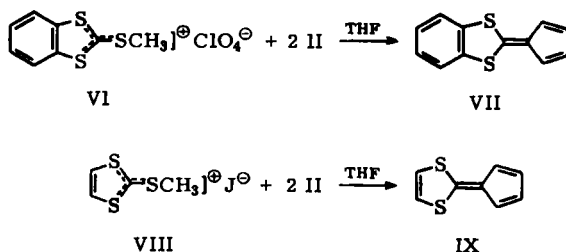
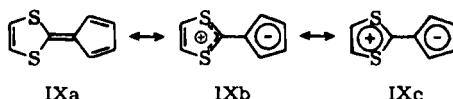




Die Fähigkeit von Tris-alkylmercapto-carboniumsalzen<sup>7)</sup> und 1,3-Dithioliumsalzen<sup>7-11)</sup>, mit methylenaktiven Verbindungen zu Ketenmercaptalen zu reagieren, ließ erwarten, daß auch Cyclopentadien dieser Umsetzung zugänglich sein würde. Durch Einwirkung von VI bzw. VIII auf II in absol. Tetrahydrofuran haben wir die Ketenmercaptale VII und IX tatsächlich in Form gelber bzw. orangefarbener Kristalle erhalten (Ausbeuten 88 und 30%):



VII und IX besitzen, worauf insbesondere LÜTTRINGHAUS und PRINZBACH<sup>9,12)</sup> hingewiesen haben, Interesse als Schwefel-Analoga des Sesquifulvalens. Der aromatische Charakter (zur Definition der Begriffe „quasi-aromatisch“ und „pseudo-aromatisch“ s. l. c.<sup>13)</sup>) von IX und VII wäre daraus abzuleiten, daß die Grenzstruktur IXc für den Grundzustand von IX bestimmend ist oder doch zumindest einen wesentlichen



Anteil stellt. Einen Hinweis darauf könnte man der Tatsache entnehmen (vgl. Tab. 1), daß IX und VII beträchtlich längerwellig absorbieren als V, und IX auch längerwellig als VII, wäre nicht zu bedenken, daß der Zusammenhang zwischen Elektronenspektrum und Mesomerie einer sicheren theoretischen Grundlage entbehrt. Grund- und angeregter Zustand können nämlich nicht durch den gleichen Satz reduzierter Grenzstrukturen — nur mit unterschiedlicher Verteilung ihrer relativen Gewichte — beschrieben werden<sup>14)</sup>. Auf jeden Fall ist zu berücksichtigen, daß IX relativ rasch polymerisiert (im Gegensatz zu IX ist das Polymerisat in Chloroform schwer löslich).

Im Gegensatz zu den *S,S'*-disubstituierten  $\omega,\omega$ -Dimercapto-chinonmethiden<sup>15)</sup> zeigt IX so gut wie keine Solvatochromie (Benzol, Methylenchlorid). Erst weitere

7) R. GOMPPER und E. KUTTER, Angew. Chem. **75**, 919 [1963]; Chem. Ber. **98**, 1365 [1965].

8) R. WIZINGER und D. DÜRR, Helv. chim. Acta **46**, 2167 [1963].

9) A. LÜTTRINGHAUS, E. FUTTERER und H. PRINZBACH, Tetrahedron Letters [London] **1963** (19), 1209.

10) E. CAMPAIGNE und R. D. HAMILTON, J. org. Chemistry **29**, 1711 [1964].

11) R. MAYER und B. GEBHARDT, Chem. Ber. **97**, 1298 [1964].

12) H. PRINZBACH, E. FUTTERER, H. BERGER und A. LÜTTRINGHAUS, Angew. Chem. **77**, 53 [1965]; Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 88 [1965].

13) D. M. G. LLOYD und D. R. MARSHALL, Chem. and Ind. **1964**, 1760.

14) R. GRINTER und E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **45**, 2496 [1962].

15) R. GOMPPER, R. R. SCHMIDT und E. KUTTER, Liebigs Ann. Chem. **684**, 37 [1965].

Untersuchungen können klären, ob daraus auf annähernde Energiegleichheit der unpolaren (IXa) und der polaren (IXb, IXc) Grenzstrukturen<sup>16)</sup> bzw. ob auf eine nur kleine Änderung des Dipolmomentes beim Übergang vom Grundzustand zum angeregten Zustand<sup>17)</sup> geschlossen werden kann.

Tab. 1. Elektronenspektren der 6.6-Dimercapto-fulvene<sup>a)</sup>

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (m $\mu$ )	log $\epsilon$
IV	240	
	320 <sup>b)</sup>	
	353	
V	278	3.62
	343 <sup>b)</sup>	4.16
	355	4.21
	367 <sup>b)</sup>	4.07
VII	268 <sup>b)</sup>	3.72
	319	3.51
	392	4.47
	405	4.47
IX	404	4.37
	418	4.39

<sup>a)</sup> Chloroform als Lösungsmittel

<sup>b)</sup> Schulter

Tab. 2. PMR-Spektren von S,S'-disubstituierten 6.6-Dimercapto-fulvenen (in CDCl<sub>3</sub>)

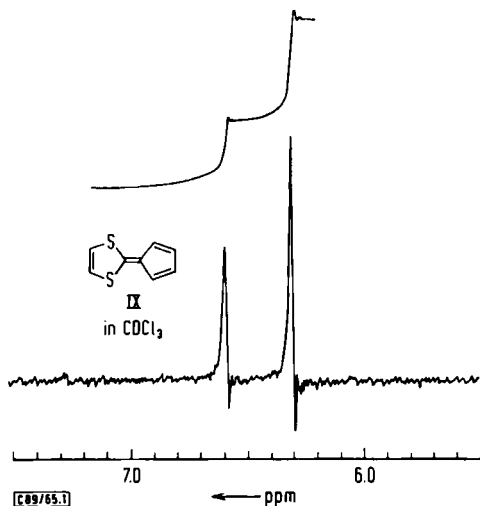
Verbindung	Protonenart	$\delta$ ( $\tau$ )	relat. Fläche	
IV	CH <sub>3</sub>	7.52	6	Singulett
	CH <sub>2</sub> -Ring	3.53	4	Multiplett
V	CH <sub>2</sub>	6.47	4	Singulett
	CH <sub>2</sub> -Ring	3.61	4	Singulett
VII	CH <sub>2</sub> -Ring	3.55	4	Singulett
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2.6	4	Dublett
IX	CH <sub>2</sub> -Ring	3.68	4	Singulett
	CH <sub>2</sub> -Ring	3.4	2	Singulett

PRINZBACH und LÜTTRINGHAUS<sup>12)</sup> haben die chemischen Verschiebungen der Protonensignale in den PMR-Spektren als Maßstab für die cyclische Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems in 1.2- und 1.3-Dithioliumsalzen herangezogen. Aus den PMR-Spektren substituierter Derivate von IX folgerten sie, daß polare Grenzstrukturen für den Grundzustand von 1.4-Dithiafulvalenen nur geringe Bedeutung besitzen.

<sup>16)</sup> TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 548 [1939].

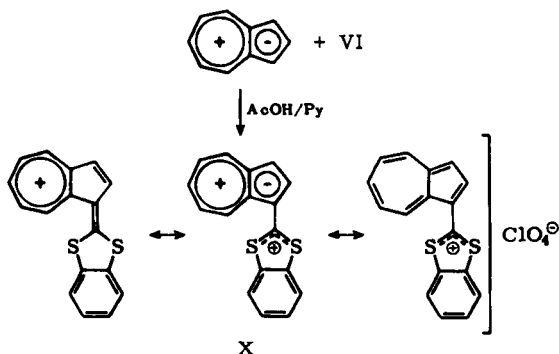
<sup>17)</sup> W. LIPTAY, 2. Internat. Farbensymposium, Schloß Elmau, 21.—24. April 1964.

EVLETH, BERSON und MANNATT<sup>18)</sup> haben dieser Ansicht widersprochen. Die PMR-Spektren der von uns synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengestellt (s. auch die Abbild.).



PMR-Spektrum des 1,4-Dithia-fulvalens IX

Auffallend ist, daß die Protonen der Cyclopentadienringe nicht aufspalten. Dieselbe Erscheinung beobachtet man auch z. B. beim 6,6-Dimethyl-fulven in unpolaren Lösungsmitteln<sup>19)</sup>. Bei anderen heterodisubstituierten Fulvenen findet man dagegen die erwartete Aufspaltung<sup>6)</sup>.



Auch der 5-Ring des Azulens ist einem elektrophilen Angriff durch VI zugänglich. Das Perchlorat X resultiert in 82-proz. Ausbeute. Die stark hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums von X ( $\lambda_{\max}$  (Methanol): 233, 283, 330, 519 m $\mu$ ) im Vergleich zu dem des Azulens ist auf Grund der elektronenanziehenden Eigenschaften des Benzdithioliumringes nach der Plattnerschen Regel<sup>20)</sup> zu erwarten.

<sup>18)</sup> E. M. EVLETH, J. J. A. BERSON und S. L. MANNATT, *Tetrahedron Letters* [London] 1964 (41–42), 3087.

<sup>19)</sup> W. B. SMITH und B. A. SHOULDERS, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 3118 [1964].

<sup>20)</sup> PL. A. PLATTNER, *Helv. chim. Acta* **24**, 283 E [1941].

Das Spektrum von X ist aber auch in der Weise interpretierbar, daß man X als Derivat von VII bzw. IX auffaßt; die Angliederung des positiv geladenen 7-Ringes an den Cyclopentadienring von VII bringt eine kräftige bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Maximums mit sich.

Herrn Prof. Dr. H. BREDERECK danken wir für die Förderung dieser Arbeit aus Institutsmitteln. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die PMR-Spektren wurden mit dem Varian A 60 Kernresonanzspektrometer aufgenommen.

**9-[Bis-benzoylmercapto-methylen]-fluoren (I):** 16.6 g Fluoren in 100 ccm absol. Xylol und 3.9 g Na-Amid wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurde abgekühlt, das Fluorenylnatrium rasch abgesaugt, mit Petroläther gewaschen, in 50 ccm CS<sub>2</sub> eingetragen und diese Mischung 3 Stdn. gerührt. Der nach Abdestillieren des CS<sub>2</sub> erhaltene Rückstand wurde in Natronlauge gelöst, mit Benzoylchlorid versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus n-Butanol umkristallisiert. Schmp. 168–169°.

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (450.6) Ber. C 74.64 H 4.03 S 14.23 Gef. C 74.70 H 4.15 S 13.78

**6.6-Bis-methylmercapto-fulven (IV):** Zu einer Suspension von 9.6 g NaH in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran wurden unter Stickstoff langsam 26.4 g Cyclopentadien getropft. Zur Lösung des Cyclopentadienylnatriums gab man bei –15° während 30 Min. 12 ccm CS<sub>2</sub>, versetzte die gelbe Lösung dann bei –15° mit 56.8 g Methyljodid (ca. 30 Min.) und rührte noch 30 Min. bei Raumtemp. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert (Rotationsverdampfer), der dunkelrote, ölige Rückstand mit absol. Äther versetzt, das ausgefallene NaJ abgesaugt und das äther. Filtrat fraktioniert destilliert. Ausb. 15.3 g (45%, bez. auf CS<sub>2</sub>) eines orangefarbenen Öls vom Sdp.<sub>0.01</sub> 68–69°.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub> (170.3) Ber. S 37.66 Gef. S 37.33

**S,S'-Äthylen-6.6-dimercapto-fulven (V):** Wie vorstehend, jedoch mit 39.4 g Äthylenbromid. Aufarbeitung durch Eingießen in Eiswasser und Absaugen des Produktes. Gelbe Kristalle. Rohausbeute 30.5 g (91%, bez. auf CS<sub>2</sub>). Zur Herstellung eines analysenreinen Produktes wurde an Aluminiumoxyd (Brockmann) chromatographiert (Chloroform). Die am schnellsten wandernde Zone wurde abgetrennt und das Produkt durch Abdunsten des Chloroforms auskristallisiert. Schmp. 92–95° (Block auf 92° vorgeheizt).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (168.3) Ber. C 57.10 H 4.80 Gef. C 57.41 H 4.87

IR-Spektrum: 1528, 1360, 800, 737/cm.

**S,S'-Phenylen-6.6-dimercapto-fulven (VII):** Zu einer 0.02 m Lösung von Cyclopentadienyl-natrium in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran (s. o.) wurden bei Raumtemp. 3.0 g 2-Methylmercapto-1.3-benzdithiolium-perchlorat<sup>21)</sup> (VI) gegeben. Das Reaktionsgemisch färbte sich sofort gelb. Nach 30 Min. wurde in Eiswasser gegossen und abgesaugt: 1.9 g (88%, bez. auf VI). Aus Chloroform gelbe Kristalle; Sintern und langsame Zers. ab 185°.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (216.3) Ber. C 66.63 H 3.76 Gef. C 66.59 H 3.72

IR-Spektrum: 1520, 1357, 801, 730/cm.

**1.4-Dithia-fulvalen (IX):** Wie vorstehend, jedoch mit 2.76 g 2-Methylmercapto-1.3-dithiolium-jodid<sup>11, 21)</sup> (VIII). Nach dem Eingießen in Eiswasser wurde sofort mit Äther extrahiert,

<sup>21)</sup> F. CHALLENGER, E. A. MASON, E. C. HOLDSWORTH und R. EMMOTT, J. chem. Soc. [London] 1953, 292.

die äther. Lösung kurz über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand lieferte aus absol. Cyclohexan orangefarbene Kristalle, Schmp.  $100-102^\circ$ , Ausb. 0.50 g (30%, bez. auf VIII).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}_2$  (166.3) Ber. C 57.79 H 3.63 Gef. C 57.44 H 3.76

IR-Spektrum: 1531, 1490, 1345, 802, 731/cm.

2-[Azulenyl-(1)]-1.3-benzdithiolium-perchlorat (X): Zu 128 mg Azulen in 25 ccm heißem Eisessig gab man unter Stickstoff 1 ccm Pyridin sowie 298 mg VI in 25 ccm Eisessig und erhitzte die dunkelrote Mischung 30 Min. zu schwachem Sieden. Nach Erkalten schieden sich 310 mg (82%) feine, grün schillernde Nadeln ab. Umkristallisation aus Eisessig möglich. Nach Sintern Schmp.  $258-260^\circ$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{S}_2[\text{ClO}_4]$  (378.9) Ber. C 53.89 H 2.93 S 16.93 Gef. C 54.13 H 3.05 S 17.01

[89/65]

---