

EINE NEUE SYNTHESE VON 1,4-DITHIAFULVENEN
 DURCH REAKTION VON 5-METHYL-2-MORPHOLINO-1,3-DITHIOLYLIUM-4-THIOLAT
 MIT CH-ACIDEN VERBINDUNGEN¹⁾

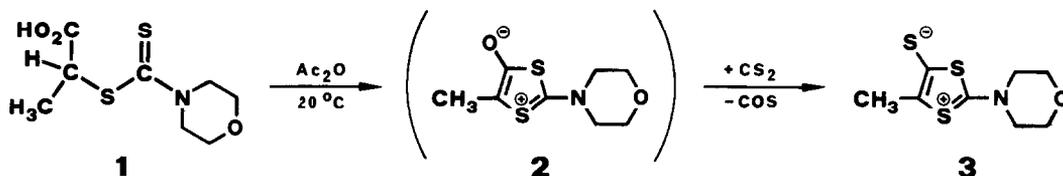
Hans Gotthardt* und Manfred Oppermann

Lehrstuhl für Organische Chemie, Bergische Universität Wuppertal,
 Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1, Bundesrepublik Deutschland

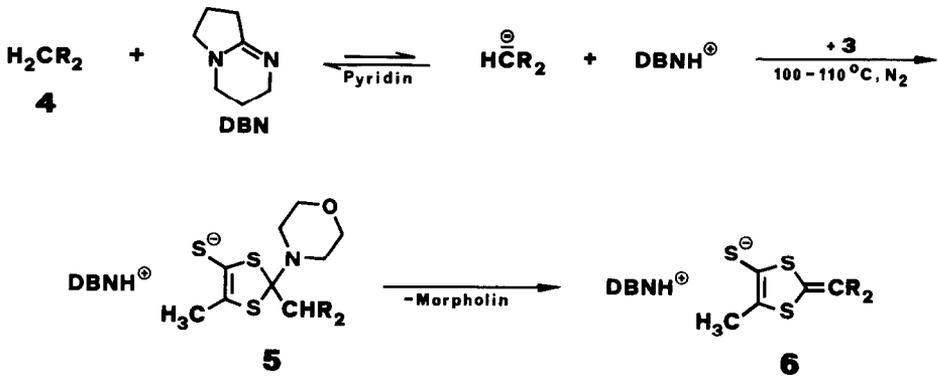
Abstract: A simple preparative route to novel 1,4-dithiafulvene derivatives 7 - 10 from the title compound 3 and CH acidic substrates is described. The complexes of the electron-rich 1,4-dithiafulvalene 7e with DDQ or TCNQ show low electrical conductivity.

1,3-Dithiole sind bedeutsame Vorstufen für Tetrathiafulvalene, die für die Darstellung organischer Metalle zunehmendes Interesse erlangten²⁻⁷⁾. Wir berichten hier über präparativ einfach durchführbare Reaktionen des mesoionischen 1,3-Dithiol-4-thions 3 mit CH-aciden Verbindungen unter Bildung neuer 1,3-Dithiole mit 1,4-Dithiafulven-Konstitution, die teilweise zur Komplexbildung mit Elektronenakzeptoren befähigt sind.

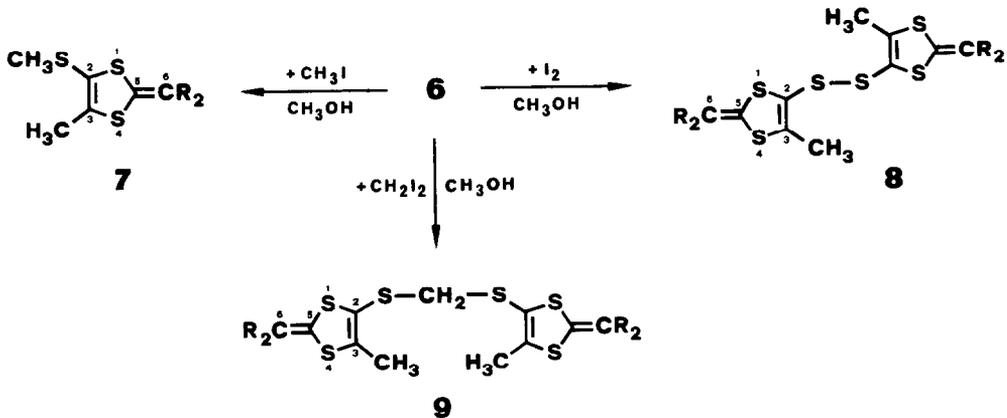
Durch Anhydrocyclisierung des Morpholino-dithiocarbonsäureesters 1⁸⁾ mit Acetanhydrid in Gegenwart von Kohlenstoffdisulfid bei 20 °C gelangt man über 2 in 93proz. Ausbeute zu den orangefarbenen Kristallen des 5-Methyl-2-morpholino-1,3-dithiolylium-4-thiolats⁹⁾ (3) mit Zers.-P. 217-218 °C. Solche mesoionischen 1,3-Dithiol-4-thione vom Typ 3 - jedoch mit anderen Substitutionsmustern - wurden jüngst unabhängig von uns auf einem etwas modifizierten Weg hergestellt¹⁰⁾ und in Tetrathiafulvalene übergeführt¹¹⁾.



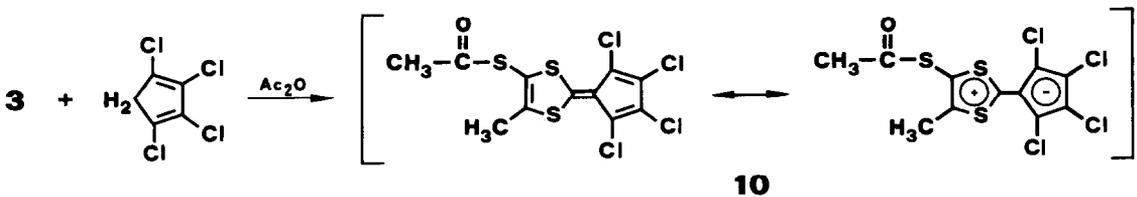
Wie wir jetzt fanden, reagiert 3 mit CH-aciden Verbindungen 4 glatt zu den Salzen vom Typ 6. So liefert beispielsweise die Umsetzung von 3 mit Acetylaceton (4a) in Gegenwart von 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) in Pyridin unter Stickstoff-Schutzatmosphäre bei 100-110 °C über das Additionsprodukt 5 und anschließender Morpholin-Abspaltung in 94proz. Ausbeute das Salz 6a¹²⁾ (Tab. 1). In gleicher Weise reagiert 3 mit Fluoren (4e) zum kristallinen 6e, während 3 mit den CH-aciden Verbindungen 4b - d semikristalline bis ölige Salze 6b - d ergibt, die *in situ* weiteren Umsetzungen bequem zugänglich sind.



Die Reaktion von 6a mit Methyljodid erbringt das 1,4-Dithiafulven 7a, dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten übereinstimmt¹³⁾. Analog erhält man durch Umsetzung von 6b-e mit Methyljodid die 1,4-Dithiafulven-Derivate 7b-e der Tab. 1. Andererseits liefert die Oxidation von 6a-e mit Iod die Disulfide 8a-e¹⁴⁾, während die Reaktion von 6a-e mit Methylendiiodid die Bis(thioether) 9a-e¹⁵⁾ ergibt.



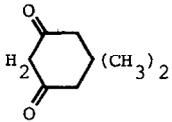
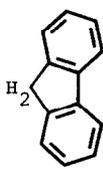
Auch mit dem baselabilen Tetrachlorcyclopentadien gelingt die Umsetzung von 3 unter Bildung des Dithiafulvalen-Derivats 10¹⁶⁾ (87%), wenn man die Reaktionsführung ohne Base in Acetanhydrid bei 65 °C vornimmt.



Wie erste Versuche lehren, bildet das elektronenreiche Dithiafulvalen 7e mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon (DDQ) einen tief farbigen Komplex mit Zers.-P. 150-151 °C im ungefährlichen Molverhältnis 2 : 1, der elektrische Leitfähigkeit von $\sigma = 4.3 \times 10^{-8} \text{ [S cm}^{-1}\text{]}$ aufweist.

Dagegen fällt beim Mischen der Aceton-Lösungen von 7e und 7,7,8,8-Tetracyan-1,4-chinodimethan (TCNQ) ein 3 : 2-Komplex (Zers.-P. 186-187 °C) mit wesentlich geringerer elektrischer Leitfähigkeit ($\sigma = 2.2 \times 10^{-11} \text{ [S cm}^{-1}\text{]}$) an. Auch *o*- und *p*-Chloranil liefern mit 7e Komplexe in Form metallisch glänzender, schwarzer Kristalle mit Zers.-P. 121 bzw. 135.5-136 °C.

Tab. 1. 1,4-Dithiafulvene aus 3 und CH-aciden Verbindungen 4

<u>4</u>	<u>6</u>	<u>7</u> Ausb. [%] (Schmp. [°C])	<u>8</u>	<u>9</u>
<u>a</u> $\text{H}_2\text{C}(\text{COCH}_3)_2$	94 (142-144) ^{a)}	78 (121-122)	85 (209-210) ^{a)}	92 (191-192) ^{a)}
<u>b</u> 		77 (123-124)	70 (230-231) ^{a)}	86 (255-256) ^{a)}
<u>c</u> $\text{H}_2\text{C}(\text{CN})_2$		96 (133-134)	74 (210-212) ^{a)}	70 (213-215) ^{a)}
<u>d</u> $\text{H}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	öl	63 (85.5-86.5)	38 (182-183) ^{a)}	59 (205-206) ^{a)}
<u>e</u> 	95 (175-177) ^{a)}	63 (116-116.5)	80 (235-236) ^{a)}	87 (250-252) ^{a)}

a) Zers.

Alle durch Schmelzpunkte charakterisierten neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Die Anwendungsbreite dieser Reaktionen und ihre Übertragung auf weitere mesoionische Heteroarene wird zur Zeit untersucht.

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* aufrichtig. Unser Dank gilt auch Herrn Dr. J. Hocker, Bayer AG, für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten nach der Zweielektrodenmethode.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- Herrn Professor Schulte-Frohlinde zu seinem 60. Geburtstag gewidmet.
- H. Prinzbach und E. Futterer, *Adv.Heterocycl.Chem.* 7, 39 (1966).
- N. Lozsch und M. Stavaux, *Adv.Heterocycl.Chem.* 27, 151 (1980).
- H. Gotthardt in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees und K. T. Potts), Vol. 6, S. 813, Pergamon Press Ltd., Oxford 1984.
- M. Narita und C. U. Pittman, Jr., *Synthesis* 1976, 489.

6. A. F. Garito und A. J. Heeger, *Acc.Chem.Res.* 7, 232 (1974).
7. J. B. Torrance, *Acc.Chem.Res.* 12, 79 (1979).
8. Die Synthese von 1 (Ausb. 71%, Schmp. 115-116 °C) erfolgte analog H. Gotthardt und C. M. Weissshuhn, *Chem.Ber.* 111, 2021 (1978).
9. 3: UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 238.3 (3.89), 285.5 (4.38), 468 nm (3.56). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 90 MHz): δ = 2.02 (s; CH_3), 3.50-3.90 (m; 4 CH_2).
10. A. Souizi und A. Robert, *Synthesis* 1982, 1059.
11. A. Souizi und A. Robert, *Tetrahedron* 40, 1817 (1984).
12. 6a: IR (KBr): 1669 (C=O), 1592, 1580 cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 90 MHz): δ = 1.67-2.19 (m; 2 CH_2), 2.05 (s; CH_3), 2.45 (s; 2 CH_3), 2.78 (t, J = 8.1 Hz; CH_2), 3.35 (pseudo-q, J = 6.1 Hz; 2 CH_2), 3.61 (t, J = 7.05 Hz; CH_2), 7.38 (s, br.; HN^+).
13. 7a: IR (KBr): 1610, 1600 (C=C), 1557 cm^{-1} (C=O). - UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (3.96), 283.4 (3.96), 386.5 nm (4.30). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 2.40, 2.43 (2 s; 2 CH_3), 2.61 (s; 2 CH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.07 (CH_3), 19.93 (CH_3S), 30.86, 30.98 (2 $\text{CH}_3\text{-CO}$), 123.17 (C=C-CO), 129.88 (C-2), 140.13 (C-3), 177.09 (C-5), 191.83, 192.00 (2 C=O). - MS (70 eV): m/e = 260 (88%, M^+).
14. 8a: IR (KBr): 1618 (C=C), 1570 cm^{-1} (C=O). - UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.20), 277.6 (4.10), 392 nm (4.53). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 2.22 (s; 2 CH_3), 2.65 (s; 4 CH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.33 (2 CH_3), 30.82 (2 $\text{CH}_3\text{-CO}$), 31.02 (2 $\text{CH}_3\text{-CO}$), 123.92 (2 C=C-CO), 128.23 (C-2, C-2'), 146.71 (C-3, C-3'), 176.69 (C-5, C-5'), 192.07 (2 C=O), 192.54 (2 C=O). - MS (70 eV): m/e = 490 (8%, M^+).
15. 9a: IR (KBr): 1611 (C=C), 1564 cm^{-1} (C=O). - UV (Chloroform): λ_{\max} (lg ϵ) = 241 (4.18), 282 (4.16), 387 nm (4.51). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ = 2.46 (s; 2 CH_3), 2.61 (s; 2 CH_3), 2.64 (s; 2 CH_3), 4.26 (s; CH_2). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.68 (2 CH_3), 30.85 (2 $\text{CH}_3\text{-CO}$), 31.00 (2 $\text{CH}_3\text{-CO}$), 43.82 (CH_2), 123.34 (2 C=C-CO), 125.78 (C-2, C-2'), 144.17 (C-3, C-3'), 176.76 (C-5, C-5'), 192.04 (2 C=O), 192.25 (2 C=O). - MS (70 eV): m/e = 504 (15%, M^+).
16. 10: Zers.-P. 181-182 °C. - IR (KBr): 1727, 1712 sh, cm^{-1} (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60 MHz): δ = 1.50 (s; CH_3), 1.56 (s; CH_3).

(Received in Germany 23 October 1984)