

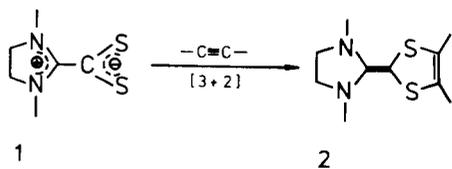
Witold Krasuski und Manfred Regitz*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
D-6750 Kaiserslautern, West Germany
Eingegangen am 3 Oktober 1983

Die Dithiolium-perchlorate **3a** und **b** lassen sich mit Tributylphosphin glatt in die Phosphonium-perchlorate **4a** und **b** umwandeln. Ihre Deprotonierung mit Butyllithium liefert die Methylene phosphorane **7** (nicht isoliert), aus denen man durch sukzessive Umsetzung mit den Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolium-perchloraten **5d** und **e** und Triethylamin die elektronenreichen Olefine **9a-d** erhält. Die Olefinsynthese läßt sich auch auf umgekehrtem Wege, d.h. durch Reaktion der Phosphoniumsalze **6a-c** mit den Dithioliumsalsen **3a** und **b** bei sonst gleichen Bedingungen ausführen. Auf diesem Wege wurden die elektronenreichen Olefine **9e-h** erhalten.

J. Heterocyclic Chem., **21**, 705 (1984).

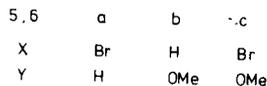
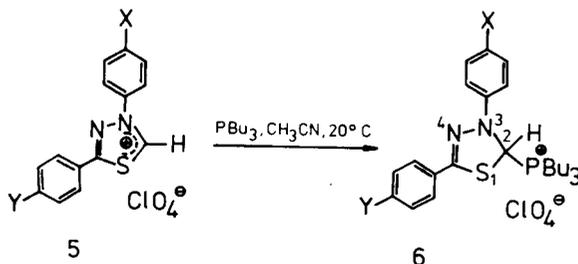
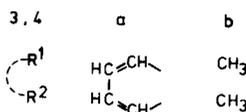
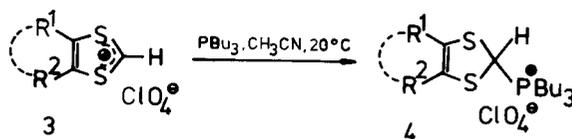
Bis[1,3-diphenylimidazolidin-2-yliden] (Wanzlick-Olefin) stellt den wohl am häufigsten untersuchten Vertreter der elektronenreichen Olefine dar [2]. Seine nucleophile Reaktivität ist sehr stark ausgeprägt und kommt vor allem bei Umsetzungen mit Heterokumulenen zum Ausdruck, bei denen die zentrale C/C-Doppelbindung gespalten wird [3]. Im Gegensatz dazu treten die nukleophilen Eigenschaften der schwefelanalogen Bis[1,3-dithiol-2-ylidene] (Tetrathiafulvene) nur wenig hervor; diese zeichnen sich vor allem durch ihre π -Donorqualität bei der Herstellung organischer charge-transfer Salze mit metallischen Eigenschaften aus [4].



Formel 1

Vergleichsweise gering ist unser Wissen über elektronenreiche Olefine mit verschiedenen heterocyclischen Resten; sie enthalten überwiegend eine 1,3-Dithioleinheit [5,6,7]. Aus den Dipolen **1** sowie Acetylenen als Cycloadditionspartnern haben wir kürzlich elektronenreiche Olefine des Typs **2** synthetisiert [1], in denen die heterocyclischen Grundeinheiten des Wanzlick-Olefins sowie der Tetrathiafulvene (s.oben) miteinander kombiniert wurden. Die vorliegende Arbeit geht Möglichkeiten nach, die bisher unbekanntes 2-(Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolin-2-yliden)-1,3-dithiole (**9**) herzustellen.

Ausgangspunkt unserer Synthese sind die 1,3-Dithiolium-perchlorate **3a** und **b** sowie die Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolium-perchlorate **5a-c**, die mit Tributylphosphin in Acetonitril die Phosphoniumsalze **4a,b** sowie **6a-c** liefern (86-97%) [8]. Für das im Vergleich zu Triphenylphosphin nucleophilere Tributylphosphin haben wir uns deshalb entschieden, weil Heterokationen des Typs **5** nach Literaturangaben nicht mit dem Phenylderivat reagieren [9].

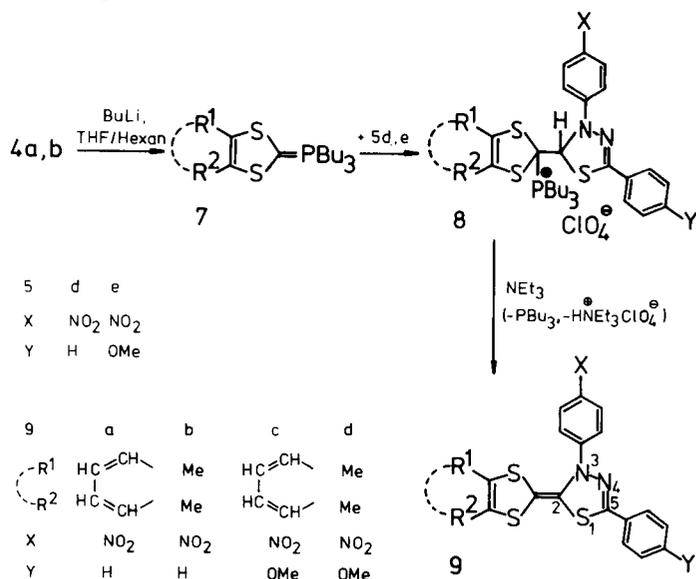


Formel 2

Die Konstitution der Phosphoniumsalze ist durch elementaranalytische sowie $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten abgesichert. So erscheint der 2-ständige Wasserstoff erwartungsgemäß bei recht tiefem Feld, ist aber in **6a-c** durch die aromatischen Wasserstoffe überlagert. Tieffeldverschoben sind auch die Wasserstoffe der unmittelbar an den kationischen Phosphor gebundenen Methylengruppe ($\delta = 1.95\text{-}2.60$ ppm).

Die weitere Umwandlung der Phosphoniumsalze in elektronenreiche Olefine (**4** \rightarrow **9** bzw. **6** \rightarrow **9**) geschieht wie an **4a** und **b** erläutert wird - in einer Eintopfreaktion: Durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in Hexan bei -78° erzeugt man zunächst die Methylene phosphorane **7**, die unmittelbar mit den Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolium-perchlorate

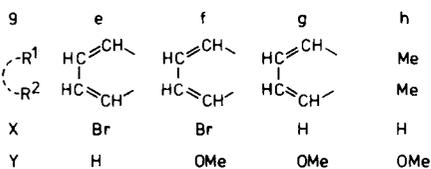
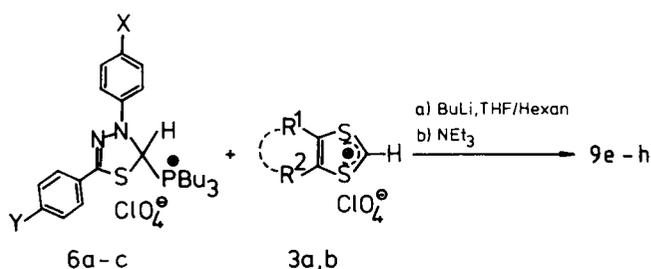
ten **5d** und **e** bei gleicher Temperatur umgesetzt werden; auch auf die Isolierung der hierbei gebildeten Phosphonium perchlorate **8** wurde verzichtet.



Formel 3

Durch Triethylaminzusatz werden letztere unmittelbar in die braunen (**9a,c**) bzw. violetten Olefine (**9b,d**) (62-68%) umgewandelt. Die Abtrennung von mitentstandenen Tributylphosphin und Triethylammonium-perchlorat erfolgt durch Behandeln des Rohproduktes mit Methanol, in dem die Olefine **9** schwer löslich sind [10].

Auf analoge Art werden die Phosphonium-perchlorate **6a-c** mit den 1,3-Dithiolium-perchloraten **3a,b** in die gelben bis roten Olefine **9e-h** (69-81%) umgewandelt. Es sei noch vermerkt, daß weder **3** noch **5** im basischen Reaktionsmilieu in merklichem Ausmaß durch Perchlorsäure-Abspaltung zu entsprechenden symmetrischen Olefinen weiterreagieren.



Formel 4

Farbe, elementare Zusammensetzung und ¹H-NMR-Daten sind in vollem Einklang mit der Konstitution der Olefine **9a-h**. Es sei noch vermerkt, daß die beiden Methylgruppen am Dithiolring von **9b,d** und **h** trotz verschiedener Umgebung die gleiche chemische Verschiebung (δ 1.87 ppm) besitzen. Schnelle Rotation um die die beiden Heteroringe verknüpfende Bindung dürfte hierfür nicht verantwortlich sein. Vielmehr scheint sich die ungleiche Substitution in der zweiten Molekülhälfte nicht mehr auf die Dithiol-CH₃-Gruppen auszuwirken.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die nachstehend aufgezählten Daten wurde folgenderweise erhalten: Schmelzpunkte: Mettler FP 61 (Aufheizgeschwindigkeit 3°/minuten, unkorrigiert; Elementaranalysen: Perkin-Elmer-Analyser 240; ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (Tetramethylsilan als innerer Standard). Alle Lösungsmittel waren wasserfrei und destilliert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Phosphoniumsalze **4a,b** und **6a-c**.

Die Lösung von 10 mmol 1,3-Dithiolium-perchlorat **2a,b** [11] bzw. Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolium-perchlorat **5a-c** [12] und 2.02 g (10 mmol) Tributylphosphin in 30 ml Acetonitril wird nach 2 Stunden bei 30°/12 Torr eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert.

(Benzo-1,3-dithiol-2-yl)-tributylphosphonium-perchlorat (**4a**).

Verbindung **4a** wurde in einer Ausbeute von 97% (4.40 g) als leicht rosa Kristalle vom Schmp. 161° erhalten; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ 0.70-0.95 (m, 9H, CH₃-Butyl), 1.10-1.75 (m, 12H, CH₂-Butyl), 2.10-2.60 (m, 6H, CH₂-Phosphonio), 6.02 (d, 1H, ²J_{P,H} = 1 Hz, CH-Dithiol), 7.00-7.40 (m, 4H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₁₉H₃₂ClO₄PS₂ (455.02): C, 50.15; H, 7.09. Gef.: C, 49.9; H, 7.11.

Tributyl-(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-yl)phosphonium-perchlorat (**4b**).

Verbindung **4b** wurde in einer Ausbeute von 95% (4.10 g), als leicht rosa Kristalle vom Schmp. 120° erhalten; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ 0.80-1.10 (m, 9H, CH₃-Butyl), 1.30-1.75 (m, 12H, CH₂-Butyl), 1.80 (s, 6H, CH₃-Dithiol), 2.15-2.60 (m, 6H, CH₂-Phosphonio), 5.70 (d, 1H, ²J_{P,H} = 3 Hz, CH-Dithiol).

Anal. Ber. für C₁₇H₃₄ClO₄P (433.01): C, 47.15; H, 7.91. Gef.: C, 47.4; H, 8.01.

[3-(4-Bromphenyl)-5-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yl]-tributylphosphonium-perchlorat (**6a**).

Verbindung **6a** wurde in einer Ausbeute von 91% (5.64 g) als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 119° erhalten; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ 0.70-1.05 (m, 9H, CH₃-Butyl), 1.15-1.80 (m, 12H, CH₂-Butyl), 2.10-2.55 (m, CH, CH₂-Phosphonio), 7.30-7.85 (m, 10H, CH-Thiadiazolin/Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₆H₃₇BrClN₂O₄PS (619.99): C, 50.37; H, 6.01; N, 4.52. Gef.: C, 50.2; H, 6.25; N, 4.5.

Tributyl-[5-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yl]phosphonium-perchlorat (**6b**).

Verbindung **6b** wurde in einer Ausbeute von 86% (4.90 g) als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 111° erhalten; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ 0.60-1.05 (m, 9H, CH₃-Butyl), 1.10-1.80 (m, 12H, CH₂-Butyl), 1.95-2.50 (m, 6H, CH₂-Phosphonio), 3.86 (s, 3H, OCH₃), 6.85-7.85 (m, 10 H, CH-Thiadiazolin/Aromaten-H).

Anal. Ber für C₂₇H₄₀ClN₂O₅PS (571.12): C, 56.78; H, 7.06; N, 4.90. Gef.: C, 56.5; H, 7.15; N, 4.8.

[3-(4-Bromphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yl]-tributylphosphonium-perchlorat (**6c**).

Verbindung **6c** wurde in einer Ausbeute von 92% (5.97 g) als farbloses Kristallpulver vom Schmp. 125° erhalten; ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ 0.70-1.05 (m, 9H, CH₃-Butyl), 1.15-1.80 (m, 12H, CH₂-Butyl), 2.05-2.50 (m, 6H, CH₂-Phosphonio), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 6.90-7.85 (m, 9H, CH-Thiadiazolin/Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₇H₃₀BrClN₂O₃PS (650.02): C, 49.89; H, 6.05; N, 4.31. Gef.: C, 50.0; H, 6.13; N, 4.3.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2-(3,5-Diaryl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden)-1,3-dithiole (**9a-h**).

Die Suspension von 3.0 mmol Phosphonium-perchlorat **4a,b** (bzw. **6a-c**) in 50 ml Tetrahydrofuran wird unter Stickstoffatmosphäre bei -78° mit der Lösung von *n*-Butyllithium (3.0 mmol) in Hexan versetzt.

Nach 2 Stunden Rühren bei gleicher Temperatur fügt man 3.0 mmol feingepulvertes Δ^4 -1,3,4-Thiadiazolium-perchlorat **5d,e** (bzw. 1,3-Dithiolium-perchlorat **3a,b**) ([12] bzw. [11]) hinzu und rührt das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden bei -78°. Danach tropft man 0.65 g (6.5 mmol) Triethylamin zu, hält nochmals 2 Stunden bei -78° und läßt dann Raumtemperatur annehmen. Eindampfen bei 30°/12 Torr, Aufnehmen des Rückstandes in Methanol und Umkristallisieren aus Benzol/Heptan liefert die Olefine **9a-h**.

2-[3-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-benzo-1,3-dithiol (**9a**).

Verbindung **9a** wurde in einer Ausbeute von 62% (0.81 g) als braune Kristalle vom Schmp. 207° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 6.80 - 7.70 (m, 13H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₁H₁₃N₃O₂S₃ (435.54): C, 57.91; H, 3.01; N, 9.64. Gef.: C, 57.7; H, 3.01; N, 9.8.

4,5-Dimethyl-2-[3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-1,3-dithiol (**9b**).

Verbindung **9b** wurde in einer Ausbeute von 62% (0.77 g) als violette Kristalle vom Schmp. 161° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 1.87 (s, 6H, CH₃), 6.90-7.65 (m, 9H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₁₉H₁₅N₃O₂S₃ (413.54): C, 55.18; H, 3.66; N, 10.16. Gef.: C, 55.0; H, 3.61; N, 9.9.

2-[5-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-benzo-1,3-dithiol (**9c**).

Verbindung **9c** wurde in einer Ausbeute von 68% (0.95 g) als braune Kristalle vom Schmp. 198° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.80-7.70 (m, 12 H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₂H₁₅N₃O₃S₃ (465.57): C, 56.76; H, 3.25; N, 9.03. Gef.: C, 56.6; H, 3.21; N, 9.0.

2-[5-(4-Methoxyphenyl)-3-(4-nitrophenyl)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-4,5-dimethyl-1,3-dithiol (**9d**).

Verbindung **9d** wurde in einer Ausbeute von 62% (0.83 g) als violette Kristalle vom Schmp. 149° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 1.87 (s, 6H, CH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.90-7.65 (m, 8H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₀H₁₃N₃O₃S₃ (443.57): C, 54.16; H, 3.86; N, 9.47. Gef.: C, 54.0; H, 3.81; N, 9.4.

2-[3-(4-Bromphenyl)-5-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-benzo-1,3-dithiol (**9e**).

Verbindung **9e** wurde in einer Ausbeute von 81% (1.14 g) als orange Kristalle vom Schmp. 139° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 6.90-7.75 (m, 13H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₂H₁₃BrN₂S₃ (469.45): C, 53.73; H, 2.79; N, 5.97. Gef.: C, 53.6; H, 2.75; N, 5.9.

2-[3-(4-Bromphenyl)-5-(4-methoxyphenyl)- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-benzo-1,3-dithiol (**9f**).

Verbindung **9f** wurde in einer Ausbeute von 69% (1.04 g) als gelbe

Kristalle vom Schmp. 176° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.80-7.70 (m, 12H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₂H₁₅BrN₂O₃S₃ (499.47): C, 52.90; H, 3.03; N, 5.61. Gef.: C, 52.7; H, 3.05; N, 5.5.

2-[5-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-benzo-1,3-dithiol (**9g**).

Verbindung **9g** wurde in einer Ausbeute von 71% (0.90 g) als gelbe Kristalle vom Schmp. 148° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 3.78 (s, 3H, OCH₃), 6.75-7.65 (m, 13H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₂H₁₆N₂O₃S₃ (420.57): C, 62.83; H, 3.84; N, 6.66. Gef.: C, 62.7; H, 3.75; N, 6.7.

2-[5-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl- Δ^4 -1,3,4-thiadiazolin-2-yliden]-4,5-dimethyl-1,3-dithiol (**9h**).

Verbindung **9h** wurde in einer Ausbeute von 73% (0.87 g) als rote Kristalle vom Schmp. 105° erhalten; ¹H-NMR (Schwefelkohlenstoff): δ 1.87 (s, 6H, CH₃), 3.71 (s, 3H, OCH₃), 6.70-7.60 (m, 9H, Aromaten-H).

Anal. Ber. für C₂₀H₁₈N₂O₃S₃ (398.57): C, 60.27; H, 4.55; N, 7.03. Gef.: C, 60.0; H, 4.43; N, 7.1.

Wir danken der Alexander von Humboldt-Stiftung/Bonn für ein Stipendium (W.K.) und dem Fonds der Chemischen Industrie/Frankfurt/Main für finanzielle Unterstützung.

REFERENZEN UND FUSSNOTEN

- [1] 7. Mitteilung über elektronenreiche Olefine. 6 Mitteilung: W. Krasuski und M. Regitz, *Ann. Chem.*, 1451 (1982).
- [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] S. Hierzu z. B. Lit [1] sowie die dort zitierte Literatur.
- [4] A. F. Garito und A. J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974) sowie dort zitierte Literatur.
- [5] D. Buza und W. Krasuski, *Rocz. Chem.*, **46**, 2377 (1972); *Chem. Abstr.*, **79**, 18620t (1973).
- [6] D. Buza und W. Krasuski, *Rocz. Chem.*, **49**, 2007 (1975); *Chem. Abstr.*, **85**, 21185j (1976).
- [7] N. C. Gonella und M. P. Cava, *J. Org. Chem.*, **43**, 370 (1978).
- [8] Zur Reaktion donorstabilisierter Heterokationen mit Phosphinen S. K. Ishikawa, K. Akiba und N. Inamoto, *Tetrahedron Letters*, 3695 (1976); sowie B. Costisella und H. Gross, *J. Prakt. Chem.*, **320**, 128 (1978).
- [9] G. Scherowsky und H. Matloubi, *Ann. Chem.*, 98 (1978).
- [10] Bei der Herstellung unsymmetrisch substituierter Tetrathiafulvene unter Zuhilfenahme von Triphenylphosphoniumsalzen dagegen gelingt die Produkttrennung nur durch Säulenchromatographie, s. [7].
- [11] D. Buza und W. Krasuski, *Pol. J. Chem.*, (1983) im Druck.
- [12] Die Perchlorate **5a-c** werden aus den entsprechenden Chloriden (10 mmol in 50 ml Acetonitril) durch Zusatz von 70proz. Perchlorsäure (20 mmol) und Ether erhalten. Die Chloride sind literaturbekannt: G. Scherowsky, *Chem. Ber.*, **107**, 1092 (1974).

English Summary.

The dithiolium perchlorates **3a** and **b** were smoothly converted into the phosphonium perchlorates **4a** and **b** by reaction with tributylphosphine. Their deprotonation with butyllithium generates the methylenephosphoranes **7** (not isolated), from which the electron-rich olefines **9a-d** are obtained by successive treatment with the Δ^4 -1,3,4-thiadiazolium perchlorates **5d** and **e** such as triethylamine. The olefine synthesis can be performed too by the reverse way, that is by the reaction of the phosphonium salts **6a-c** with the dithiolium salts **3a** and **b** under authentic conditions. In this way the electron-rich olefines **9e-h** are obtained.