s, NCH₂CH₂], 51,46 [s, NCH₂], 136,72 [s, C-2], 173,89 [s, C-1]. – IR (KBr): ν = 1580 cm⁻¹ (CNN⁺), 1480 (C=C). – UV/VIS (MeOH): λ_{max} (lg ε) = 272 nm (4,3404), 283 (4,3265) Schulter, 432 (3,4314). – MS (20 eV, 470 K): m/e (%) = [M⁺] 448 (100), [M⁺-HS] 415 (15) [M⁺-2S] 384 (4), [M⁺-Pi-H] 365 (10), [M⁺ (Pi,S)] 332 (5), [M⁺-(2Pi)] 278 (5), [M⁺-(2Pi,C,S)] 236 (5), [Pi⁺] 84 (16) [Pi = Piperidino].
C₂₄H₄₀N₄S₂ (448,73).

1,1,4,4-Tetrakis(morpholino)but-2-en-1,4-diylium-2,3-dithiolat (21c)

2,83 g (5 mmol) **20d** und 0,48 g (15 mmol) Schwefel werden

Tab. 2 5-substituierte-2-Dimethylamino-1,3-selenazole (**19a-i**)

Nr.	Ausb. [Meth.] (% d.Th.)	Fp.(°C) (Farbe)	Summenformel (Molmasse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS _{intern}) δ (ppm)
19a	74 [A] (farblos)	106,5–107 (217,31)	C ₇ H ₁₀ N ₂ OSe	2,42 [s, 3H, CH ₃], 3,20 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,80 [s, 1H, -CH=]
19b	87 [A] (gelb)	73 (279,20)	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ OSe	3,23 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,28-7,90 [m, 6H, arom. H und -CH=]
19c	89 [C] (gelb)	141–141,5 (293,23)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ OSe und -CH=]	2,42 [s, 3H, CH ₃], 3,20 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,17-7,73 [m, 5H, arom. H
19d	93 [C]	132–133 (gelb)	C ₁₂ H ₁₁ ClN ₂ OSe (313,65)	3,20 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,41-7,80 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
19e	92 [C]	94–95 (gelb)	C ₁₂ H ₁₁ BrN ₂ OSe (358,10)	3,27 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,28-8,03 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
19f	85 [C]	133–135 (gelb)	C ₁₂ H ₁₁ BrN ₂ OSe (358,19)	3,23 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,67 [m, 5H, arom. H und -CH=]
19g	89 [C]	180,5–181 (gelb)	C ₁₂ H ₁₁ N ₃ O ₃ Se (324,20)	3,25 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 7,58-8,62 [m, 5H, 4 arom. H und -CH=]
19h	65 [A]	92–94 (farblos)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ Se (233,13)	3,17 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 3,80 [s, 3H, OCH ₃], 7,88 [s, 1H, -CH=]
19i	57 [A] ^a) (farblos) 93 [B]	58–58,5 (247,16) 56	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂ Se 2H, OCH ₂], 7,92 [s, 1H, -CH=]	1,32 [t, J = 7Hz, 3H, CH ₃], 3,17 [s, 6H, N(CH ₃) ₂], 4,20 [q, J = 7Hz,

a) anstelle von Methanol wird Ethanol verwendet

in 40 ml DMF 19 h bei 130 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **21c**: Gelber Feststoff, Fp. 267 °C (Zers.), Ausb. 1,84 g (81%).

Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit von **21c** in [d₆]-Aceton, [d₃]-Acetonitril, [d₆]-Benzol, Deuteriochloroform, [d₆]-DMSO, Deuterotrifluoressigsäure konnte kein NMR- und UV/VIS-Spektrum aufgenommen werden.

IR (KBr): $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$ (CNN⁺), 1490 (C=C). – MS (20 eV, 560 K): *m/e* (%) = [M⁺] 456 (27), [M⁺-S] 424 (16) [M⁺-2S] 392 (9), [M⁺-Mo,S] 338 (9), [HMo⁺] 87 (100) [Mo = Morpholino].

C₂₀H₃₂N₄O₄S₂ (456,62).

Tris(pyrrolidino)carbenium-chlorid (**24b**)

Zu 206,8 g (1,23 mol) Carbodipyrrolidid (**22b**) in 240 ml Acetonitril werden 122,0 g (1,23 mol) Phosgen bei –10 bis 0 °C eingeleitet. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Am Rotationsverdampfer werden bei 200 mbar 20 ml Acetonitril entfernt. Ein Gemisch aus 87,3 g (1,23 mol) Pyrrolidin und 124,5 g (1,23 mol) Triethylamin wird bei Raumtemp. so zugetropft, daß die Reaktionsmischung unter Rückfluß siedet. Es wird weitere 2 h gerührt. Anschließend wird das Acetonitril am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand wird 49,2 g (1,23 mol) Natriumhydroxid in 120 ml Wasser versetzt und 10 min gerührt. Am Rotationsverdampfer werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und zu dem noch warmen Rückstand 200 ml Acetonitril zugegeben. Das Kochsalz wird abfiltriert und aus dem Filtrat Acetonitril am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Tetramethylharnstoff umkristallisiert, **24b**: Farblose, hygroskopische Kristalle, Fp. 76 °C, Ausb. 195 g (62%). – ¹H-NMR (CD₃CN, TMS intern): $\delta = 1,80\text{--}2,08$ [m, 12H, CCH₂], 3,30–3,68 [m, 12H, NCH₂]. C₁₃H₂₄N₃Cl (257,81).

Tris(pyrrolidino)carbenium-perchlorat (**24c**)

2,6 g (10 mmol) **24b** werden in 5 ml Acetonitril gelöst und zu einer siedenden Lösung von 1,4 g (10 mmol) Natriumperchlorat-monohydrat in Acetonitril gegeben. Es wird in der Hitze abfiltriert und der Niederschlag mit Acetonitril gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden auf die Hälfte eingengt. Beim Stehen im Kühlschrank scheidet sich **24c** in Form farbloser Kristalle ab. Ausb. 3,0 g (93%), Fp. >300 °C. C₁₃H₂₄N₃ClO₄ (321,81).

Tris(pyrrolidino)carbenium-tetraphenylborat (**24d**)

2,6 g (10 mmol) **24b** und 3,42 g (10,0 mmol) Natriumtetraphenylborat werden in jeweils 10 ml siedendem Acetonitril gelöst, die Lösungen zusammengegeben und der gebildete Niederschlag in der Hitze abfiltriert. Das Filtrat wird auf die Hälfte eingengt. Man läßt das Produkt im Kühlschrank auskristallisieren, saugt ab und kristallisiert nochmals aus Acetonitril um. **24d**: Farblose Kristalle, Ausb. 3,25 g (60%), Fp. 230 °C (Lit.[25] 231 °C). – ¹H-NMR (d₆-DMSO, TMS intern): $\delta = 1,80\text{--}2,07$ [m, 12H, CCH₂], 3,28–3,52 [m, 12H, NCH₂]. C₃₇H₄₄BN₃ (541,59).

1,1,3-Tris(pyrrolidino)-prop-2-en-1-ylum-chlorid (**25a**)

In eine Suspension von 51,5 g (0,20 mol) **24b** und 8 g (0,20 mol) 60%-igem Natriumhydrid in 150 ml THF und 20 ml DMF wird Acetylen vier Stunden im schwachen Strom über eine Ethanol/Trockeneis-Kühlfalle (um Aceton zu kondensieren) eingeleitet. Es wird weitere 72 h bei Raumtemp. gerührt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, in siedendem Acetonitril aufgenommen und nochmals heiß filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer zur Trockene eingengt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Aus der Mutterlauge wird weiteres Produkt erhalten. **25a**: Ausb. 14,4 g

(25%). Fp. 158 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1,68–2,35 [m, 12H, CCH₂], 3,00–4,00 [m, 12H, NCH₂], 4,35 [d, J=13Hz, 1H, NCH=], 8,03 [d, J=13Hz, 1H, =CHC]. C₁₅H₂₆N₃Cl (283,85).

1,1,3-Tris(pyrrolidino)-prop-2-en-1-ylum-tetraphenylborat (25b)

2,8 g (10 mmol) **25a** in 5 ml Acetonitril werden zu 3,4 g (10 mmol) Natriumtetraphenylborat in 10 ml siedendem Acetonitril gegeben und dann heiß filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand mit Ether verrieben und abfiltriert. **25b**: farblose Kristalle, Ausb. 3,6 g (63%), Fp. 148°C.

C₃₉H₄₈N₃B (596,64).

3,3,3-Tris(pyrrolidino)-prop-1-in (26b)

96,68 g (0,375 mol) **24b** werden mit 120 ml Benzol 25 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Von 100 g (0,375 mol) einer 18%-igen Suspension aus Natriumacetylid in Xylol/Mineralöl wird die Flüssigkeit abdekantiert und das Acetylid in THF suspendiert. Diese Suspension wird zu der erkalteten Suspension von **24b** gegeben und die Reaktionsmischung 65 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das Natriumchlorid abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. **26b**: Schwach gelbe Flüssigkeit, Ausb. 73,01 g (79%), Kp. 117 °C/0,001 Torr, n_D²⁰ = 1,5216. – ¹H-NMR ([d₆]-Benzol, TMS intern): δ = 1,62–1,68 [m, 12H, CCH₂], 2,14 [s, 1H, CH], 3,06–3,11 [m, 12H, NCH₂]. C₁₅H₂₅N₃ (247,39).

1,1,1,4,4,4-Hexakis(pyrrolidino)-but-2-in (20b)

76,05 g (0,295 mol) **24b** werden mit 100 ml Benzol und 20 ml DMF unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Nach dem Erkalten werden 12,0 g (0,30 mol) 60%-iges Natriumhydrid zugegeben und anschließend 72,98 g (0,295 mol) **26b** zugetropft. Es wird 65 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit je 150 ml siedendem THF extrahiert. Die vereinigten Filtrate werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird aus THF umkristallisiert. **20b**: Farbloser Feststoff, Ausb. 30,7 g (22%), Fp. 154–155°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1,63–1,78 [m, 24H, CCH₂], 2,88–2,98 [m, 24H, NCH₂]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 24,63 [s, CCH₂], 48,01 [s, NCH₂], 81,71 [s, C-2, C-3], 89,33 [s, C-1, C-4].

Durch Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren aus THF erhält man 33,7 g eines Gemisches aus **24b** und **25a**.

1,1,1,4,4,4-Hexakis(dialkylamino)-but-2-ine 20b-e

1,1,1,4,4,4-Hexakis(pyrrolidino)-but-2-in (20b)

Zu 10,16 g (33 mmol) **20a** in 40 ml Toluol werden 27,70 g (390 mmol) Pyrrolidin gegeben. Es wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Am Rotationsverdampfer werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird aus THF und anschließend aus Acetonitril/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert. **20b**: Farbloser Feststoff, Ausb.: 2,62 g (17%), Fp. 150–151°C. – ¹H-NMR ([d₆]-Benzol, TMS intern): δ = 1,97–2,08 [m, 24H, CCH₂], 3,48–3,53 [m, 24H, NCH₂]. – ¹³C-NMR ([d₆]-Ben-

zol, TMS intern): δ = 25,78 [s, CCH₂], 49,1 [s, NCH₂], 83,14 [s, C-2, C-3], 89,95 [s, C-1, C-4].

C₂₈H₄₈N₆ (468,7).

Umaminierung in Gegenwart von Triethylborat

Zu 9,38 g (30 mmol) **20a** in 40 ml abs. THF werden 19,20 g (270 mmol) Pyrrolidin und 2,19 g (15 mmol) Triethylborat gegeben und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Im Rotationsverdampfer werden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Der Rückstand wird aus Acetonitril/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert. **20b**: Farbloser Feststoff, Ausb. 5,76 g (41%), Fp. 150–151°C.

1,1,1,4,4,4-Hexakis(piperidino)-but-2-in (20c)

Zu 6,25 g (20 mmol) **20a** in 40 ml THF werden 15,33 g (180 mmol) Piperidin gegeben. Es wird 70 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit THF und Ether gewaschen. **20c**: Farbloser Feststoff, Ausb. 3,97 g (36%), Fp. 221°C (Zers.).

Umaminierung in Gegenwart von Tributylborat:

Zu 6,25 g (20 mmol) **20a** und 3,20 g (10 mmol) Tributylborat in 40 ml THF werden 15,33 g (180 mmol) Piperidin gegeben und 70 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit THF und Ether gewaschen. **20c**: farbloser Feststoff, Ausb. 8,30 g (75%), Fp. 221°C (Zers.).

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **20c** in allen zur Verfügung stehenden deuterierten Lösungsmitteln konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

MS (20 eV, 440 K): *m/e*(%) = (M⁺-pi) 468 (22), [Cpi₃⁺] 264 (100) (pi = Piperidino).

C₃₄H₆₀N₆ (552,9)

1,1,1,4,4,4-Hexakis(morpholino)-but-2-in (20d)

Zu 11,60 g (37 mmol) **20a** in 40 ml Toluol werden 38,81 g (445 mmol) Morpholin gegeben. Es wird 65 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag abfiltriert, in 30 ml THF aufgeköcht, erneut abfiltriert und mit reichlich Ether gewaschen. **20d**: Farbloser Feststoff, Ausb. 14,30 g (68%), Fp. >300°C.

Aufgrund der Schwerlöslichkeit von **20d** in allen zur Verfügung stehenden deuterierten Lösungsmitteln konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

MS (20 eV, 625 K): *m/e*(%) = [M⁺] 564 (5), [M⁺-mo] 478 (34), [M⁺-(mo, moH)] 393 (13), [M⁺-(mo, 2moH)] 306 (4), [Cmo₃⁺] 270 (100), [CHmo₂⁺] 185 (6), [moH⁺] 87 (30) (mo = Morpholino).

C₂₈H₄₈N₆O₆ (564,73).

1,1,1,4,4,4-Hexakis(N-methylpiperazino)-but-2-in (20e)

9,14 g (29,2 mmol) **20a** und 26,37 g (263,0 mmol) N-Methylpiperazin werden in 30 ml THF 68 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus THF umkristallisiert. **20e**: Farbloser Feststoff, Ausb. 9,17 g (49%), Fp. 214°C (Zers.). – ¹H-NMR ([d₆]-Benzol, TMS intern): δ = 2,14 [s, 18H, NMe], 2,33 [bs, 24H, MeNCH₂], 3,22 [bs, 24H, NCH₂]. – ¹³C-NMR ([d₆]-Benzol, TMS intern): δ = 46,97 [s, NMe], 49,10 [s, NCH₂], 57,07 [s, MeN-CH₂], 83,39 [s, C-2, C-3], 93,48 [s, C-1, C-4].

C₃₄H₆₆N₁₂ (642,99).

1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-2,3-bis(methylthio)-but-2-en-1,4-diylum-diiodid (27a)

Zu einer Suspension von 4,26 g (14,77 mmol) **21a** in 50 ml Acetonitril werden 4,19 g (29,54 mmol) Methyljodid unter Eiskühlung zugetropft. Dann wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen und aus DMF umkristallisiert. **27a**: Hellgelber Feststoff, Ausb. 7,37 g (87%), Fp. 235°C (Zers.). – ¹H-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 2,47 [s, 6H, SMe], 3,19; 3,43 [je s, 12H, NMe₂]. – ¹³C-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 14,55 [s, SMe], 41,66; 43,68 [je s, NMe₂], 131,65 [s, C-2], 161,01 [s, C-1]. – IR (KBr): ν = 1640 cm⁻¹ (CNN⁺), 1520 (C=C).

C₁₄H₃₀I₂N₄S₂ (572,35).

Eine völlig korrekte Elementaranalyse (abweichender Iodwert) konnte nicht erhalten werden, daher wurde **27a** als Perchlorat charakterisiert.

1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-2,3-bis(methylthio)-but-2-en-1,4-diylum-diperchlorat (27b)

Zu einer Suspension von 1,2 g (2.1 mmol) **27a** in 20 ml Acetanhydrid werden 0,7 g (4,2 mmol) 60%-ige Perchlorsäure unter Eiskühlung zugetropft. Es wird dann 15 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 20 ml Ether zugegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. **27b**: Farbloser Feststoff, Ausb. 0,98 g (90%), Fp. 237 °C (Zers.). – ¹H-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 2,43 [s, 6H, SMe], 3,17; 3,40 [je s, 12H, NMe₂]. – ¹³C-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 14,20 [s, SMe], 41,46; 43,42 [je s, NMe₂], 131,73 [s, C-2], 161,07 [s, C-1]. – IR (KBr): ν = 1635 cm⁻¹ (CNN⁺), 1520 (C=C).

C₁₄H₃₀Cl₂N₄S₂O₈ (517,44).

2,3-Bis(benzylthio)-1,1,4,4-tetrakis(dimethylamino)-but-2-en-1,4-diylum-dibromid (27c)

Einer Suspension von 2,88 g (10 mmol) **21a** in 40 ml Acetonitril werden 3,42 g (20 mmol) Benzylbromid zugetropft und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **27c**: Hellgelber Feststoff, Ausb. 5,4 g (86%), Fp. 250°C (Zers.). – ¹H-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 3,17; 3,40 [je s, 12H, NMe₂], 4,28 [s, 4H, CH₂], 7,38–7,52 [m, 10H, Ar-H]. – ¹³C-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 35,82 [s, CH₂], 41,75; 46,62 [je s, NMe₂], 128,18; 128,8; 129,38; 134,19 [je s, Ar], 132,16 [s, C-2], 160,76 [s, C-1]. – IR (KBr): ν = 1630 cm⁻¹ (CNN⁺), 1520 (C=C). – UV/VIS (EtOH): λ_{max} (lg ε) = 287 nm (3,9542), 361 (3,8573).

C₂₆H₃₈Br₂N₄S₂ (630,54).

2,3-Bis(benzylthio)-1,1,4,4-tetrakis(piperidino)-but-2-en-1,4-diylum-dibromid (27d)

Einer Suspension von 0,58 g (1.29 mmol) **21b** in 20 ml Acetonitril werden 0,44 g (2,59 mmol) Benzylbromid zugetropft. Es wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit Aceton und Ether gewaschen. **27d**: Schwach gelber Feststoff, Ausb. 0,97 g (95%), Fp. 237°C (Zers.). – ¹H-NMR ([d6]-DMSO, TMS intern): δ = 1,60–1,77 [m, 24H, NCH₂(CH₂)₃CH₂N], 3,50–3,95 [m, 16H,

NCH₂], 4,29 [s, 4H, CH₂-Ar], 7,39–7,42 [m, 10H, Ar-H]. – IR (KBr): ν = 1600 cm⁻¹ (CNN⁺), 1520 (C=C). – UV/VIS (EtOH): λ_{max} (lg ε) = 287 nm (3,9542), 361 (3,8573). C₃₈H₅₄Br₂N₄S₂ (790,8).

Umsetzungen der Dithiolate 21a-c mit α-Halogencarbonylverbindungen zu Thieno[3,2-b]thiophenen (28). – Allgemeine Arbeitsvorschrift, Tab. 3

Das 1,1,4,4-Tetra-amino-but-2-en-1,4-diylum-2,3-dithiolat (**21**) wird mit 2 Äquivalenten α-Halogencarbonylverbindung in Acetonitril 0,5–2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 4 Äquivalente Triethylamin zugetropft und nochmals 1–2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Hauptmenge des gebildeten **28** schwach verunreinigt abscheidet. Das rohe **28** wird heiß abgesaugt und mit Ethylacetat und Ether gewaschen und zur weiteren Reinigung mit Acetonitril ausgekocht, erneut abgesaugt und mit Ethylacetat und Ether gewaschen. Weiteres **28** kann gewonnen werden, wenn die vereinigten Acetonitril-Filtrate im Rotationsverdampfer vom Acetonitril befreit werden. Der Rückstand wird in 50 ml Methylenchlorid aufgenommen und dreimal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer vom Methylenchlorid befreit, der Rückstand mit Acetonitril ausgekocht und abfiltriert.

Bis[3,3-bis(dimethylamino)-3H-thiophen-2-yliden-4,5-dicarbon-säuredimethylester] (29a)

2,90 g (10,05 mmol) **21a** werden mit 2,86 g (20,10 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester in 40 ml Acetonitril 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **29a**: Gelber Feststoff, Ausb. 4,92 g (82%) Fp. 188°C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 2,48 [s, 24H, NMe₂], 3,79; 3,82 [je s, 6H, OMe]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 38,76 [s, NMe₂], 52,12, 52,77 [je s, OMe], 101,10 [s, C-3], 126,82 [s, C-2], 133,19 [s, C-4], 135,94 [s, C-5], 161,64; 166,59 [je s, COOMe]. – IR (KBr): ν = 1740 cm⁻¹, 1730 (CO), 1620 (C=C). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 287 nm (3,9518), 311 (3,9294), 395 (3,6812), 492 (3,5185) MS (70 eV, 460 K): m/e (%) = [M⁺-NMe₂] 528,2 (9) [M⁺-2NMe₂] 484,1 (10), 424,1 (5), 391,2 (9), 321,1 (5), 256,1 (9), 196,1 (5), 124,0 (2), 88,1 (6), 58,1 (100). C₂₄H₃₆N₄O₈S₂ (572,69).

Bis[3,3-bis(piperidino)-3H-thiophen-2-yliden-4,5-dicarbon-säuredimethylester] (29b)

2,20 g (4,9 mmol) **21b** und 1,39 g (9,81 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester werden in 20 ml Acetonitril 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Ether gewaschen. **29b**: Gelber Feststoff, Ausb. 2,66 g (74%), Fp. 192 °C (Zers.), (Ethylacetat/Acetonitril (1:4)). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1,5 [bs, 8H, NCH₂CH₂CH₂], 1,62 [bs, 16H, NCH₂CH₂], 2,64; 2,82 [je s, 8H, NCH₂], 3,78; 3,81 [je s, 6H, OMe]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 25,55 [s, NCH₂CH₂CH₂], 26,40 [s, NCH₂CH₂], 48,18 [s, NCH₂], 52,34; 52,82 [je s, OMe], 102,42 [s, C-3], 127,32 [s, C-2], 133,12 [s, C-4], 135,74 [s, C-5], 161,61; 166,98 [je s, COOMe]. – IR (KBr): ν = 1730 cm⁻¹, 1720 (CO), 1605 (C=C). – UV/VIS (CHCl₃):

Tab. 3 2,5-disubstituierte-3,6-dialkylamino-thieno[3,2-b]-thiophene (**28a-n**)

Nr.	Ausb. (%)	Fp. (°C) Farbe	Summenformel (Molmasse)	IR (KBr) cm^{-1}	UV/VIS ^{a)} λ_{max} [nm] (lg ϵ)	¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS _{intern}) δ (ppm)
28a	75	233–234 (Zers.) (dunkelgelb)	C ₂₄ H ₂₀ Br ₂ N ₂ O ₂ S ₂ (592,36)	1620, 1590, 1560, 1540	267 (4,4249) 339 (4,3617) 474 (4,1945)	3,06 [s, 12H, N(CH ₃) ₂], 7,59 und 7,72 [je d, J = 8,3Hz, 4H, ArH]
28b	90	297 (Zers.) (gelb)	C ₃₀ H ₂₈ Br ₂ N ₂ O ₂ S ₂ (672,49)	1620, 1585, 1570, 1495	269 (4,4393) 339 (4,3473) 470 (4,0969)	
28c	67	275–276 (Zers.) (dunkelgelb)	C ₂₈ H ₂₄ Br ₂ N ₂ O ₄ S ₂ (676,43)	1610, 1590, 1500	275 (4,4091) 340 (4,3750) 460 (4,0700)	3,32–3,36 [m, 8H, NCH ₂], 3,62–3,66 [m, 8H, OCH ₂], 7,64–7,72 [je d, J = 8,6Hz, 4H, ArH]
28d	71	231 (Zers.) (gelb)	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (462,63)	1590, 1550, 1510	265 (4,3424) 332 (4,3570) 462 (4,1833)	2,42 [s, 6H, Ar-CH ₃], 3,03 [s, 12H, N(CH ₃) ₂], 7,25; 7,77 [je d, J = 8,0Hz, 4H, ArH]
28e	83	275 (Zers.) (gelb)	C ₃₂ H ₃₄ N ₂ O ₂ S ₂ (542,76)	1610, 1570, 1500	271 (4,3570) 336 (4,3222) 460 (4,0792)	1,49 [bs, 12H, NCH ₂ -(CH ₂) ₃], 2,44 [s, 6H, CH ₃], 3,21 [bs, 8H, NCH ₂], 7,27–7,76 [je d, J = 8,0Hz, 4H, ArH]
28f	79	241 (Zers.) (gelb)	C ₃₀ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ (546,70)	1610, 1505	272 (4,3191) 333 (4,3222)	2,45 [s, 6H, CH ₃], 3,29–3,33 [m, 8H, NCH ₂], 3,57–3,61 [m, 8H, OCH ₂], 7,76–7,85 [je d, J = 8,0Hz, 4H, ArH]
28g	68	156 (Zers.) (gelb)	C ₁₆ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂ (370,48)	1675, 1520	447 (4,0212) 255 (4,1430) 309 (4,3274) 400 (4,1430) 416 (4,1383)	1,37 [t, J = 7,1Hz, 6H, O-CH ₂ -CH ₃], 3,19 [s, 12H, N(CH ₃) ₂], 4,31 [q, J = 7,1Hz, 4H, OCH ₂ -CH ₃]
28h	72	208 (Zers.) (gelb)	C ₂₂ H ₃₀ N ₂ O ₄ S ₂ (450,61)	1700, 1505, 400 (4,1430)	257 (4,1239) 312 (4,3473) 334–3,45 [m, 8H, NCH ₂], 4,32 [q, J = 7,0Hz, 4H, OCH ₂ CH ₃]	1,37 [t, J = 7,0Hz, 6H, O-CH ₂ -CH ₃], 1,63–1,65 [m, 4H, N(CH ₂) ₂ CH ₂], 1,75–1,77 [m, 8H, NCH ₂ -CH ₂], 4,32 [q, J = 7,0Hz, 4H, OCH ₂ CH ₃]
28i	81	210 (Zers.) (gelb)	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₆ S ₂ (454,56)	1700, 1500	248 (3,8692) 314 (4,1703) 398 (3,9085) 413 (3,8513)	1,38 [t, J = 7,1Hz, 6H, OCH ₂ CH ₃], 3,50–3,53 [m, 8H, NCH ₂], 3,87–3,90 [m, 8H, OCH ₂], 4,33 [q, J = 7,1Hz, 4H, OCH ₂ CH ₃]
28j	78	204–206 (Zers.) (gelb)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (310,43)	1625, 1510	275 (3,9212) 327 (4,2662) 427 (4,0086) 445 (4,0000)	2,53 [s, 6H, CH ₃], 3,15 [s, 12H, N(CH ₃) ₂]
28k	94	218–220 (Zers.) (gelb)	C ₂₀ H ₂₆ N ₂ O ₂ S ₂ (390,56)	1625, 1480	284 (3,8299) 332 (4,2620) 426 (3,9009)	1,64–1,67 [m, 4H, N(CH ₂) ₂ CH ₂], 1,75–1,78 [m, 8H, NCH ₂ CH ₂], 2,62 [s, 6H, CH ₃], 3,31–3,35 [m, 8H, NCH ₂]
28l	93	248–249 (hellgelb)	C ₁₂ H ₁₂ N ₄ S ₂ (276,38)	2150, 1540	293 (4,2945) 300 (4,2695)sh 382 (4,1572) 399 (4,151)	3,32 [s, 12H, N(CH ₃) ₂]
28m	78	168–170 (schwach gelb)	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S ₂ (356,50)	2170, 1520, 1500	247 (4,2410) 296 (4,3084) 303 (4,2909) 383 (4,0934)	1,71 [bs, 4H, N(CH ₃) ₂ CH ₂], 1,74 [bs, 8H, NCH ₂ -CH ₂], 3,55–3,59 [m, 8H, NCH ₂]
28n	46	178 (farblos)	C ₂₀ H ₃₂ N ₄ O ₂ S ₂ (424,62)	1620, 1530	288 (4,0390)sh 292 (3,9415)sh 342 (3,9845)	1,20 [t, J = 7,1Hz, 12H, NCH ₂ CH ₃], 2,97 [s, 12H, N(CH ₃) ₂], 3,51 [q, J = 7,1Hz, 8H, NCH ₂ CH ₃]

^{a)} in CH₂Cl₂

λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3,8129), 290 (3,5717), 379 (3,8904).
C₃₆H₅₂N₄O₈S₂ (732,95).

Bis[3,3-bis(morpholino)-3H-thiophen-2-yliden-4,5-dicarbonsäuredimethylester] (**29c**)

1,93 g (4,23 mmol) **21c** und 1,20 g (8,45 mmol) Acetylendi-carbonsäuredimethylester werden in 40 ml Acetonitril 23 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag

wird abfiltriert und mit Aceton und Ether gewaschen. **29c**: Beigefarben, Ausb. 2,90 g (93%), Fp. 241°C (Zers.). Auf Grund der Schwerlöslichkeit von **29c** in ([d6]-Aceton, [d3]-Acetonitril, [d6]-Benzol, Deuteriochloroform, [d6]-DMSO, Deuterotrifluoressigsäure) konnte kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.
IR (KBr): ν = 1740 cm^{-1} , 1730 (CO), 1615 (C=C).
C₃₂H₄₄N₄O₁₂S₂ (740,84).

3,3'-Bis(dimethylamino)-[2,2'-bithiophen-4,4',5,5'-tetracarbonsäuremethylester] (30a)

0,88 g (1,54 mmol) **29a** und 0,57 g (3,08 mmol) *p*-Toluolsulfonsäuremethylester in 10 ml Acetonitril werden 1 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wird abgesaugt. **30a**: Gelber Feststoff, Ausb. 0,68 g (91%), Fp. 228–229 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 2,74 [s, 12H, NMe₂], 3,88; 3,97 [je s, 6H, OMe]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 42,90 [s, NMe₂], 52,42; 52,94 [je s, OMe], 129,53 [s, C-2], 133,46 [s, C-4], 136,68 [s, C-5], 147,09 [s, C-3], 161,83; 166,83 [je s, COOMe]. – IR (KBr): ν = 1725 cm⁻¹, 1715 (CO), 1525 (C=C). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 329 nm (4,1290), 385 (4,1661). – MS (70 eV, 460 K): *m/e* (%) = [M⁺] 484,1 (100), 438,0 (22), 424,1 (29), 391,2 (57), 321,0 (30), 293,1 (10), 256,1 (46), 196,1 (15), 88,1 (16), 59,0 (10). C₂₀H₂₄N₂O₈S₂ (484,54).

3,3'-Bis(piperidino)-[2,2'-bithiophen-4,4',5,5'-tetracarbonsäuretetramethylester] (30b)

2,38 g (5,3 mmol) **29b** und 1,51 g (10,06 mmol) Acetylendi-carbonsäuredimethylester werden in 30 ml Acetonitril 3,5 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Erkalten entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Ethylacetat und Ether gewaschen. **30b**: Schwach gelber Feststoff, Ausb. 1,5 g (50%), Fp. 264 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 1,58–1,60 [s, 4H, NCH₂CH₂CH₂], 1,78–1,80 [m, 8H, NCH₂CH₂], 2,96–3,0 [s, 8H, NCH₂], 3,87; 3,96 [je s, 6H, OMe]. – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS intern): δ = 23,81 [s, NCH₂CH₂CH₂], 25,89 [s, NCH₂CH₂], 52,66 [s, NCH₂], 52,50; 52,91 [je s, OMe], 128,73 [s, C-2], 133,25 [s, C-4], 136,79 [s, C-5], 147,36 [s, C-3], 161,9; 167,39 [je s, COOMe]. – IR (KBr): ν = 1730 cm⁻¹, 1710 (CO), 1525 (C=C). – UV/VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 298 nm (3,8785) sh, 328 (4,1072), 367 (4,1193) sh, 384 (4,1726). C₂₆H₃₂N₂O₈S₂ (564,67).

Literatur

- [1] Orthoamide, XLVIII: W. Kantlehner, M. Hauber, Bull. Soc. Chim. Belg. **103** (1994) 697
- [2] M. Hauber, Dissertation, Universität Stuttgart 1989
- [3] M. Vettel, Dissertation, Universität Stuttgart 1995
- [4] a) R. Wegler, E. Kühle, W. Schöfer, Angew. Chem. **70** (1958) 351; b) F. Asinger, H. Offermanns, Angew. Chem. **79** (1967) 953; c) S. Scheithauer, R. Mayer, Thio- and Dithiocarboxylic Acids and Their Derivatives, S. 13, in: Topics in Sulfur Chemistry (Ed. A. Senning), Thieme Stuttgart 1979; d) S. R. Ramadas, P. S. Srinivasan, J. Ramachandran, V. V. S. K. Sastry, Synthesis **1983**, 605; e) W. Thiel, R. Mayer, H. Viola, Z. Chem. **28** (1988) 233; f) H. Viola, H. Hartenhauer, R. Mayer, Z. Chem. **29** (1988) 269
- [5] M. Reiffen, R. W. Hoffmann, Chem. Ber. **110** (1977) 37
- [6] A. Schönberg, E. Singer, W. Stephan, Chem. Ber. **120** (1987) 1581
- [7] D. H. Clemens, A. J. Bell, J. L. O'Brien, Tetrahedron

- Let. **37** (1965) 3257
- [8] W. Krasuski, D. Nicolaus, M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 1451
- [9] K. Jensen, G. Felbert, B. Kagi, Acta Chem. Scand. **20** (1966) 281
- [10] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 361
- [11] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 5530
- [12] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **48** (1993) 973
- [13] N. Kuhn, G. Henkel, T. Kratz, Chem. Ber. **126** (1993) 2047
- [14] D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Telles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, Angew. Chem. **107** (1995) 1119; Angew. Chem. Int., Ed. Engl. **34** (1995) 1021
- [15] D. J. Williams, D. Vanderveer, R. L. Jones, D. S. Menaldino, Inorg. Chim. Acta **165** (1989) 173
- [16] V. V. Kuz'menko, T. A. Kuz'menko, A. F. Pozharskii, O. V. Kryshhtalyuk, Khim. Geterosykl. Soedin **1990**, 1689; Chem. Heterocycl. Comp. **26** (1990) 1406; Chem. Abstr. **114** (1991) 207130k
- [17] R. Gompper, R. Sobotta, Angew. Chem. **90** (1978) 810; Angew. Chem. Int., Ed. Engl. **17** (1978) 762
- [18] R. Gompper, Universität München, private Mitteilung; J. Schelble, Dissertation Universität München 1981
- [19] W. Kantlehner, E. Haug, P. Speh, H.-J. Bräuner, M. Hauber, Chemiker Ztg. **113** (1989) 257
- [20] R. Gompper, J. Schelble, Synthesis **1981**, 647
- [21] Y. Lin, C. M. Seifert, S. M. Kang, J. D. Dusza, A. S. Lang, J. Heterocycl. Chem. **16** (1979) 1377
- [22] E. Mitzner, J. Liebscher, Z. Chem. **23** (1983) 19
- [23] J. Liebscher, H. Hartmann, Z. Chem. **14** (1974) 70
- [24] J. Liebscher, H. Hartmann, Synthesis **1976**, 403
- [25] L.-L. Lai, D. H. Reid, Synthesis **1993**, 870
- [26] W. Kantlehner, P. Speh, H. Lehmann, H.-J. Bräuner, E. Haug, W. W. Mergen, Chemiker Ztg. **114** (1990) 176
- [27] W. Kantlehner, U. Greiner, Liebigs Ann. Chem. **1990**, 965
- [28] G. Simchen in: Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl) 4. Aufl., Bd. E5/1, S. 177, Thieme Verlag Stuttgart 1985
- [29] H. Brederbeck, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber. **104** (1971) 932
- [30] A. M. Richter, J. Bauroth, E. Fanghänel, L. Kutschabsky, R. Radeaglia, J. Prakt. Chem. **336** (1994) 355
- [31] Private Mitteilung, R. Gompper, Universität München; D. Kinkeldey, R. Knieler, J. Saalbeck, R. Gompper, unveröffentlichte Versuche
- [32] W. Kantlehner, T. Maier, W. Löffler, J. J. Kapassakalidis, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 507

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Kantlehner
 Fachhochschule Aalen
 Fachbereich Chemie/Organische Chemie
 Beethovenstr. 1
 D-73430 Aalen, Germany