

Thiete und Bisthiete in der Heterocyclensynthese

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT
IN MAINZ

Norbert Rumpf

geboren in Wiesbaden

Mainz, 2003

Tag der mündlichen Prüfung: *18.12.2003*

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Mai 1995 bis Februar 1999 am Institut für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Anleitung von Prof. Dr. Herbert Meier angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Herbert Meier für die Themenstellung und die großzügige und ausdauernde Förderung und Betreuung dieser Arbeit, sowie für die wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Da zur Anfertigung dieser Arbeit zum größten Teil „freie Software“ zum Einsatz kam, gilt mein Dank allen Entwicklern von „OPEN SOURCE SOFTWARE“, ganz besonders all jenen, die an der Entwicklung von **T_EX**, **L^AT_EX**, **XEmacs**, **GhostScript** . . . und natürlich **(Debian-) GNU Linux** beteiligt sind; ohne ihr großartiges Engagement wären der Arbeitskomfort und die Einsatzmöglichkeiten von Computern noch immer in nicht unerheblicher Weise beschränkt.

Wer glaubt etwas zu sein,
hat aufgehört etwas zu werden.

Sokrates

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xvii
Abkürzungsverzeichnis	xxi
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Synthesen	7
2.1 Allgemeines	7
2.1.1 Thietsynthesen und Thietreaktionen	7
2.1.2 NEWMAN-KWART-Umlagerung	14
2.1.3 Blitz-Vakuum-Pyrolysen	17
2.1.4 DIELS-ALDER- und Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen	22
2.1.5 Konzepte zum Aufbau von Bandstrukturen	27
2.2 Thietsynthesen	36
2.2.1 Synthese von gewinkelten Benzobisthieten	36
2.2.2 Synthese von 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet 26	53
2.2.3 Thiete über die Pyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen	54
2.2.4 Versuch zur Synthese von Thieten über Sulfenylchloride	57
2.3 Synthese von Thietäquivalenten für die gewinkelten Bisthiete	62
2.4 DIELS-ALDER-Cycloaddukte an Thieten	71
2.4.1 Addukte an 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet 26	71
2.4.2 Modellverbindungen für Bandstrukturen	84
2.4.2.1 Versuche zur Darstellung von Bisaddukten an Acetylendicarbonsäureester	84
2.4.2.2 Bisaddukte an Benzobisthieten	87
3 Zusammenfassung und Ausblick	103
4 Experimenteller Teil	111
4.1 Allgemeines	111
4.2 Thietsynthesen	113
4.2.1 Thiete durch Pyrolyse von Hydroxymethylthiolen	113
4.2.1.1 Herstellung der Vorstufen	113
4.2.1.1.1 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylester 2	113

4.2.1.1.2	2,3-Dihydroxyterephthalsäuredimethylester 3	115
4.2.1.1.3	3,6-Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyloxy)- phthalsäuredimethylester 4	116
4.2.1.1.4	2,3-Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyloxy)tere- phthalsäuredimethylester 5	118
4.2.1.1.5	3,6-Bis(N,N-dimethylcarbamoylthio)phthal- säuredimethylester 6	119
4.2.1.1.6	2,3-Bis(N,N-dimethylcarbamoylthio)tere- phthalsäuredimethylester 7	120
4.2.1.1.7	3,6-Dimercaptobenzol-1,2-dimethanol 8	122
4.2.1.1.8	2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol 9	123
4.2.1.2	Synthese von 2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,3- <i>b'</i>]bisthiet 10	124
4.2.1.3	Synthese von 1 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	126
4.2.2	Thiete durch Pyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen	127
4.2.2.1	Herstellung der cyclischen O,S-Acetale	127
4.2.2.1.1	4 <i>H</i> -2,2-Dimethylnaphtho[2,3- <i>d</i>]- [3,1]oxathiin 12	127
4.2.2.1.2	4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -2,2,9,9-Tetramethylbenzo- [2,1- <i>d</i> :3,4- <i>d'</i>]bis[1,3]oxathiin 13	128
4.2.2.2	Pyrolyse der cyclischen O,S-Acetale	129
4.2.2.2.1	2 <i>H</i> -Naphtho[2,3- <i>b</i>]thiet 14	129
4.2.2.2.2	1 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	129
4.2.3	Versuch zur Synthese von Thieten über Sulfenylchloride	130
4.2.3.1	2,5-Bis(ethylthio)-1,4-dimethylbenzol 15	130
4.2.3.2	2,5-Dimercapto-1,4-dimethylbenzol 16	132
4.2.3.3	2,5-Dimethylbenzol-1,4-bis(sulfenylchlorid) 17	133
4.2.3.4	Pyrolyse des Sulfenylchlorids 17	133
4.3	Synthese von cyclischen Carbonaten als Thietäquivalente	135
4.3.1	Synthese von 1 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i>]bis[1,3]oxathiin- 3,8-dion 19	135
4.3.2	Synthese von 4 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>d</i> :6,5- <i>d'</i>]bis[1,3]oxathiin- 2,9-dion 21	137
4.4	Synthese von Thiet-Cycloaddukten nach DIELS-ALDER	141
4.4.1	Synthese von DIELS-ALDER-Addukten von 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet 26	141
4.4.1.1	<i>trans</i> -2 <i>H</i> -3,4-Dihydronaphtho[1,2- <i>b</i>]thiopyran- 2,3-dicarbonsäuredimethylester 27	141
4.4.1.2	<i>cis/trans</i> -2 <i>H</i> -3,4-Dihydronaphtho[1,2- <i>b</i>]thiopyran- 2,3-dicarbonsäurediethylester 28	142
4.4.1.3	3-(4-Chlorphenyl)-2,3-dihydro-2-(4-methylphenyl)- 2 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>e</i>][1,3]thiazin 29	143
4.4.1.4	2 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>d</i>][1,3]oxathiin-2,2-dicarbon- säurediethylester 30	144

4.4.1.5	3,4-Dihydro-3-(2-propyl)-2 <i>H</i> -naphtho[2,1- <i>e</i>]-[1,3]thiazin-2-(2-propyl)imin 31	145
4.4.1.6	10,11-Dibrom-8,13-epoxy-9,12-dihexyl-7 <i>a</i> ,8,13,13 <i>a</i> -tetrahydro-7 <i>H</i> -dibenzo[<i>b,h</i>]thioxanthen 32	146
4.4.1.7	8,13-Epoxy-10,11-bis(hexyloxy)-7 <i>a</i> ,8,13,13 <i>a</i> -tetrahydro-7 <i>H</i> -dibenzo[<i>b,h</i>]thioxanthen 33	148
4.4.1.8	Dehydratisierungsprodukte der Naphthalinepoxid-Addukte	149
4.4.1.8.1	10,11-Dibrom-9,12-dihexyl-7 <i>H</i> -dibenzo[<i>b,h</i>]thioxanthen 34	149
4.4.1.8.2	10,11-Bis(hexyloxy)-7 <i>H</i> -dibenzo[<i>b,h</i>]thioxanthen 35	150
4.4.2	Modellverbindungen für Bandstrukturen	152
4.4.2.1	Versuche zur Darstellung von 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet-Bisaddukten an Acetylendicarbonsäureester	152
4.4.2.1.1	Addition von 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1 bei Normaldruck	152
4.4.2.1.2	Addition von 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1 bei Hochdruck	153
4.4.2.2	Synthese von DIELS-ALDER-Addukten von 2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bisthiet 18	154
4.4.2.2.1	2,3,11,12-Tetrabrom-5,18:9:14-diepoxy-1,4,10,13-tetrahexyl-5,5 <i>a</i> ,8 <i>a</i> ,9,14,14 <i>a</i> ,17 <i>a</i> ,18-octahydro-6,15-dithia-8 <i>H</i> ,17 <i>H</i> -heptacen 38	154
4.4.2.2.2	5,18:9,14-Diepoxy-2,3,11,12-tetrakis(hexyloxy)-5,5 <i>a</i> ,8 <i>a</i> ,9,14,14 <i>a</i> ,17 <i>a</i> ,18-octahydro-6,15-dithia-8 <i>H</i> ,17 <i>H</i> -heptacen 39	156
4.4.2.2.3	1,3,3 <i>a</i> ,6 <i>a</i> ,7,9,9 <i>a</i> ,12 <i>a</i> -Octahydro-2,8-diphenyl-2 <i>H</i> ,6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> ,12 <i>H</i> -benzo[1,2- <i>f</i> :4,5- <i>f'</i>]bis-(thiopyrano[2,3- <i>c</i>]pyrrol)-1,3,7,9-tetraon 41	158
4.4.2.3	Synthese von DIELS-ALDER-Addukten von 2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,3- <i>b'</i>]bisthiet 10	159
4.4.2.3.1	1 <i>H</i> ,10 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>d</i> :5,6- <i>d'</i>]bis[1,3]oxathiin-3,3,8,8-tetracarbonsäuretetraethylester 42	159
4.4.2.3.2	2,3,9,10-Tetrahydro-1 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -benzo[1,2- <i>b</i> :4,3- <i>b'</i>]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester 44	160
4.4.2.3.3	1 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -Thieto[3,2- <i>f</i>]thiochromen-6,7-dicarbonsäuredimethylester 46	161
4.4.2.3.4	2,3,12,13-Tetrakis(hexyloxy)-5,5 <i>a</i> ,9 <i>a</i> ,10,15,15 <i>a</i> ,16,17,17 <i>a</i> ,18-decahydro-5,18:10,15-diepoxy-6,9-dithiaheptaphen 47	162

4.4.2.3.5	2,3,12,13-Tetrabromo-1,4,11,14-tetrahexyl- 5,5a,9a,10,15,15a,16,17,17a,18-decahydro- 5,18:10,15-diepoxy-6,9-dithiaheptaphen 48 . . .	164
4.4.2.4	Synthese von DIELS-ALDER-Addukten von 1 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	165
4.4.2.4.1	3,4,8,9-Tetrahydro-2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]- bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäure- tetraethylester 49	165
4.4.2.4.2	3,4,8,9-Tetrahydro-2 <i>H</i> ,7 <i>H</i> -benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]- bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäure- tetramethylester 50	166
Literaturverzeichnis		167
Übersicht der Strukturformeln		175

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aliphatisch substituierte und alicyclisch anellierte Thiete	1
1.2	Thermische Valenzisomerisierung von 2 <i>H</i> -Thiet	1
1.3	Substituierte arenoanellierte Thiete	2
1.4	Aromatisch anellierte Cyclobutene	2
1.5	DIELS-ALDER-Reaktion an Naphtho[2,3]cyclobuten	3
1.6	Valenzisomerisierung aromatisch anellierter Thiete	3
1.7	Erstsynthese des 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	4
1.8	Darstellung aromatisch anellierter Thiete	5
2.1	Synthesewege für 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	8
2.2	Verschiedene Naphthothiete und Benzobisthiete	9
2.3	Alternative Syntheseroute für 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet 26	9
2.4	Benzothiete durch Arinaddition an Thioketone	10
2.5	Photochemische und thermische Valenzisomerisierung des 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	11
2.6	[8 π + 2 π]Addukte von 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	12
2.7	Heterocyclen aus 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	12
2.8	Cyclodimere und Cyclooligomere der Benzo- und Naphthothiete	13
2.9	Spaltung des dimeren Benzothiets 1 ' zum 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1	14
2.10	Die NEWMAN-KWART-Umlagerung	15
2.11	Übergangszustand der NEWMAN-KWART-Umlagerung	16
2.12	Universelle Blitz-Vakuum-Pyrolyse-Apparatur mit interner Heizung	20
2.13	Einfache Apparatur für die Durchführung von Blitz-Vakuum-Pyrolysen	21
2.14	[4 π + 2 π] Cycloaddition von Butadien mit Ethen zu Cyclohexen	22
2.15	Typen von DIELS-ALDER-Reaktionen nach dem Grenzorbitalmodell	23
2.16	Orbitalwechselwirkungen	24
2.17	Grenzorbitalschema von <i>o</i> -Thiochinonmethid 1 ' und Dienophilen	26
2.18	Schematisierte Bandstruktur mit cyclischen Untereinheiten	27
2.19	Idealisiertes Leiterpolymer aus 1,2-Polybutadien	27
2.20	Polykondensation tetrafunktioneller Monomere	29
2.21	Synthese von BBL	30
2.22	Leiterstrukturen durch polymeranaloge Cyclisierungsreaktionen	30
2.23	Polypyridinopyridin aus Polyacrylnitril	31

2.24	Monomertypen für die Poly-DIELS-ALDER-Reaktion	32
2.25	Ein vollständig ungesättigtes Leiterpolymer	33
2.26	Bisthiet-Bandstrukturen	34
2.27	[12]Cyclacen	36
2.28	asymmetrisches gewinkeltes Benzobisthiet	38
2.29	Synthese von 2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,3- <i>b'</i>]bisthiet 10	39
2.30	Synthese von 1 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	41
2.31	IR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (4 \rightarrow 6)	43
2.32	IR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (5 \rightarrow 7)	44
2.33	NMR-Spektroskopie zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (4 \rightarrow 6)	47
2.34	NMR-Spektroskopie zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (5 \rightarrow 7)	48
2.35	Hetero-NOE-Spektroskopie des Benzobisthiets 10	49
2.36	Hetero-NOE-Spektroskopie des Benzobisthiets 11	50
2.37	MNDO geometrieoptimierte Struktur von 2 <i>H</i> ,3 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,3- <i>b'</i>]bisthiet 10	51
2.38	MNDO geometrieoptimierte Struktur von 1 <i>H</i> ,4 <i>H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	52
2.39	Synthese des 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiets 26	53
2.40	Thietsynthesen über cyclische O, <i>S</i> -Acetale	55
2.41	Versuch zur Synthese von 2 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -Benzo[1,2- <i>b</i> :4,5- <i>b'</i>]bisthiet 18 über das Bissulfenylchlorid 17	58
2.42	Kurzwegpyrolyse von 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol	60
2.43	Thermischer Zerfall cyclischer Carbonate zu Thiochinonmethiden	62
2.44	„Triphosgen“ als Phosgen-Ersatz	65
2.45	Cyclisches Biscarbonat 19 aus 3,6-Dimercaptobenzol-1,2-dimethanol 8	67
2.46	Cyclisches Biscarbonat 21 aus 2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol 9	68
2.47	Chemische Verschiebung der Methylengruppe im Oxathiinon-Ring	70
2.48	1 <i>H</i> -Naphtho[2,1- <i>b</i>]thiet	71
2.49	Dienophile für DIELS-ALDER-Reaktionen	72
2.50	Reaktionsprofile für die Naphthothiet-Valenzisomerisierungen	73
2.51	Darstellung von Naphthalin-1,4-epoxiden	75
2.52	Allgemeines Reaktionsschema für Naphthothietaddukte	76
2.53	Fumar- und Maleinester-Addukte an 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet	77
2.54	Heterodienophil-Addukte an Naphthothiet 26	78
2.55	Naphthalinepoxid- <i>exo</i> -Addukte des 2 <i>H</i> -Naphtho[1,2- <i>b</i>]thiet 26	80
2.56	<i>endo</i> - oder <i>exo</i> -Addition an Naphthalinepoxide	81
2.57	Winkel zwischen den Brückenkopfprotonen von <i>endo/exo</i> -Addukten	81
2.58	retro-DIELS-ALDER-Reaktion im EI-Massenspektrum	82
2.59	Dibenzo[<i>b,h</i>]thioxanthen-Derivate durch Dehydratisierung	83
2.60	Niederdruck- bzw. Hochdruck-Reaktion von 2 <i>H</i> -Benzo[<i>b</i>]thiet 1 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester	86
2.61	Addition von Benzo[<i>b</i>]thiet an aromatische „ <i>para</i> -Epoxide“	88
2.62	<i>syn</i> - und <i>anti</i> -Isomer des Addukts 38	90

2.63	$^1\text{H-NMR}$ -Spektren der <i>syn</i> - und <i>anti</i> -Diastereomere von Verbindung 38	91
2.64	Bis- (39) und Monoaddukt (40) von „Naphthalinepoxid“ an Bisthiet 18	93
2.65	Cycloaddukt von N-Phenylmaleinimid an lineares Benzobisthiet 18	94
2.66	Addukte von Mesoxalsäurediethylester an Benzobisthiet 10	95
2.67	Addukte von Fumarsäuresäuredimethylester an Benzobisthiet 10	96
2.68	Acetylendicarbonsäuredimethylester-Monoaddukt 46 an Bisthiet 10	96
2.69	„Naphthalinepoxid“-Addukt 47 an Benzobisthiet 10	97
2.70	„Naphthalinepoxid“-Addukt 48 an Benzobisthiet 10	98
2.71	Cycloaddukte an <i>1H,4H</i> -Benzo[2,1- <i>b</i> :3,4- <i>b'</i>]bisthiet 11	99
2.72	Reaktionsfolge für Cycloadditionen an Benzobisthiet 18	101
2.73	Thiochinonmethidbildung bei gewinkelten Benzobisthieten	102
3.1	Anellierungsmöglichkeiten für Naphthothiete und Benzobisthiete	103
3.2	Syntheschemata für die gewinkelten Benzobisthiete 10 und 11	104
3.3	Darstellung von Arenothieten	105
3.4	Cycloadditionsreaktionen an unterschiedliche Arenothiete	106
3.5	Pyrolyse cyclischer O,S-Acetale zu Arenothieten	108
3.6	Möglicher sukzessiver Aufbau von Bändern	109

Abkürzungsverzeichnis

C_q	quartäres Kohlenstoffatom
C_{q ar}	quartäres aromatisches Kohlenstoffatom
CH_{ar}	aromatisches protonentragendes Kohlenstoffatom
δ	chemische Verschiebung in ppm bezogen auf Tetramethylsilan
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie bzw. Dünnschichtchromatogramm
dd	Dublett von Dubletts
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
4-DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMTCC	N,N-Dimethylthiocarbamoylchlorid
DPE	Diphenylether
d. Th.	der Theorie
EE	„Essigester“, Essigsäureethylester bzw. Ethylacetat
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektroskopie
Et	Ethyl
F.	Fusionspunkt, Schmelzpunkt
FD-MS	Feld-Desorptions-Massenspektroskopie
FVP	Flash Vacuum Pyrolysis, Blitz-Vakuum-Pyrolyse
h	Stunde(n)
H_{ar}	aromatisches Proton
INDOR	internuclear double resonance
IR	Infrarot(-Spektroskopie)
Kp.	Kochpunkt, Siedepunkt
Lit.	Literatur(stelle)
m	Multipllett
min	Minute(n)
Me	Methyl
MNDO	modified neglect of differential overlap
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect (Kern-Overhauser-Effekt)
PE	Petrolether mit einem Siedebereich von 40–70 °C
Ph	Phenyl
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SFD	single frequency decoupling (selektive Entkopplung)
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran

1 Einleitung und Problemstellung

Der Vierringheterocyclus Thiet¹ ist ein Thia-Homologes des Cyclobutens (2*H*-Thia-cyclobuten); der unsubstituierte Grundkörper des Thiets konnte erstmals durch D. C. DITTMER ET AL. [16,18] synthetisiert werden. Zuvor war schon die Synthese ei-

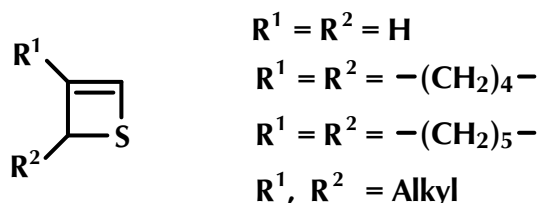


Abbildung 1.1: Verschiedene z. T. aliphatisch substituierte bzw. alicyclisch anellierte Thiete von D. C. DITTMER und Mitarbeitern [16–18]

niger aliphatisch bzw. alicyclisch substituierter Thiete, ebenfalls durch D. C. DITTMER und seine Mitarbeiter [17,18], gelungen (Abbildung 1.1). Sämtliche dieser Thiete zeichnen sich durch eine nur sehr geringe (thermische) Stabilität aus und zersetzen sich

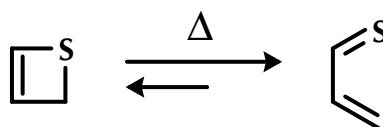


Abbildung 1.2: Thermische Valenzisomerisierung von 2*H*-Thiet zum Thioacrolein

innerhalb kurzer Zeit, so gilt z. B. für das bei Raumtemperatur instabile unsubstituierte 2*H*-Thiet: $t_{1/2} \approx 1 \text{ h}$ [16,18]. Initialschritt dieser Zersetzungen ist in der Regel die

¹Einen guten Überblick zur Chemie der Thiete bietet auch der Übersichtsartikel von H. MEIER und N. HANOLD in „HOUBEN-WEYL“ [57, S. 1568 ff].

mit niedriger Aktivierungsenergie als electrocyclische Ringöffnung stattfindende thermische Valenzisomerisierung (Abbildung 1.2) zum hochreaktiven unbeständigen Thioacrolein bzw. seinen substituierten Derivaten, welche mit den entsprechenden Thiäten im Gleichgewicht stehen. Die labilen Thioacroleine „verschwinden“ dann durch Polymerisation oder andere Folgereaktionen aus dem Gleichgewicht.

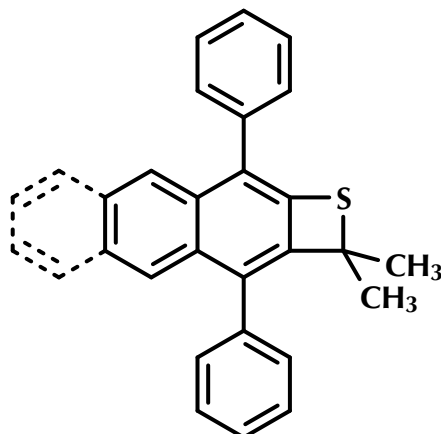


Abbildung 1.3: Durch zusätzliche Substituenten stabilisierte Naphtho- und Anthracenothiethete von L. A. PAQUETTE [74]

Etwa zur gleichen Zeit ist es L. A. PAQUETTE [74] gelungen die ersten aromatisch anellierten Thiethete (Naphtho- und Anthracenothiethete) darzustellen, bei denen durch Inkorporation der Doppelbindung in das aromatische System, sowie durch sterische Abschirmung des Vierrings eine erhebliche Stabilisierung des Thiethetensystems erreicht wurde (Abbildung 1.3).

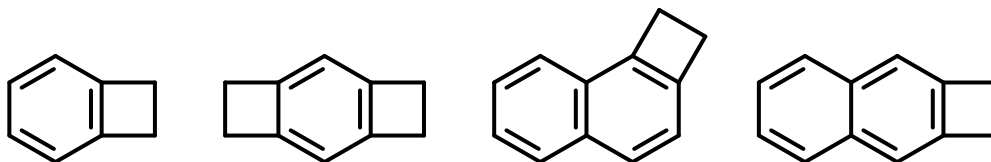


Abbildung 1.4: Einige der von M. P. CAVA ET AL. [10–12] synthetisierten aromatisch anellierten Cyclobutene

Die arenoanellierten Thiethete kann man in Analogie zum Thiethete auch wieder als Schwefel-Analoga der entsprechenden aromatisch anellierten Cyclobutene betrachten, wie sie

von M. P. CAVA ET AL. [10–12] mit Benzo- und Naphtho-Anellierung hergestellt wurden (Abbildung 1.4). Die Arenothiete wie auch die Arenocyclobutene weisen eine erheblich höhere Stabilität auf als die entsprechenden nicht-anellierten Systeme, die thermisch sehr labil sind und sich innerhalb kurzer Zeit zersetzen.

Sowohl die arylanellierten Cyclobutene als auch die Arenothiete unterliegen beide ebenfalls — wie auch schon das 2*H*-Thiet — einer thermisch induzierten Valenzisomerisierung und bilden dabei *ortho*-(thio)chinonmethide Systeme, die als Diene mit geeigneten Dienophilen nach DIELS-ALDER reagieren können (siehe Abbildungen 1.5 und 1.6). Bei den arenoanellierten Thieten, z. B. dem 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1**, lässt sich

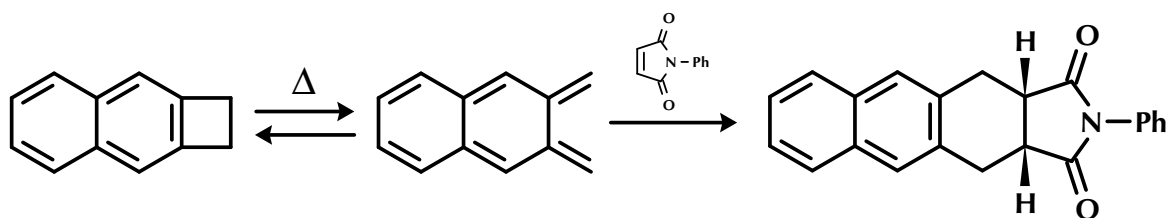


Abbildung 1.5: DIELS-ALDER-Reaktion von Naphtho[2,3]cyclobuten mit N-Phenylmaleinimid [11]

diese Reaktion sehr vielseitig für die Synthese neuer Thioheterocyclen einsetzen [60] (siehe auch die Abbildungen 2.6 und 2.7, S. 12), aber auch die Arenocyclobutene sind als DIELS-ALDER-Edukte durchaus von einigem synthetischen Interesse [72].

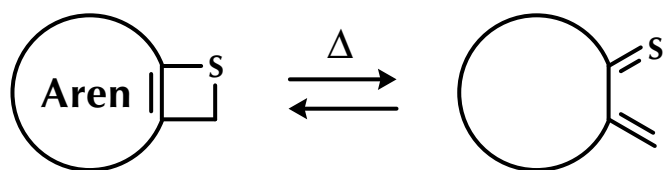


Abbildung 1.6: Allgemeiner Fall der Bildung des thiochinonmethiden Diensystems aus aromatisch anellierten Thieten durch thermische Valenzisomerisierung

Die Isomerisierungstemperatur für die in Abbildung 1.6 in allgemeiner Form gezeigte Valenzisomerisierung liegt bei den bisher bekannten Arenothieten — bis auf eine Ausnahme: 2*H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet **18** — im Temperaturbereich von ≥ 90 –110 °C.

Das vorgenannte 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1**, als der einfachste Vertreter der arenoanellierten Thiete, wurde erstmals durch E. VOIGT und H. MEIER [41, 98, 99] in einer

Synthese dargestellt, bei der ausgehend von einer cyclischen Diazocarbonylverbindung durch eine photochemisch initiierte Stickstoffabspaltung ein cyclisches Ketocarben entsteht, welches durch eine WOLFF-Umlagerung unter Ringverengung in ein Keten umgewandelt wird. Dieses wird durch Methanol-Addition zum „Thietcarbonsäureester“, der dann durch einen Esterabbau in die Stammverbindung überführt wird (siehe Abbildung 1.7).

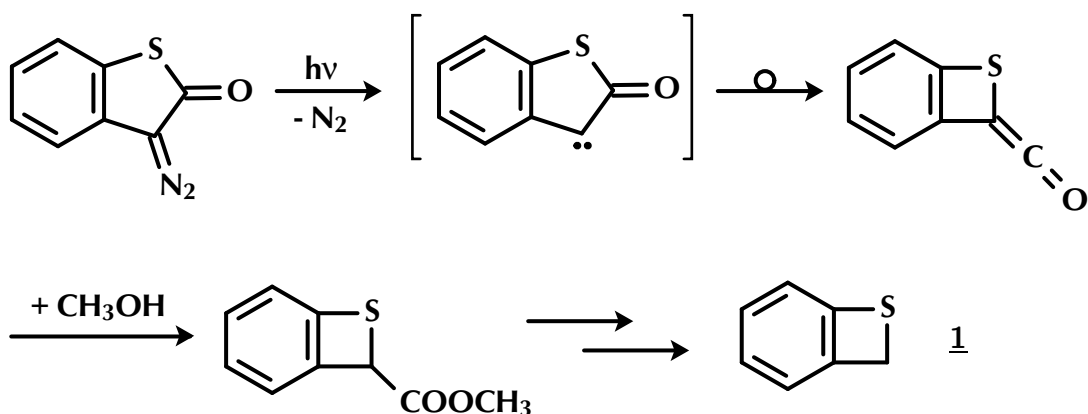


Abbildung 1.7: Erstsynthese des 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 durch E. VOIGT und H. MEIER [41, 98, 99]

Einige weitere Synthesen für das 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 (siehe Abbildung 2.1, S. 8 und die dort zitierte Literatur) vereinfachten den präparativen Zugang und legten damit die Grundlagen für die Chemie mit aromatisch anellierten Thieten.

Zuerst wurde sehr umfassend die Reaktivität des 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 gegenüber den verschiedenen potentiellen Reaktionspartnern „ausgelotet“ [60, und darin zitierte Literatur], dabei wurde das große präparative Potential des 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 zur Synthese neuer Thioheterocyclen erkannt; so sind neben der Synthese von 6-Ring-Heterocyclen auch die Synthesen von 5,7,8,10-Ringen und Makrocyclen möglich (siehe Abbildungen 2.6 und 2.7, S. 12). Später gelang dann durch die Arbeiten von A. MAYER [51, 52, 54, 58] auch die Synthese von einigen weiteren aromatisch anellierten Thieten, z. B. die verschiedenen Naphthothiete und ein lineares Benzobisthiet 18 (siehe Abbildung 2.2, S. 9).

Bei der DIELS-ALDER-Reaktion von Arenothieten mit *Z*-Olefinen kommt es häufig zu einem unterschiedlich starken Konfigurationsverlust des Olefins, d. h. es ist sowohl die Bildung von *cis*- als auch von *trans*-Addukten zu beobachten. Dieser stereoun-

spezifische Ablauf der DIELS-ALDER-Addition ist auf einen nichtkonzertierten Reaktionsverlauf zurückzuführen, bei dem der Additionsschritt in zwei Stufen erfolgt, so daß intermediär ein diradikalischer Übergangszustand auftritt, der durch Rotation invertieren kann [56]. Dieser „Effekt“ konnte auch in dieser Arbeit beobachtet werden (siehe Abschnitt 2.4.1, S. 76).

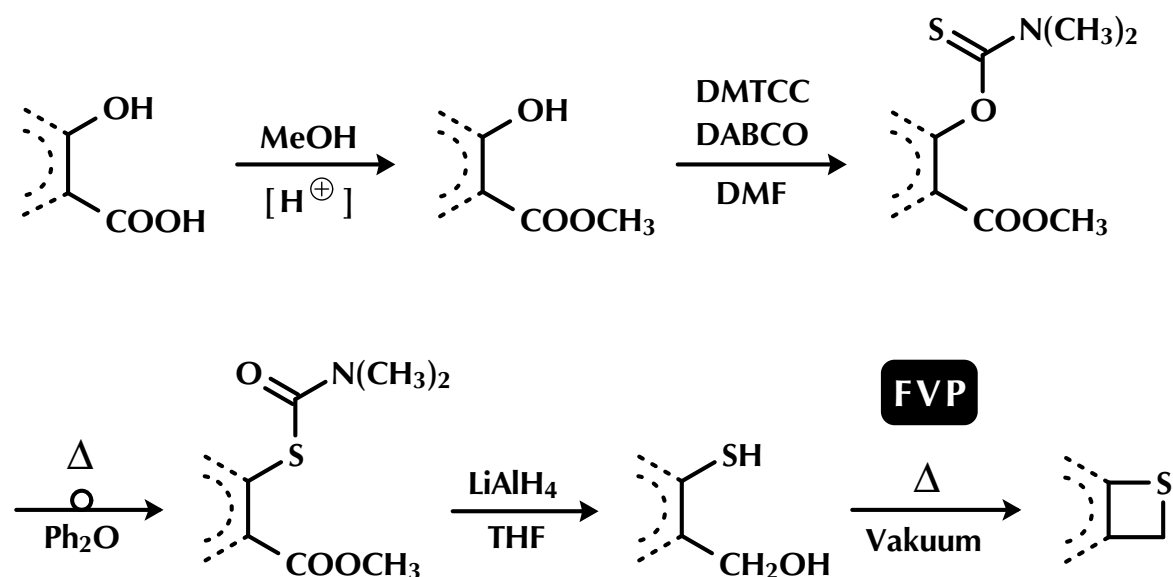


Abbildung 1.8: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von aromatisch anellierten Thieten

Auf dem großen Potential der Arenothiete als Edukte in der Heterocyclensynthese beruht in dieser Arbeit das Hauptinteresse an dieser Substanzklasse, daher wurden die Synthesen einiger aromatisch anellierter Thiete und Bisthiete, sowie die an ihren thermisch generierten valenzisomeren Thiochinonmethid-Systemen stattfindenden Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen untersucht. Dabei erfolgte die Darstellung der Thiete überwiegend, wie auch schon die meisten bisherigen erfolgreichen Thietsynthesen in unserer Gruppe (verschiedene Benzo- und Naphthothiete), mittels der in Abbildung 1.8 in allgemeiner Form gezeigten Synthesesequenz.

Zielsetzung dieser Arbeit:

- **Darstellung von Benzobisthieten mit gewinkeltm Anellierungsmuster**, die aufgrund der gewinkelten Struktur eine Erniedrigung der intermolekularen Wechselwirkungen (Packung) bei (größeren) Cycloadditionsprodukten bewirken sollten und damit wiederum zu einer Löslichkeitserhöhung bei diesen Produkten führen sollten. Speziell bei den für potentielle Anwendungen interessanten Oligo- und Poly-DIELS-ALDER-Addukten würde sich eine Verbesserung der Löslichkeit auf zweierlei Weise positiv auswirken:
 - Erhöhung des Oligo- bzw. Polymerisationsgrades, da das Kettenwachstum nicht mehr so früh durch Unlöslichkeit und Ausfallen der Produkte abgebrochen würde.
 - Erleichterung bzw. Verbesserung der Charakterisierbarkeit der erhaltenen Oligo- bzw. Poly-DIELS-ALDER-Addukte.
- Suche nach einem **alternativen Zugang für Thiete/Bisthiete, der höhere Ausbeuten liefert und die Durchführung auch großer Reaktionsansätze ermöglicht**; erwünscht ist hierfür folgendes:
 - höhere Flüchtigkeit potentieller Pyrolyseprodukte
 - Verringerung von Zersetzungsreaktionen der Pyrolyseprodukte, d. h. Vermeidung bzw. Umgehung von Edukten die z. B. zu Selbstkondensationsreaktionen neigen, wie sie häufig bei den „*ortho*-Hydroxymethylarylthiolen“ zu beobachten sind
 - eine ausführlichere Diskussion zum Problem der Eduktverluste durch Kondensationsreaktionen erfolgt auf S. 22
 - eventuell Umgehung der Pyrolyse durch geeignete Thietvorläufer, die es gestatten, die reaktive Spezies „in situ“ zu generieren
 - Erzeugung des thiochinonmethiden Systems durch Lösungsthermolyse
- **Herstellung neuer Thioheterocyclen** ausgehend von Naphthothieten und Benzobisthieten.
- **Darstellung von Modellverbindungen** mit den gewinkelten Bisthieten und dem linearen Bisthiet zum Nachweis ihrer prinzipiellen präparativen Eignung für die Durchführung von Poly-DIELS-ALDER-Reaktionen.

2 Synthesen

2.1 Allgemeines

2.1.1 Thietsynthesen und Thietreaktionen

Für die Darstellung arenokondensierter Thiete gibt es mehrere synthetische Zugänge, von denen die meisten bisher jedoch nur zur Darstellung von *2H*-Benzo[*b*]thiet **1** verwendet wurden und nicht auf ihre allgemeine Tauglichkeit zur Synthese höher arenokondensierter Thiete überprüft wurden. In Abbildung 2.1 werden verschiedene Synthesewege zur Darstellung von *2H*-Benzo[*b*]thiet **1** gezeigt, eine Gemeinsamkeit der meisten dieser Synthesen ist eine **Flash-Vakuum-Pyrolyse** (FVP) als finaler Reaktionsschritt; man kann aber z. B. auch auf photochemischem Weg über mehrere Zwischenstufen zum *2H*-Benzo[*b*]thiet **1** gelangen, wie in der Erstsynthese von E. VOIGT und H. MEIER [41, 98, 99], oder über eine FAVORSKY-Umlagerung zu einer chlorierten *2H*-Benzo[*b*]thiet-2-carbonsäure [76]. Die einzelnen Methoden unterscheiden sich zum Teil recht deutlich im präparativen Aufwand, wie er z. B. für die Synthesen der Pyrolysevorstufen erbracht werden muß, aber auch in ihrer generellen Eignung zur Synthese weiterer arenokondensierter Thiete außer dem *2H*-Benzo[*b*]thiet **1**. Unter diesem Gesichtspunkt hat sich speziell das von Y. MAO und V. BOEKELHEIDE [50] eingeführte Verfahren der Pyrolyse von 2-Mercaptobenzylalkohol als sehr geeignet erwiesen und konnte auf alle in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Thiete übertragen werden. Besonders im Fall des *2H*-Benzo[*b*]thiet **1** waren nach diesem Verfahren hohe Ausbeuten und Umsätze zu erreichen. In einer geeigneten Apparatur ist es möglich bis zu 50 g Produkt **1** pro Stunde zu erhalten [60], allerdings stellt dies eine Ausnahme dar, die sich nicht ohne weiteres auf andere Synthesen übertragen läßt. Aufgrund der Funktionsweise der Flash-Vakuum-Pyrolyse (siehe Abschnitt **2.1.3**, S. 17) sind die möglichen Durchsätze im allgemeinen sehr klein, so daß eine synthetische Alternative für die FVP erstrebenswert erscheint. Unter diesem Gesichtspunkt ist das von H. MEIER und A. MAYER beschriebene cyclische Thiocarbonat [59] (siehe Abbildung 2.1) sehr inter-

essant, da es ein Syntheseäquivalent für das 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 darstellt und sowohl blitzpyrolytisch zum Thiet 1 umgesetzt werden kann, als auch durch Erwärmen in Lösung unter CO₂-Abspaltung zum o-Thiobenzochinonmethid 1' zersetzt wird, das mit Dienophilen weiterreagiert.

Andere Verfahren dagegen sind aus analytischen Fragestellungen heraus entwickelt worden, z. B. das von H. BOCK und P. RITTMAYER [8], bei dem es in erster Linie um photoelektronenspektroskopische Untersuchungen ging.

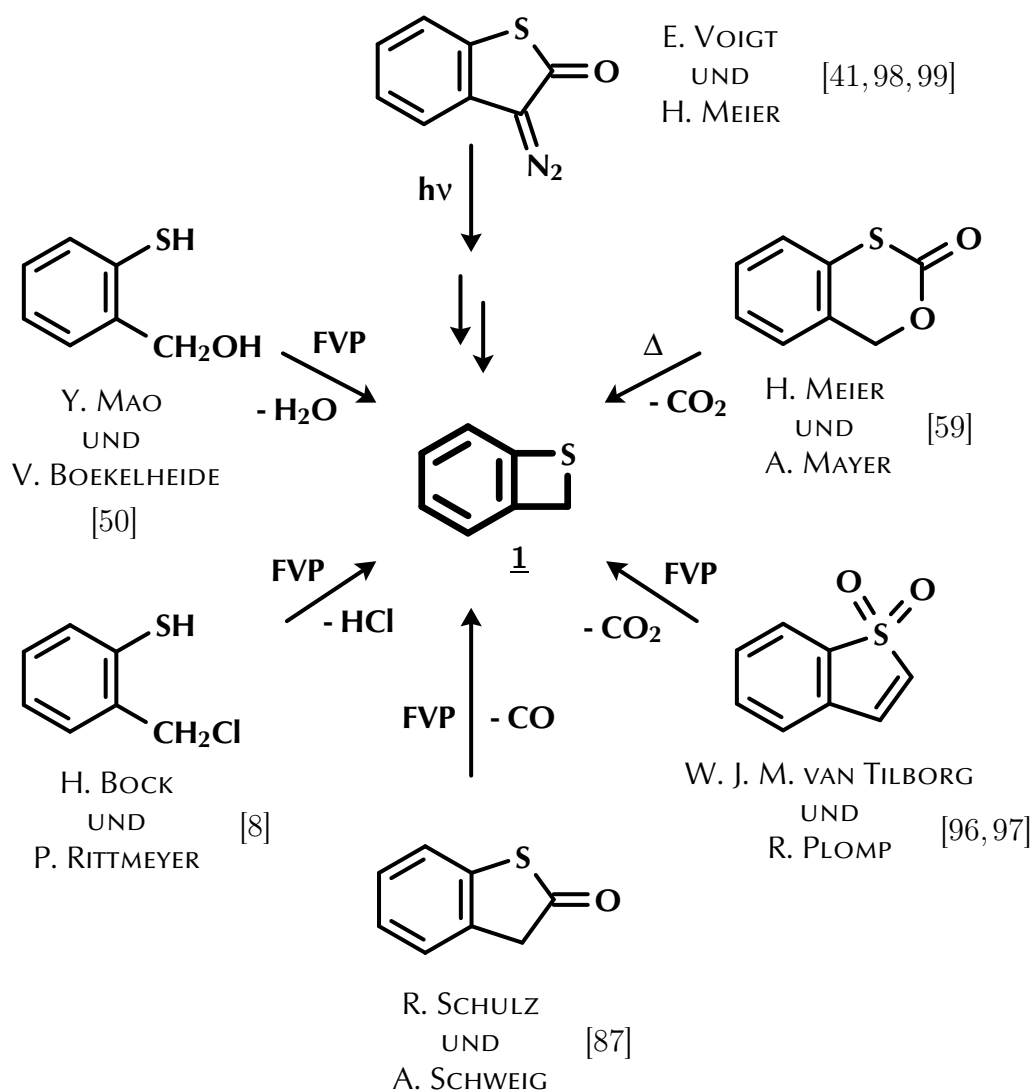


Abbildung 2.1: Synthesewege [8, 41, 50, 59, 87, 96–99] für 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1, die von verschiedenen Edukten ausgehen

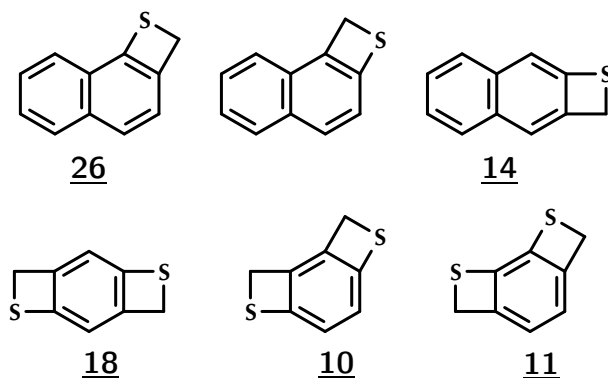
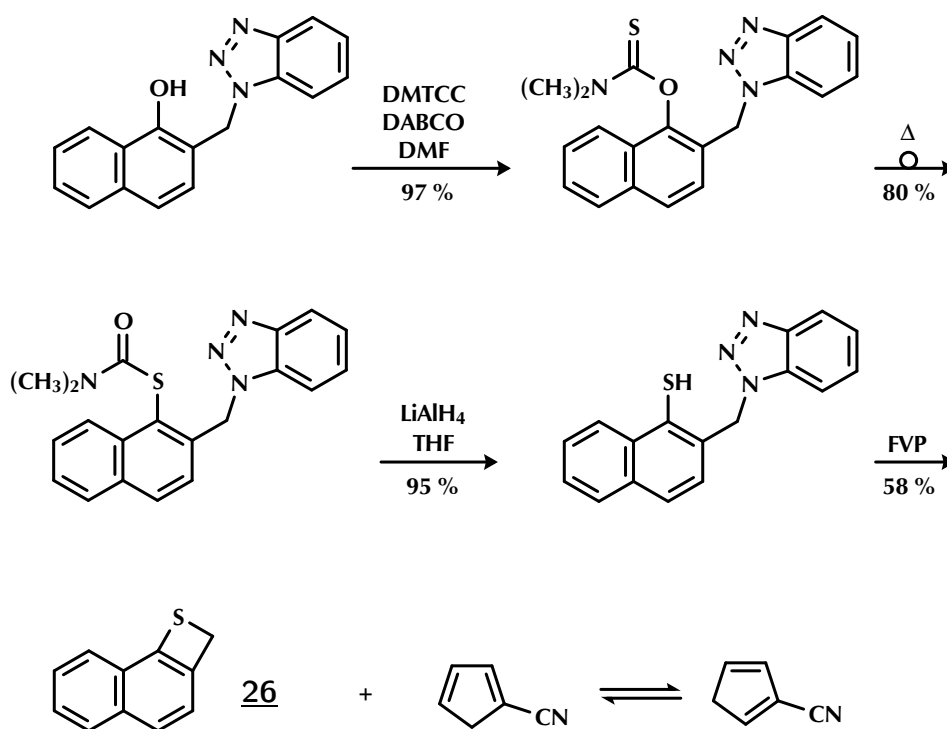


Abbildung 2.2: Verschiedene Naphthothiete und Benzobisthiete

Mittlerweile ist es in unserer Arbeitsgruppe auch gelungen, höhere aromatisch anellierte Thiete zu synthetisieren, wie z. B. drei isomere Naphthothiete und ein Benzobisthiet mit linearer Anordnung der Ringe [54, 58] (siehe Abbildung 2.2).

Abbildung 2.3: Alternative Syntheseroute für 2H-Naphtho[1,2-b]thiet **26**

In der vorliegenden Arbeit werden außerdem die Synthesen für zwei neue Benzobisthiete mit gewinkelter Ringanordnung beschrieben (siehe Abbildung 2.2 und Abschnitt 4.2.1, S. 113), sowie eine neue Thietsynthese über Flash-Vakuum-Pyrolyse cyclischer Thioacetale, die an zwei Beispielen durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 4.2.2, S. 127).

Eine weitere interessante Synthese zu einem der erwähnten Naphthothiete stellt die in Abbildung 2.3 gezeigte Reaktionssequenz von D. GRÖSCHL dar [79], bei der das 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** allerdings als 1:1 Gemisch mit Cyanocyclopentadien anfällt; sie ist daher präparativ nicht so interessant wie die Darstellung über die Naphthalinthiol-Route, bei der man das Thiet **26** rein erhält und die daher für die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen verwendet wurde.

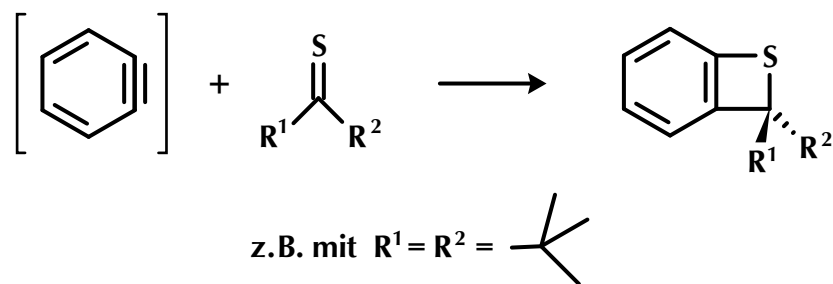


Abbildung 2.4: Benzothiete durch Arinaddition an Thioketone

In neuerer Zeit wurde von K. OKUMA ET AL. [68–71] ein synthetischer Zugang zu benzoanellierten Thieten beschrieben, der es ermöglicht ohne den sonst fast immer benötigten Pyrolyse-Schritt auszukommen und es zusätzlich auch noch gestattet bei Raumtemperatur oder sogar darunter zu arbeiten. Dazu werden an Arine, hier speziell Benzyn, Thioketone addiert, man erhält dabei Benzothiete mit zweifacher Substitution in 2-Stellung des Thiet-Ringes (siehe Abbildung 2.4). Die Reaktivität dieser substituierten Benzothiete ist bisher nicht näher untersucht worden. Leider ist dieses Verfahren nicht universell einsetzbar, da die Ergebnisse sowohl vom Substitutionsmuster des Thioketones und der daraus resultierenden Sterik, als auch von der Art und Weise der Arin-Generierung abhängig sind. In Abhängigkeit von diesen Parametern werden häufig stark von der Zielstruktur abweichende Verbindungen erhalten, d.h. man kann die Bildung des gewünschten Produktes leider nicht zuverlässig voraussagen.

2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** und die anderen aromatisch anellierten Thiete können in einer Vielzahl von Reaktionen zu neuen Heterocyclen umgesetzt werden und stellen da-

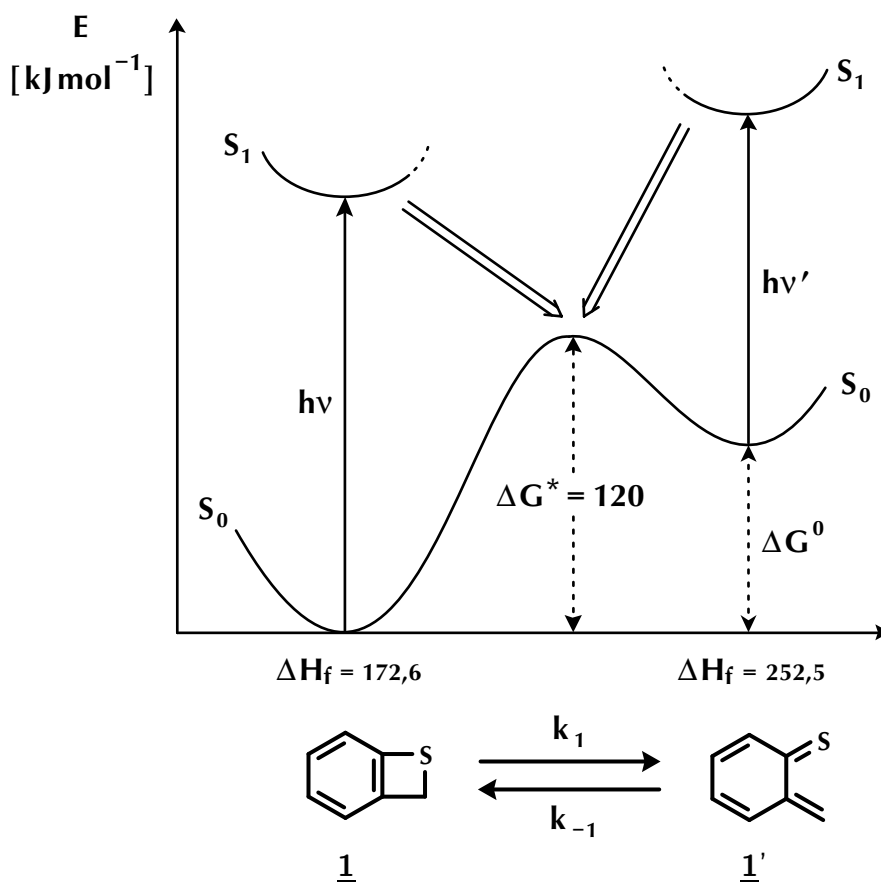


Abbildung 2.5: Photochemische und thermische Valenzisomerisierung des 2H-Benzo[b]thiet **1** zum o-Thiochinonmethid **1'**. Die Aktivierungsenergie ΔG^* entspricht der Reaktion in Toluol bei 100°C. Die Bildungsenthalpien ΔH_f wurden unter Anwendung der MNDO Methode berechnet [21].

her wertvolle Bausteine für die organische Synthese dar. Der präparative Wert des 2H-Benzo[b]thiet **1** (und auch der anderen erwähnten Thiete) liegt in einer Valenzisomerisierung begründet, der dieses Molekül sowohl photochemisch als auch thermisch unterliegt (siehe Abbildung 2.5). Das sich dabei bildende o-Thiobenzochinonmethid **1'** stellt ein hochreaktives Diensystem dar. Aufgrund der Grenzorbitalenergien wird es als $[8\pi]$ Komponente bezeichnet.

Im Fall des 2H-Benzo[b]thiets **1** ist die Reaktivität besonders gründlich untersucht worden, wobei es sich bevorzugt um $[8\pi + 2\pi]$ Cycloadditionen nach DIELS-ALDER handelt, bei denen heterocyclische 6-Ringsysteme entstehen (siehe Abbildung 2.6); je nach Reaktionspartner wurde auch die Bildung von 5-Ringen oder höhergliedrigen

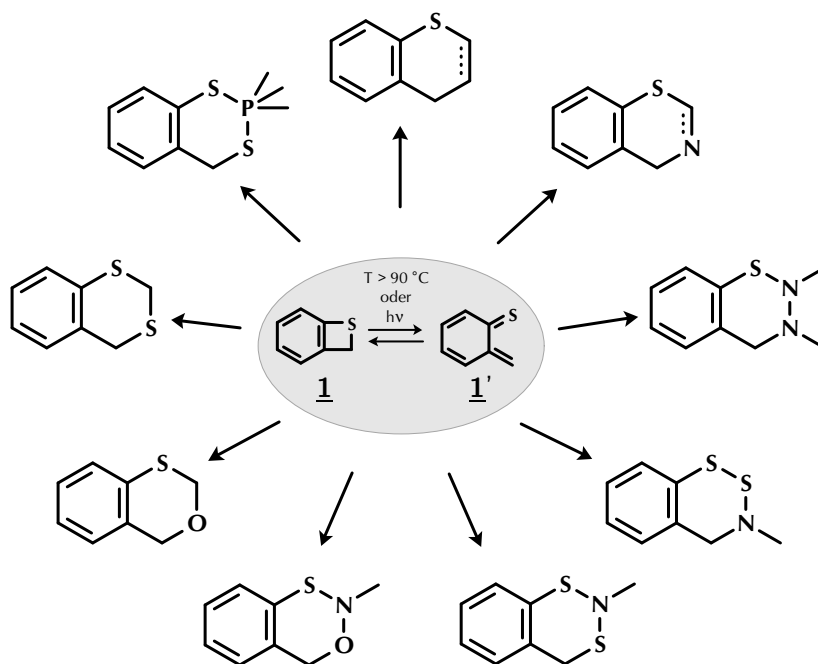


Abbildung 2.6: $[8\pi + 2\pi]$ Addukte von 2H-Benzo[b]thiet 1

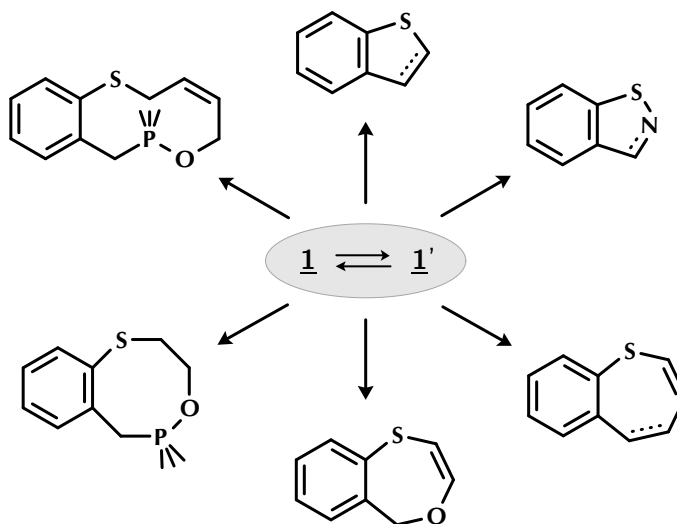


Abbildung 2.7: Heterocyclen aus 2H-Benzo[b]thiet 1, mit einer von sechs abweichenden Anzahl der Ringglieder

Heterocyclen (> 6 Ringatome) beobachtet (siehe Abbildung 2.7) [55, 60, und darin zitierte Literatur].

Die Aktivierungsenergie ΔG^* für die Ringöffnung des 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 zum thiochinonmethiden System 1' wurde experimentell durch kinetische Messungen auf 120 kJ/mol bestimmt [21]. Für die meisten in unserem Arbeitskreis synthetisierten Thiete und Bisthiete scheint die Aktivierungsenergie in einem ähnlichen Energiebereich zu liegen, da die Bildung von DIELS-ALDER-Addukten in einem vergleichbaren Temperaturbereich stattfindet.

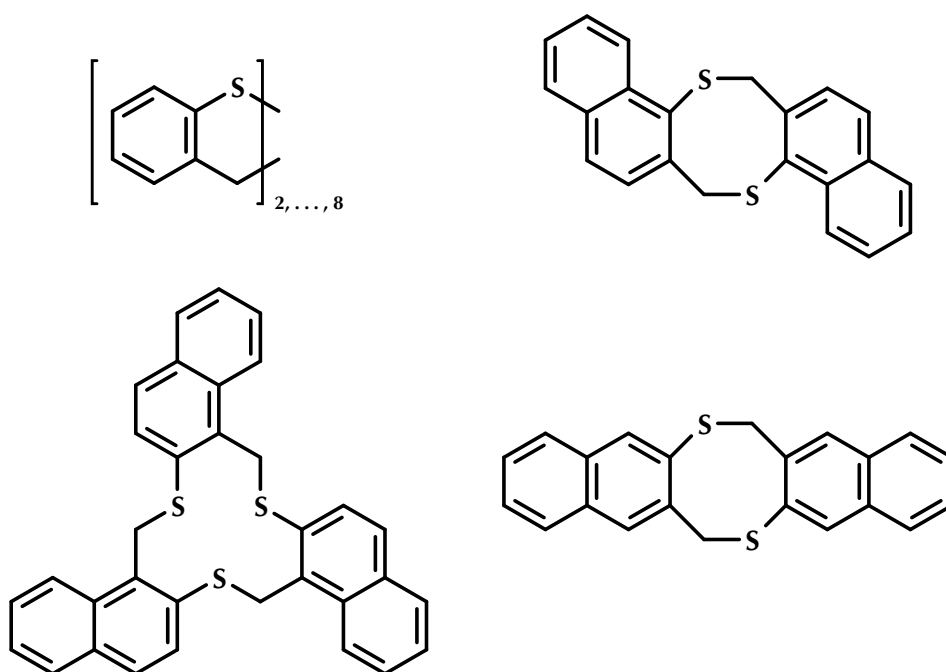


Abbildung 2.8: Cyclodimere und Cyclooligomere der Benzo- und Naphthothiete

All diese arenokondensierten Thiete neigen bei ihren Reaktionen zu ähnlichen, mit der Bildung des Hauptprodukts konkurrierenden Nebenreaktionen. Dies sind die Bildung von cyclodimeren und cyclooligomeren Selbstadditionsprodukten. Bei Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner wird deren Bildung zur Hauptreaktion [55, 60]. Auch diese Reaktionen sind für das 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1 wieder am besten untersucht; hier konnten neben dem Dimeren 6*H*,12*H*-Dibenzo[*b,f*][1,5]dithiocin 1' Oligomere bis hin zum Octameren nachgewiesen werden; bei ihnen handelt es sich um Thiokronenether. Auch bei den Naphthothieten konnte die Bildung von Cyclodimeren und eines Cy-

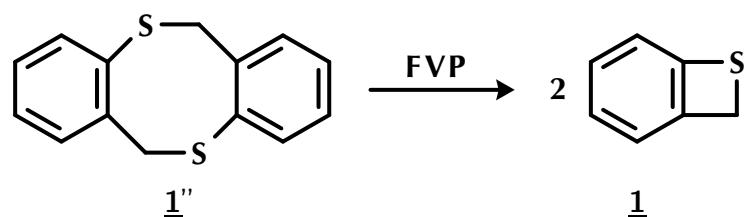


Abbildung 2.9: Spaltung des dimeren Benzothiets 1'' zum 2*H*-Benzo[*b*]thiet 1

clotrimeren massenspektroskopisch nachgewiesen werden [51] (siehe Abbildung 2.8). Die Cyclooligomere lassen sich vielfach wieder in das Monomer umwandeln [60] (siehe Abbildung 2.9).

2.1.2 Newman-Kwart-Umlagerung

Da für die Synthese der verschiedenen aromatisch anellierten Thiete die Methode nach Y. MAO und V. BOEKELHEIDE [50] verwendet wurde, war es notwendig, aromatische α -Hydroxymethylthiole zu synthetisieren. Hierbei kam die NEWMAN-KWART-Reaktion [46,67] zur Anwendung. Bei ihr handelt es sich um eine vielseitige, präparativ einfach durchführbare Methode zur Umwandlung phenolischer OH-Gruppen in Thioldgruppen, bei der man mit wenigen einfachen Reaktionsschritten (siehe Abbildung 2.10) zum gewünschten Produkt gelangt. Die dabei erzielbaren Ausbeuten sind bezogen auf den Umlagerungsschritt durchweg gut bis sehr gut (vgl. Tabelle I in [67]).

Vorteilhaft an dieser Methode ist auch die Möglichkeit Thiole herzustellen, die mit den üblichen anderen Verfahren, wie z. B. der Reduktion aromatischer Sulfonsäuren bzw. Sulfonsäurechloride, nicht zugänglich sind; bei der Sulfonierung von Alkyl- und Acylaromaten treten z. B. Nebenreaktionen in der Seitenkette auf [45]. Interessant ist auch die Anwendung der NEWMAN-KWART-Reaktion zum Austausch phenolischer OH-Gruppen gegen Wasserstoff, da sich die Thiocarbamoyl-*S*-ester bzw. die entsprechenden Thiole leicht und in hohen Ausbeuten mit Raney-Nickel zum Kohlenwasserstoff reduzieren lassen [46,67].

Die Durchführung der Reaktion erfolgt nicht nach den Originalvorschriften, sondern in Anlehnung an modifizierte und verbesserte Vorschriften von Nachfolgeautoren. Die Dimethylthiocarbamoyl-*O*-ester werden nach L. FIELD und P. R. ENGELHARDT [25] durch Rühren einer Mischung von 1 Äquivalent der Phenolkomponente mit jeweils 3 Äquivalenten *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid (DMTCC) und 1,4-Diazabi-

cyclo[2.2.2]octan (DABCO) in wasserfreiem DMF hergestellt. Der *O*-Ester wird dann jedoch zur Reduktion von Nebenreaktionen nicht gemäß den Originalvorschriften [46, 67] in Substanz umgelagert, sondern nach H.-J. KURTH, U. KRAATZ und F. KORTE [45] in Diphenylether gelöst und umgelagert. Dabei ist es wichtig durch geeignete Wahl der Reaktionstemperatur die Reaktionsdauer möglichst kurz zu halten, um thermische Abbaureaktionen zurückzudrängen und eine möglichst hohe Ausbeute zu erhalten. Aus den *S*-Estern kann man auf zwei Arten die Thiophenole erhalten, entweder durch alkalische Solvolyse in Diethylenglykol [25] oder durch Reduktion mit LiAlH_4 [51].

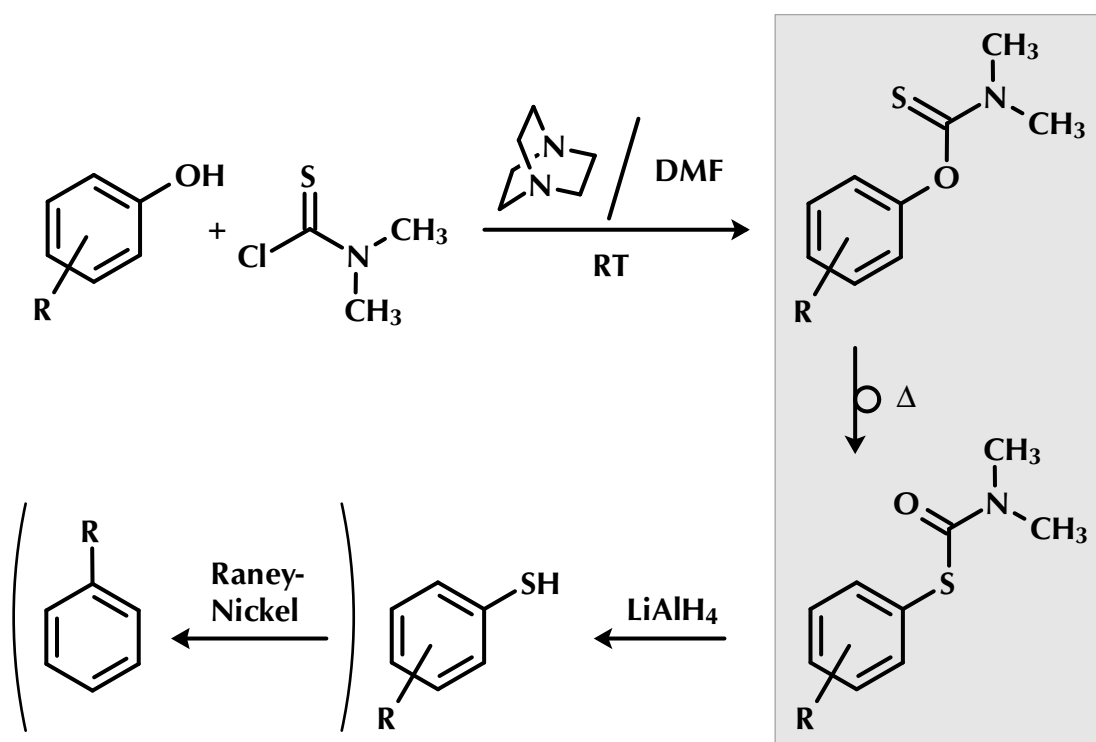


Abbildung 2.10: Die NEWMAN-KWART-Umlagerung

Als **Mechanismus** der Reaktion wird von H. KWART und E. R. EVANS ein intramolekularer viergliedriger cyclischer Übergangszustand für die Umlagerung angenommen (siehe Abbildung 2.11 a), der u. a. dadurch begründet wird, daß sich die Reaktion, ähnlich wie die SCHÖNBERG-Umlagerung von Thioncarbonaten [86], auch in der Gasphase durchführen läßt, was einen Mechanismus impliziert, der ohne Solvation des Übergangszustands auskommt [46, und darin zitierte Literatur].

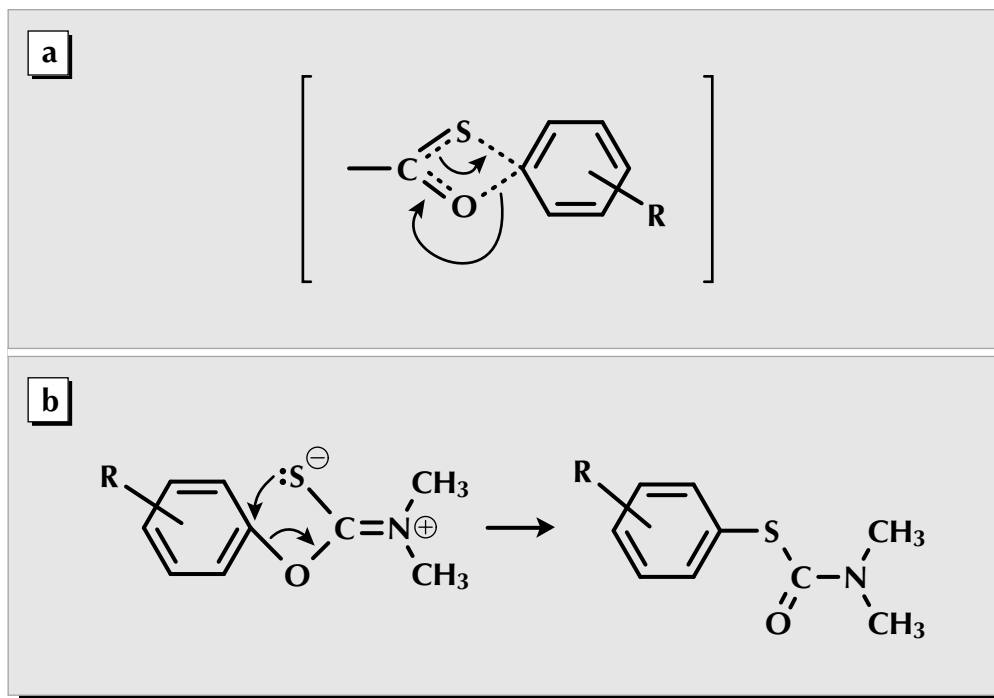


Abbildung 2.11: a.) Übergangszustand nach H. KWART und E. R. EVANS [46]
(gilt auch für die SCHÖNBERG-Umlagerung)

b.) Übergangszustand nach M. S. NEWMAN und H. A. KARNES [67]

Auch M. S. NEWMAN und H. A. KARNES nehmen für den Mechanismus einen viergliedrigen Übergangszustand an (siehe Abbildung 2.11 b), bei dem es zu einer nucleophilen *ipso*-Substitution des Schwefels am sauerstofftragenden Kohlenstoffatom kommt. Die dazu erforderliche Polarisierung wird von der Dialkylaminogruppe unterstützt, wobei es durch elektronenziehende Gruppen im Aryl-Rest zu einer deutlichen Absenkung der Umlagerungstemperatur kommt [67].

2.1.3 Blitz-Vakuum-Pyrolysen

Bei der Blitz-Vakuum-Pyrolyse handelt es sich, wie der Name schon nahelegt, um eine Gasphasen-Reaktion bei hoher Temperatur und stark erniedrigtem Druck. Die Chemie organischer Hochtemperaturreaktionen ist schon ein recht altes Forschungsgebiet, welches sich prinzipiell in zwei verschiedene Bereiche unterteilen läßt, dies sind zum einen *statische* und zum anderen *dynamische Prozesse*, für die je nach Autor und in Abhängigkeit von den verwendeten Temperaturen und sonstigen Reaktionsumständen, recht unterschiedliche Namen zur Anwendung kamen. Diese reichten über Brenzreaktion oder Pyrolyse bis hin zu „*Flash Vacuum Thermolysis*“ (FVT), „*Blitzthermolysse*“, „*Flash Vacuum Pyrolysis*“ (FVP). Eine Zusammenstellung der Namen liefert M. KARPf in seinem Übersichtsartikel [42], in dem er auch die verschiedenen Definitionen der Begriffe Pyrolyse/Thermolysse einander gegenüberstellt. Bei *statischen Prozessen* wird ein Edukt in Substanz, Lösung oder in der Gasphase bei nicht allzu hohen Temperaturen, z. B. im Bombenrohr oder Autoklaven, umgesetzt. Für *dynamische Prozesse* ist der Transport eines gasförmigen Edukts durch eine erhitzte Reaktionszone charakteristisch. Die für den Transport notwendige Strömung kann auf zwei unterschiedliche Weisen erzeugt werden, einmal besteht die Möglichkeit die zu pyrolysierenden Substanzen mit einem Inertgasstrom in den Reaktor einzubringen, der dann auch den Abtransport der Produkte aus der Heizzone besorgt; man kann das Substrat aber auch bei sehr niedrigem Druck (Hochvakuum) mittels molekularer Strömung (Molekulardestillation) durch den Reaktor transportieren. Dies geschieht meist bei höheren Temperaturen als bei statischen Anwendungen. Bei den Strömungsthermolysen in der Gasphase kommt es nur zu einer kurzen thermischen Anregung der Edukte und zu einer raschen Abkühlung der Produkte; das hat mehrere Vorteile gegenüber statischen Verfahren [42]:

- Auch hochreaktive thermische Primärprodukte können durch sofortige Tiefkühlung isoliert und anschließend spektroskopisch oder chemisch untersucht werden.
- Wenn Edukte oder Produkte die thermische Belastung statischer Prozesse nicht vertragen, kann man die Reaktion meist unter dynamischen Bedingungen durchführen.
- Wenn für die Bildung stabiler Produkte die Überwindung einer so hohen Aktivierungsbarriere erforderlich ist, daß die dafür notwendigen Temperaturen unter statischen Bedingungen nicht erreichbar sind, so ist die Reaktion in dynamischen Systemen meist durchführbar.
- Aufgrund der kurzen Kontaktzeiten kaum Probleme mit Wandkatalyse.

Dynamische Verfahren lassen sich auch mit Erfolg für kinetische und mechanistische Untersuchungen verwenden; auf diesem Gebiet hat S. W. BENSON mit der von ihm und seinen Mitarbeitern entwickelten „*Very Low Pressure Pyrolysis*“ (VLPP) [34] Pionierarbeit geleistet. Die VLPP ermöglicht auch mechanistische Untersuchungen an den Primärprodukten einer Thermolysereaktion mit Hilfe von Abfangreagentien oder der Matrixisolationstechnik, da durch den extrem niedrigen Druck intermolekulare Sekundärreaktionen in der Heizzone weitestgehend unterdrückt werden.

Im weiteren werden nur noch die dynamischen Prozesse (Strömungsthermolysen) betrachtet; nach G. SEYBOLD [89] sind für Blitz-Vakuum-Pyrolysen die drei folgenden Kriterien charakteristisch:

1. Mittlere Verweil- bzw. Kontaktzeiten der zu pyrolysierenden Edukte in der Heizzone von $1 \cdot 10^{-3}$ s bis 1 s.
2. Die Edukteingabe in die Apparatur erfolgt derart, daß die Stationärkonzentration der zu pyrolysierenden Substanz und die daraus resultierende Produktkonzentration sehr niedrig sind, dadurch lassen sich bimolekulare Reaktionen vermeiden.
3. Das Pyrolysat wird zur Vermeidung von Folgereaktionen unmittelbar nach dem Austritt aus der beheizten Reaktionszone in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff (-196°C) ausgefroren.

Die für den Stofftransport erforderliche Strömung kann auf zwei verschiedene Weisen erzeugt werden, entweder durch einen Inertgasstrom oder durch Molekulardestillation im Hochvakuum (molekulare Strömung). Je nach dem zur Anwendung kommenden Verfahren gelten unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten für die Kontaktzeit τ des Edukts im Reaktor (G. SEYBOLD [89] und darin zitierte Literatur):

a.) **Pyrolyse im Inertgasstrom**

Das zu pyrolysierende Edukt wird bei Drücken von 10^{-1} bis 10 Torr mit einem Inertgasstrom durch den Reaktor gespült. Für diesen Druckbereich gilt das *Poiseuillesche Gesetz* für laminare Strömungen, nach dem sich die **Kontaktzeit** τ in einem zylindrischen Rohrreaktor wie folgt berechnet:

$$\tau = \frac{8\eta L^2}{\left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot (P_1 - P_2)} \quad [\text{s}]$$

- η Reibungskoeffizient des Inertgases
 L Rohrlänge
 D Rohrdurchmesser
 P_1, P_2 Drücke an den Rohrenden

Die Kontaktzeit τ hängt also von der Reaktorgeometrie, dem Druckgefälle im Reaktor und der Viskosität des Trägergases ab. Die **thermische Anregung** erfolgt überwiegend **durch Molekül–Molekül–Stöße**.

b.) Pyrolyse mittels molekularer Strömung

Die Substanz wird im Hochvakuum bei Drücken von $\leq 10^{-3}$ Torr durch Molekulardestillation in die Reaktionszone eingebracht. Für die in diesem Druckbereich vorliegenden molekularen Strömungen gilt nach den von *Knudsen* aufgestellten Gesetzmäßigkeiten, daß die **Kontaktzeit τ** nur von der Molekülgeschwindigkeit und der Reaktorgeometrie abhängig ist, aber nicht vom Druck oder der Substanzeingabegeschwindigkeit. Für einen Reaktor mit zylindrischer Geometrie gilt daher:

$$\tau = \frac{4L}{V \cdot k} \quad [\text{s}]$$

- L Rohrlänge
 V Molekülgeschwindigkeit
 D Rohrdurchmesser
 k Korrekturfaktor
 (berücksichtigt das Verhältnis L/D)

Bei diesem Pyrolyse-Typ, der sogenannten Blitz-Vakuum-Pyrolyse, erfolgt die **thermische Anregung der Moleküle**, im Gegensatz zur Pyrolyse mit Inertgasströmung, hauptsächlich **durch Molekül–Wand–Stöße**.

Unabhängig davon welches der beiden Verfahren zur Anwendung kommt, bildet sich bei konstanten Drücken und konstanten Eingabegeschwindigkeiten ein stationärer Zustand im Reaktor aus. Die dabei auftretende **Stationärkonzentration c** ist von der Kontaktzeit, vom Reaktorvolumen und von der Eingabegeschwindigkeit wie folgt abhängig [89]:

$$c = \frac{E \cdot \tau}{R} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

E Eingabegeschwindigkeit $\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right]$

τ Kontaktzeit [s]

R Reaktorvolumen

Für sehr rasche Pyrolysereaktionen ($t_{\frac{1}{2}} \ll \tau$) ist die Stationärkonzentration c gleich der Produktkonzentration. Die Stationärkonzentration erhöht sich mit zunehmender Eingabegeschwindigkeit, d. h. Erhöhung des Durchsatzes kann zu einer starken Zunahme von unerwünschten Folgereaktionen mit bimolekularem Primärschritt führen. Eine mathematische Abschätzung für tolerierbare Stationärkonzentrationen und der davon abhängigen optimalen Eingabegeschwindigkeiten für verschiedene Arten von Folgereaktionen beschreibt G. SEYBOLD [89]. Insgesamt läßt sich feststellen, daß sich Nebenreaktionen mit bimolekularem Primärschritt durch Anpassung der Versuchsbedingungen sicher ausschließen lassen, schnelle monomolekulare Folgereaktionen dagegen nicht.

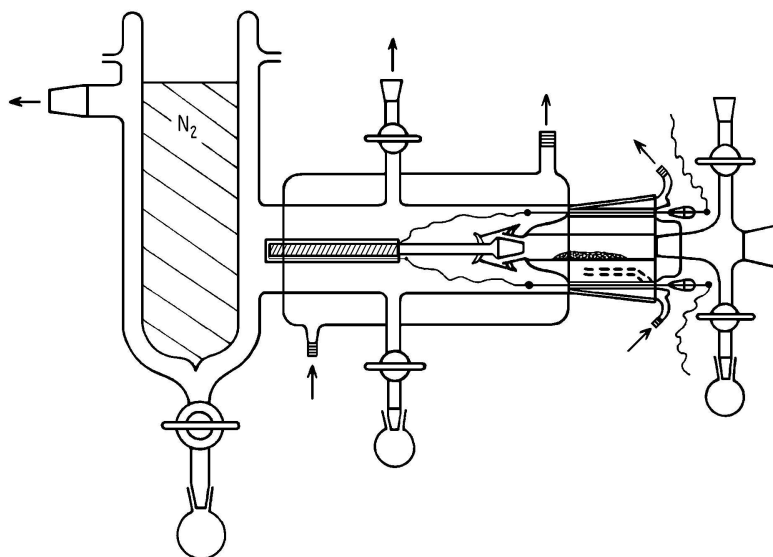


Abbildung 2.12: Universelle Blitz-Vakuumpyrolyse-Apparatur mit interner Heizung
(nach G. SEYBOLD [89])

Die Anforderungen an eine Apparatur zur Blitzthermolysen beschreiben G. SEYBOLD und U. JERSAK [90]. Eine solche Apparatur mit einer im Vakuumsystem gelegenen Heizung des Pyrolyserohrs und einem sehr kurzen Abstand zwischen Heizzone und Kühlfallenoberfläche zeigt die Abbildung 2.12. Mit ihr lassen sich auch thermisch sehr instabile oder sehr kurzlebige Produkte isolieren oder z. B. spektroskopisch untersuchen.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Pyrolysen ist eine einfachere Apparatur, wie sie schematisch in Abbildung 2.13 gezeigt wird, ausreichend. In ihr wird die zu pyrolysierende Substanz im Eduktvorratsgefäß vorgelegt und mittels Molekulardestillation in die beheizte Reaktionszone eingebracht. Das bedeutet, daß im Idealfall nur jeweils einzelne Moleküle die Reaktionszone passieren, wodurch *intermolekulare* Prozesse (Molekül–Molekül–Stöße) ausgeschlossen werden, und eine *intramolekulare* Reaktion (Molekül–Wand–Stöße) erzwungen wird, bei der es sich bevorzugt um die Extrusion kleiner Moleküle (H_2O , HCl , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ etc.) handelt.

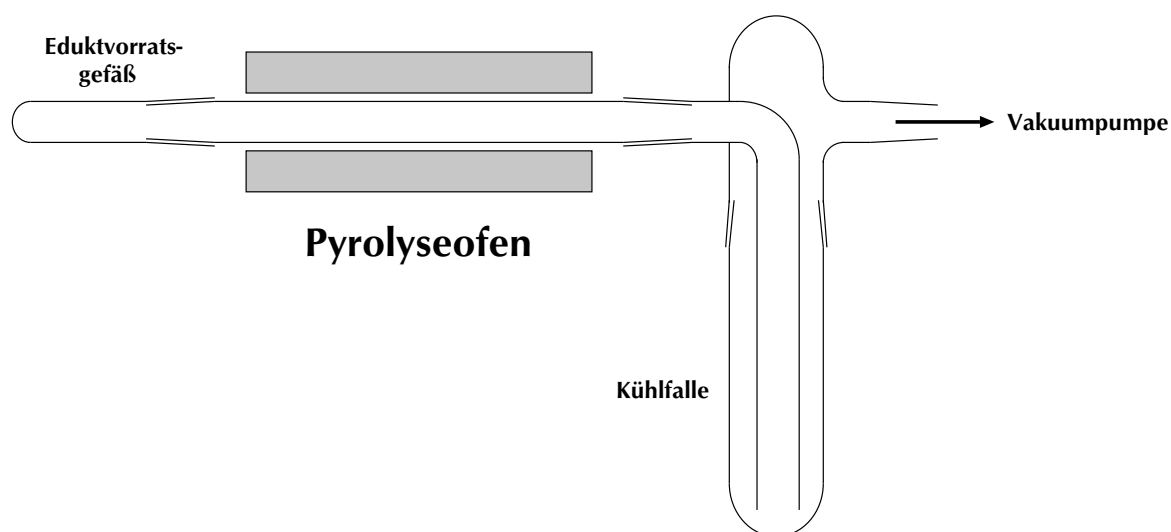


Abbildung 2.13: Schema einer einfachen Apparatur für die Durchführung von Blitz-Vakuum-Pyrolysen

Um diesen Reaktionsverlauf in der Praxis durchzuführen, ist es erforderlich, daß man die umzusetzende Substanz sehr langsam bzw. in sehr niedriger Konzentration in den Reaktor einbringt. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Verdampfungsgeschwindigkeit, je nach Flüchtigkeit des Eduktes, durch Erwärmen oder Kühlen steuert. Diese

Steuerungsmöglichkeiten sind aber bei den Thietvorstufen vom Hydroxymethylthiol-Typ recht begrenzt, da es sich bei diesen in aller Regel um sehr schwerflüchtige Substanzen handelt, die nur mäßig erwärmt werden können, da sie sonst zur Selbstkondensation neigen, bei der nahezu unlösliche Rückstände entstehen. Für diese ist eine bakelitähnliche Struktur wahrscheinlich. Wegen der Irreversibilität dieser Kondensationen sind die Eduktrückstände präparativ wertlos. Die bei den in dieser Arbeit durchgeführten Pyrolysen verwendeten Reaktionsbedingungen stellen immer einen Kompromiß dar, bei dem es sich um eine Gratwanderung zwischen dem Aufbau eines präparativ ausreichenden Dampfdrucks und der Begrenzung der **Eduktverluste durch Kondensationsreaktionen** handelt. Da der Spielraum zur Temperaturerhöhung sehr limitiert ist, kann man nur noch über die Qualität des Vakuums auf den Durchsatz Einfluß nehmen. Dies zeigt sich z. B. darin, daß die Synthese des 1*H*,4*H*-Benzo-[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiets **11** erst möglich wurde, als eine Öldiffusionspumpe für die Vakuumherzeugung zum Einsatz kam. Vorher kam es immer zum Totalverlust des Eduktes durch die beschriebenen thermischen Nebenreaktionen, ohne daß das Thiet **11** analytisch sicher nachgewiesen werden konnte.

2.1.4 Diels-Alder- und Hetero-Diels-Alder-Reaktionen

Die DIELS-ALDER-Reaktion wurde erstmals 1928 durch O. DIELS und K. ALDER beschrieben [15]. Sie ist eine Cycloaddition bei der zwei π -Systeme ($4\pi + 2\pi$) miteinander unter Ausbildung von zwei neuen σ -Bindungen zu einem Molekül mit cyclischer Struktur reagieren (siehe Abbildung 2.14); die Reaktion verläuft in der Regel bimolekular.

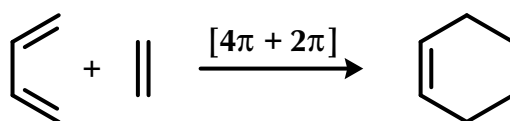


Abbildung 2.14: $[4\pi + 2\pi]$ Cycloaddition von Butadien mit Ethen zu Cyclohexen

Das π -Bindungssystem beider Komponenten (Dien und Dienophil) kann Heteroatome, wie Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und andere enthalten, wovon bei den Thiet-Cycloadditionen Gebrauch gemacht wird. Daher stellen Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen eine generelle Möglichkeit zur Synthese von Sechsring-Heterocyclen dar [9].

Um den Mechanismus dieser 1,4-Cycloadditionen zu erklären, wurden verschiedene Theorien entworfen, wobei die Anwendung der von R. B. WOODWARD und

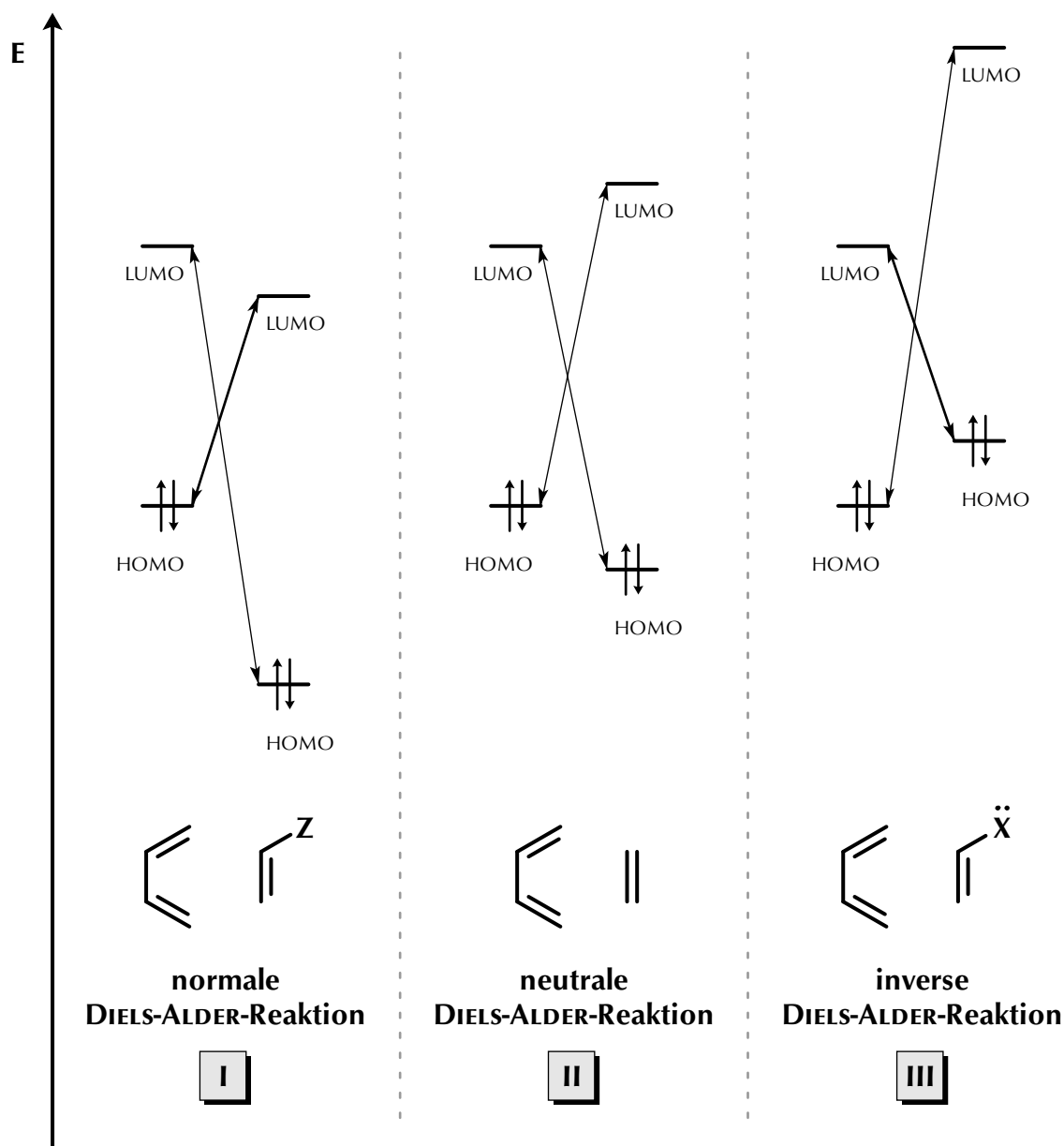


Abbildung 2.15: Verschiedene Typen von DIELS-ALDER-Reaktionen nach dem Grenzorbitalmodell [26, S. 128 ff]

R. HOFFMANN [38, 103] aufgestellten Regeln letztlich zu einem erfolgreichen und einfach handhabbaren Ansatz führte, der Grenzorbital-Methode (auch *Frontorbital-Methode*) von K. FUKUI [13, 26, 30–32, 93, 94], die die Reaktivität und Regioselektivität der DIELS-ALDER-Reaktion auf einfache Weise beschreibt. Die Grenzorbital-Methode

reduziert die Betrachtung sämtlicher Interaktionen zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen der beiden an der Reaktion beteiligten Moleküle, auf die Wechselwirkung zwischen den sogenannten Grenzorbitalen HOMO und LUMO, die zur Beschreibung der Stabilisierung eines Reaktionssystems in den meisten Fällen ausreichend ist. Eine möglichst kleine Differenz für den Energieabstand der wechselwirkenden Molekülorbitale ist ein weiterer wichtiger Punkt bei der Betrachtung, da dies die Wechselwirkung der Molekülorbitale vergrößert, wobei nur Molekülorbitale gleicher Symmetrie miteinander wechselwirken.

Basierend auf diesen Überlegungen lassen sich die drei in Abbildung 2.15 gezeigten Typen *normale* (Typ I), *neutrale* (Typ II) und *inverse* DIELS-ALDER-Reaktion (Typ III) unterscheiden [26, 80]; die bevorzugte Wechselwirkung ist in der Abbildung durch einen dickeren Pfeil hervorgehoben. Wenn der energetische Abstand zwischen $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ kleiner ist als der Abstand $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Dien}}$, so handelt es sich um eine *normale* DIELS-ALDER-Reaktion (Typ I). Bei vergleichbaren Abständen zwischen $\text{HOMO}_{\text{Dien}}/\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ und $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}/\text{LUMO}_{\text{Dien}}$ liegt eine *neutrale* DIELS-ADDER-Reaktion (Typ II) vor. Hat man schließlich zum Typ I umgekehrte energetische Verhältnisse, so wird die Wechselwirkung $\text{HOMO}_{\text{Dienophil}}/\text{LUMO}_{\text{Dien}}$ die Entscheidende, und es liegt eine *inverse* DIELS-ALDER-Reaktion (Typ III) vor. Die Substitution mit Elektronen-Donor- oder Elektronen-Akzeptor-Substituenten am Dienophil und/oder Dien resultiert in einer Veränderung der Reaktivität, da sie zu einer Verschiebung der Grenzorbitale (HOMO und LUMO) auf der Energieskala führt; dadurch wird die Wechselwirkung der Molekülorbitale entweder verstärkt oder aber abgeschwächt. Beim Typ I erhält man z. B. durch elektronenziehende Substituenten im Dienophil eine Absenkung von HOMO und LUMO, woraus eine kleinere Energielücke zwischen $\text{HOMO}_{\text{Dien}}$ und $\text{LUMO}_{\text{Dienophil}}$ resultiert, was sich in einer erhöhten Reaktivität gegenüber dem unsubstituierten Fall äußert; beim Typ III kehren sich die Verhältnisse entsprechend um. Der Typ II dagegen reagiert auf elektronenziehende und elektronenschiebende Substitution mit einer Reaktivitätserhöhung.

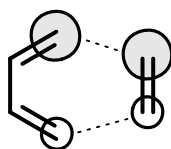


Abbildung 2.16: Orbitalwechselwirkungen (groß — groß / klein — klein)

Berücksichtigt man neben dem Energieabstand auch die Größe der Orbitalkoeffizienten, so erlaubt die Grenzorbital-Methode neben der Beurteilung der Reaktivität auch meistens eine Vorhersage der Regioselektivität [24, 39]. Die dazu benötigten Größen können z. B. durch MNDO-Rechnungen [14] erhalten werden. Für die Regioselektivität gilt, daß jene Orbitalwechselwirkung die bevorzugte Orientierung ergibt, bei der die jeweils größten und die jeweils kleinsten Orbitalkoeffizienten miteinander kombiniert werden. Dieser Zusammenhang (groß — groß / klein — klein), den Abbildung 2.16 auch noch mal veranschaulicht, gilt selbstverständlich nur für die direkt an der Bindungsbildung beteiligten Orbitale.

Am Beispiel der Hetero-DIELS-ALDER-Reaktion des 2*H*-Benzo[*b*]thiols **1** zeigt Abbildung 2.17 nochmal die oben erklärten Zusammenhänge, dabei werden jedoch die Orbitale des *o*-Thiochinonmethids **1'**, der aus 2*H*-Benzo[*b*]thiol **1** photochemisch oder thermisch erzeugten reaktiven Spezies, betrachtet. Dieses stellt ein 8π -System dar und besitzt nach MNDO-Rechnungen [56, 64, 85] ein relativ hoch liegendes HOMO und ein extrem tief liegendes LUMO, dadurch kann es sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Dienophilen reagieren. Zusätzlich besteht aber auch die Möglichkeit zur Reaktion mit Elektrophilen oder Nucleophilen.

Die Periselectivität der Reaktionen läßt sich ebenfalls mit Hilfe der Grenzorbital-Methode abschätzen, so erkennt man z. B. in Abbildung 2.17 die eindeutige Bevorzugung einer Reaktion mit Dienophilen an den exocyclischen Positionen; diese wird auch im Experiment immer beobachtet. Weiterhin läßt sich erkennen, daß bei der Addition elektronenreicher Alkene der Typ einer *inversen* DIELS-ALDER-Reaktion vorliegt, bei der sich der Substituent X im Cycloaddukt in α -Stellung zum Schwefel anordnet (Orbitalkorrelation A). Die Reaktion elektronenarmer Alkene verläuft im Sinne einer *normalen* DIELS-ALDER-Reaktion, wobei der Substituent Z im Cycloaddukt die Orientierung in β -Position zum Schwefel bevorzugt (Orbitalkorrelation B), obwohl auch die α -Anordnung möglich erscheint. Das Experiment zeigt, die Addition elektronenreicher Alkene verläuft streng regioselektiv; elektronenarme Alkene dagegen bilden außer dem Hauptprodukt mit „ β -Orientierung“ auch noch ein Nebenprodukt mit entgegengesetzter Anordnung des Dienophils [56, 64, 85].

Da bei diesen Cycloadditionen eine CC- und eine CS-Bindung geknüpft wird, spielen bei der Vorhersage der Reaktivität die Grenzorbitalenergien, die Orbitalkoeffizienten und die Resonanzintegrale eine Rolle. Letztere sind für den Übergangszustand anzugeben und sind damit stark von den Kernabständen abhängig.

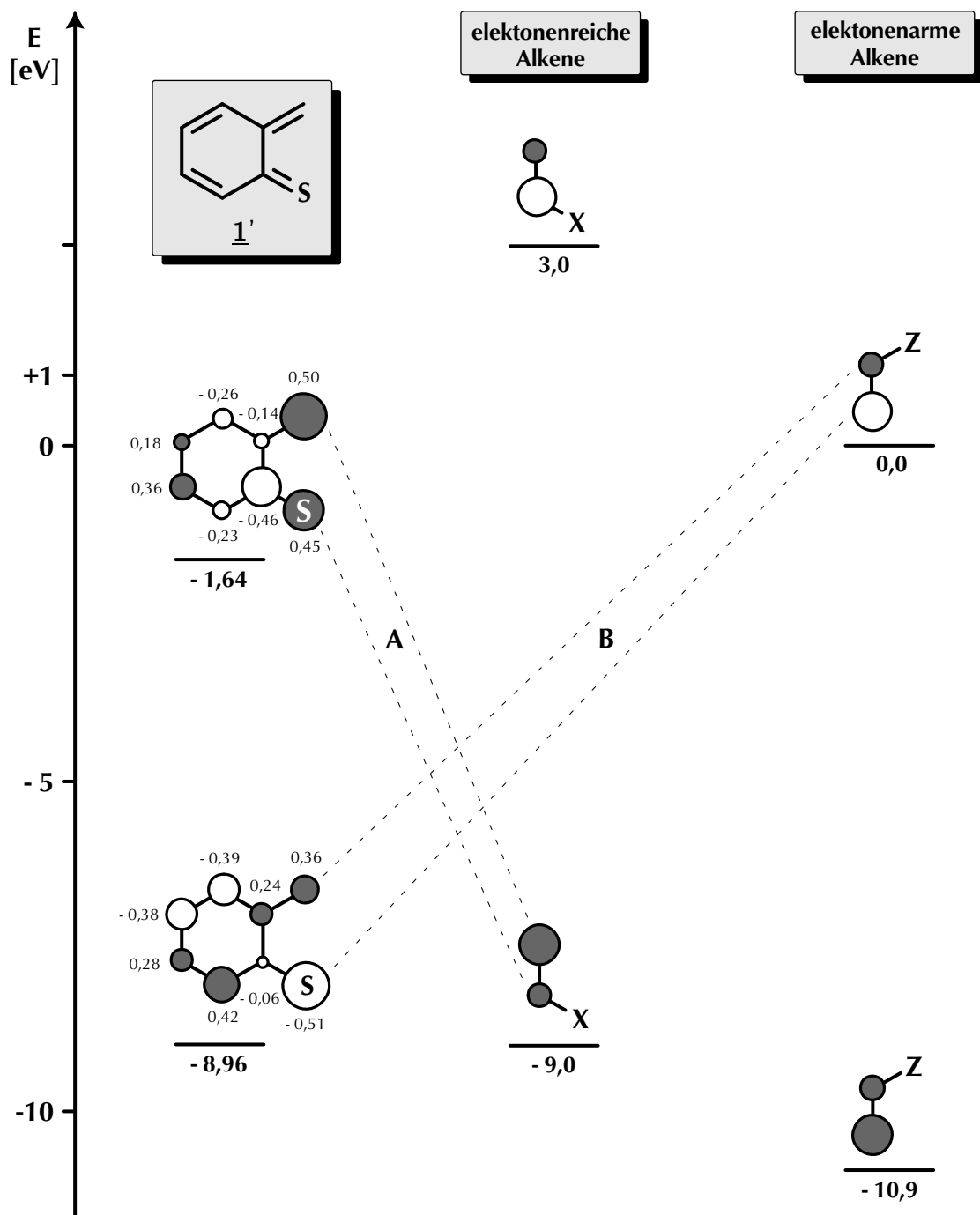


Abbildung 2.17: Grenzorbitalschema von o-Thiochinonmethid **1'** und Dienophilen (nach der MNDO-Methode berechnet [56, 64, 85])

2.1.5 Konzepte zum Aufbau von Bandstrukturen

Die Frage: „**Was sind Bandstrukturen?**“, läßt sich relativ einfach beantworten, ihre Synthese dagegen ist schwierig und mit großen Problemen verbunden, wie sich im Nachfolgenden zeigen wird. Bei Bandstrukturen handelt sich um Verbindungen aus cyclischen Untereinheiten, die an (mindestens) zwei räumlich getrennten Bindungsstellen miteinander verknüpft sind [48, 83] (siehe Abbildung 2.18). Wenn sich diese

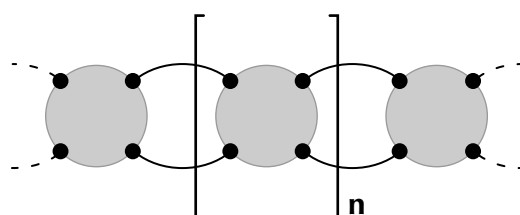


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung einer Bandstruktur mit cyclischen Untereinheiten

Einheiten in regelmäßigen Abständen wiederholen, erhält man Band- oder Leiterpolymere bzw. -oligomere. Diese Doppelstrangpolymere bestehen aus zwei Hauptketten, die in regelmäßigen Abständen intermolekular miteinander verbunden sind, so daß ihr Formelbild an eine Leiter erinnert [22]. Eine weitere Struktur Anforderung ist, daß beide Hauptketten nicht in einer Einfach- oder Doppelbindung zusammenlaufen dürfen,

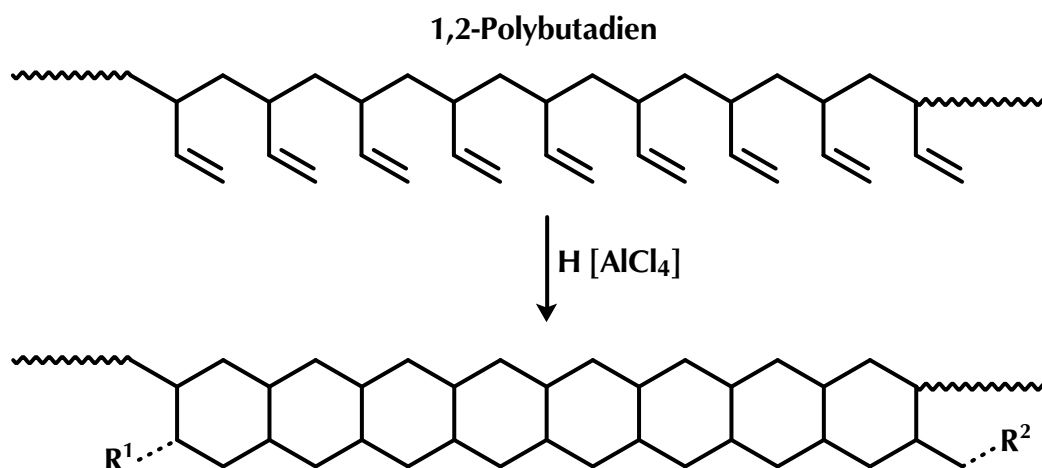


Abbildung 2.19: Idealisiertes Leiterpolymer aus 1,2-Polybutadien [100, S. 244]

und daß keine spiroartigen Überkreuzungen der beiden Ketten erfolgen dürfen [83]. Besonders deutlich wird dieser Strukturtyp bei einfachen Bandpolymeren, wie dem in Abbildung 2.19 gezeigten.

Aufgrund dieser Struktur erwartet man von Bandpolymeren ganz besondere Materialeigenschaften, wie zum Beispiel Hochtemperaturstabilität und große mechanische Stabilität, sowie besondere Resistenz gegenüber aggressiven Medien [48,83]. Diese Erwartungen beruhen darauf, daß bei doppelsträngigen Polymeren, im Gegensatz zum einsträngigen Polymeren, ein Bindungsbruch nicht direkt zum Abbau und den damit verbundenen negativen Auswirkungen auf die Polymereigenschaften führt, da ein Abbau des Bandpolymeren erst dann eintritt, wenn zwei gegenüberliegende Bindungen brechen, was aber beim Beginn des Degradationsprozesses, bei statistisch eintretenden Bindungsspaltungen, nur mit vernachlässigbarer Wahrscheinlichkeit der Fall sein wird [48]. Aus Berechnungen ergibt sich, daß bei statistisch verteilten Bindungsbrüchen noch 97 % des Molekulargewichts eines Bandpolymeren erhalten sind, wenn dasjenige des einsträngigen Polymers sich bereits auf 10 % reduziert hat [48].

Trotz dieser erwarteten positiven Eigenschaften und der dadurch ausgelösten Euphorie, zeigte es sich schnell, daß die erste Generation von Leiterpolymeren nicht nur schlecht synthetisierbar und charakterisierbar war, sondern aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und ihrer Unschmelzbarkeit auch praktisch nahezu unverarbeitbar war [48, 83, 104]. Daher erlahmte das Interesse an Bandpolymeren sehr rasch und erwachte erst in den achtziger Jahren zu einer neuen Blüte, als man auf der Basis von theoretischen Betrachtungen speziell von konjugierten Leiterpolymeren besondere Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit nach Dotierung („*Organische Metalle*“) und NLO-Effekte [83,104] erwartete. In neuerer Zeit gab es auch erste erfolgreiche Versuche mit konjugierten Leiterpolymeren in organischen LEDs [95] und mit blauen, optisch gepumpten Festphasen-Lasern [40].

Zur Vermeidung der Probleme, wie sie bei der ersten Generation von Bandpolymeren aufgetreten sind, stellen sich hohe Anforderungen an neue Synthesestrategien zur Erzeugung definierter, charakterisierbarer Bandstrukturen. Zur Charakterisierung und Verarbeitung sind sowohl Löslichkeit als auch Schmelzbarkeit erforderlich bzw. gewünscht; dies macht unter anderem den systematischen Einbau löslichkeitsvermittelnder Gruppen notwendig, aber auch der gezielte Einbau von gewinkelten Strukturelementen verbessert die Eigenschaften. Weiterhin ist die Synthese von (oligomeren) Modellsystemen erstrebenswert, da diese eine große Hilfe bei der Charakterisierung der Leiterpolymere darstellen.

Zur Herstellung von Strukturen des oben beschriebenen Typs sind mehrere synthetische Verfahren anwendbar, die im Nachfolgenden an ausgewählten Beispielen vorgestellt werden. Dabei werden auch die Vor- und Nachteile der jeweiligen Syntheseverfahren kurz aufgezeigt.

- **Polykondensation von tetrafunktionellen Monomeren:**

Die Kondensation zweier tetrafunktioneller Monomere führt zu Bandstrukturen, die aber Fehlstellen enthalten, wie sie das allgemeine Syntheschema in Abbildung 2.20 zeigt. Dies führt zur Unterbrechung der Bandstruktur, wobei es zur

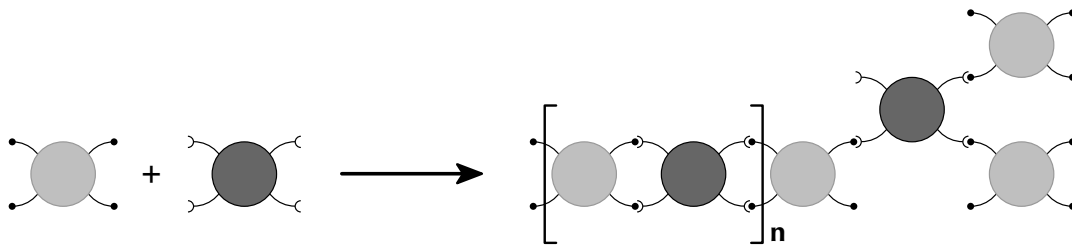


Abbildung 2.20: Allgemeines Reaktionsschema für die Polykondensation tetrafunktioneller Monomere [82, 83]

Vernetzung der Polymerbänder kommt, daraus resultiert die oftmals beobachtete völlige Unlöslichkeit der nach diesem Verfahren hergestellten Bandstrukturen. Bedingt durch die geringe bis nicht vorhandene Löslichkeit von Polymeren dieses Typs ist auch häufig keine zweifelsfreie Strukturaufklärung möglich, weshalb ein Nachweis der doppelsträngigen Struktur solcher Polymere oft nur lückenhaft möglich war oder die Strukturaussagen nicht selten sogar nur spekulativer Art waren [82]. Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Leiterpolymer ist das BBL, dessen Synthese in Abbildung 2.21 gezeigt wird. BBL und ähnliche Polymere fanden auch industrielle Anwendung z. B. in der Luft- und Raumfahrt [91]. Sie weisen oftmals eine für Polymere ungewöhnlich hohe thermische Stabilität auf, so ist z. B. BBL in Luft bis 550°C und in Stickstoffatmosphäre sogar bis 700°C stabil [104]. Weitere physikalische Eigenschaften von BBL und vielen anderen Bandpolymeren, wie z. B. mechanische Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit nach Dotierung, werden in dem Übersichtsartikel von L. YU, M. CHEN und L. R. DALTON [104] recht umfassend behandelt.

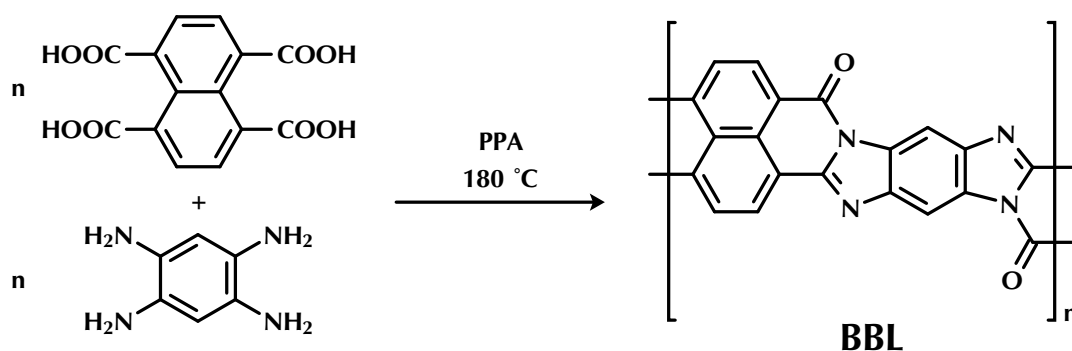


Abbildung 2.21: Synthese von BBL [104] (PPA \equiv Polyphosphorsäure)

- **Polymeranaloge Umsetzung von Präpolymeren:**

Auch dieses Verfahren ist, wie schon das erste, sehr anfällig für die Ausbildung von Fehlstellen, was auch hier in der Art der Syntheseführung begründet liegt. Man geht bei diesem Verfahren von einem einsträngigen Polymer aus, welches an der Kette funktionelle Gruppen trägt, die in einer weiteren Reaktionssequenz unter Ringschluß zu einem doppelsträngigen Polymer führen, wie dies Abbildung 2.22 schematisch zeigt. Bei den funktionellen Gruppen kann es sich sowohl

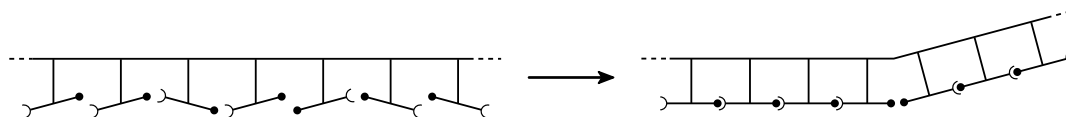


Abbildung 2.22: Schematische Darstellung der Bildung von Leiterstrukturen durch polymeranaloge Cyclisierungsreaktionen [82, 83]

um Doppel- oder Dreifachbindungssysteme handeln, die unter den Reaktionsbedingungen der Primärkettenbildung unverändert erhalten geblieben sind, und nun durch radikalische oder ionische Polymerisation cyclisiert werden (siehe z. B. Abbildung 2.19), als auch um funktionelle Gruppen, die z. B. zu einer Kondensationsreaktion befähigt sind, die dann unter Ringschluß zur Bildung der Leiterstruktur führt. Allen diesen Reaktionen ist aber gemeinsam, daß es nur bei einem Reaktionsverlauf nach dem „Reißverschlußprinzip“ zur Ausbildung idealer Bandstrukturen kommen kann. Das heißt, daß der zur Ringschlußreaktion füh-

rende zweite Polymerisationsschritt ausschließlich an einem Ende des Präpolymerstranges anfangen und dann ohne Unterbrechung immer entlang **derselben** Polymerkette bis zum anderen Ende der Kette durchlaufen muß. Dieser idealisierte Reaktionsverlauf widerspricht aber der Statistik, da es bei gleich reaktiven funktionellen Gruppen zur mehr oder weniger gleichzeitig einsetzenden Ringschlußreaktion an verschiedenen Stellen des Präpolymers kommt, welche sich auch in verschiedene Richtungen fortsetzen kann, so daß Fehlstellen und auch Vernetzungen unvermeidlich sind [82].

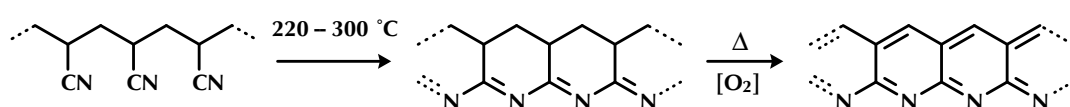


Abbildung 2.23: Herstellung von Polypyridinopyridin (PANP) aus Polyacrylnitril (PAN) [104]

Auch dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von Leiterpolymeren, bei denen mindestens einer der beiden Polymerstränge Heteroatome enthält, wie z. B. das in Abbildung 2.23 gezeigte Polypyridinopyridin (PANP), welches man durch thermische Behandlung von Polyacrylnitril (PAN) erhalten kann [104].

- **Aufbau der Bandstruktur durch Poly-DIELS-ALDER-Reaktion:**

Wegen der Schwächen der beiden vorgenannten Synthesemethoden versuchte man neue Synthesemethoden zu entwickeln, die es ermöglichen sollten, strukturperfekte Bandpolymere, unter Umgehung der oben genannten, prinzipbedingten Probleme, zu synthetisieren. Als Syntheseprinzip bot sich hierfür die Poly-DIELS-ALDER-Reaktion an, da es mit dieser Reaktion aufgrund ihres konzertierten Mechanismus zur synchronen Bildung von jeweils einer neuen Bindung in beiden parallelen Polymersträngen kommt, d. h. beide Stränge entstehen und wachsen gleichzeitig, ohne daß eine Möglichkeit zur Bildung von Vernetzungsstellen besteht, dadurch sind diese automatisch frei von Fehlstellen, also strukturperfekt. Für die Bandsynthese braucht man entweder zwei verschiedene bifunktionelle Monomere vom AA- und BB-Typ oder aber ein Monomer mit AB-Funktionalität (siehe Abbildung 2.24).

Man ist an der Herstellung von vollständig konjugierten Bändern interessiert, da man von diesen schon ohne Dotierung eine intrinsische Leitfähigkeit (Halb-

leitereigenschaft) erwartet. Daraus resultieren aber gleich zwei große Nachteile, nämlich zum einen sind vollständig konjugierte Bänder planar und daher sehr dicht packbar, was aufgrund der großen intermolekularen Wechselwirkung zwischen solchen Molekülen sehr schnell zu völliger Unlöslichkeit führt, zum anderen wären lineare Bänder, also Poly[n]acene, aufgrund ihrer Struktur völlig instabil, schließlich ist schon das Heptacen so instabil, daß es nicht mehr in reiner Form erhalten werden konnte [105]. Das heißt also, daß, obwohl man theoretisch in der Lage ist mittels Poly-DIELS-ALDER-Reaktion defektfreie Bandstrukturen herzustellen, trotzdem noch Probleme bestehen, für die man synthetische Lösungen erarbeiten muß. Konzepte zur Verbesserung der Löslichkeit und der Schmelzbarkeit von kettensteifen Makromolekülen findet man bei M. BALLAUFF [7], da diese auch für Bandpolymere Gültigkeit haben, versucht man bei deren Synthese ebenfalls durch den Einbau löslichkeitsvermittelnder Seitenketten und den Einbau gewinkelter Strukturelemente eine Störung des Kristallverbandes und eine Verringerung der Wechselwirkung zwischen den Bändern zu erreichen. Der

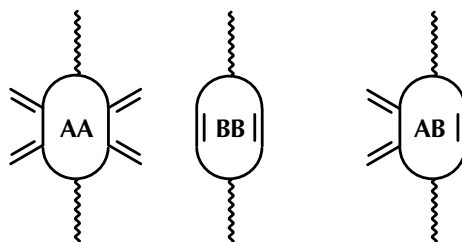


Abbildung 2.24: Monomertypen für die Poly-DIELS-ALDER-Reaktion

Einbau gewinkelter Strukturelemente in vollständig konjugierte Bänder bewirkt außerdem auch noch eine Erhöhung der Stabilität, da mit einer Abnahme der Anzahl der linear anellierten Ringe eine Erhöhung der Delokalisationsenergie einhergeht [73]. Durch den Einbau von Heteroatomen in die Leiterstruktur sollte ebenfalls eine Erhöhung der Stabilität der erzeugten Bänder bewirkt werden.

Versuche zur Herstellung von Bandpolymeren mittels der Poly-DIELS-ALDER-Reaktion wurden von verschiedenen Gruppen durchgeführt, z. B. von K. MÜLLEN und Mitarbeitern [81, 101] oder von A.-D. SCHLÜTER und Mitarbeitern [73, 83]. Dabei gelang es schließlich 1994 der Gruppe um A.-D. SCHLÜTER ein vollständig ungesättigtes Leiterpolymer herzustellen, welches ausschließlich aus Kohlenstoff

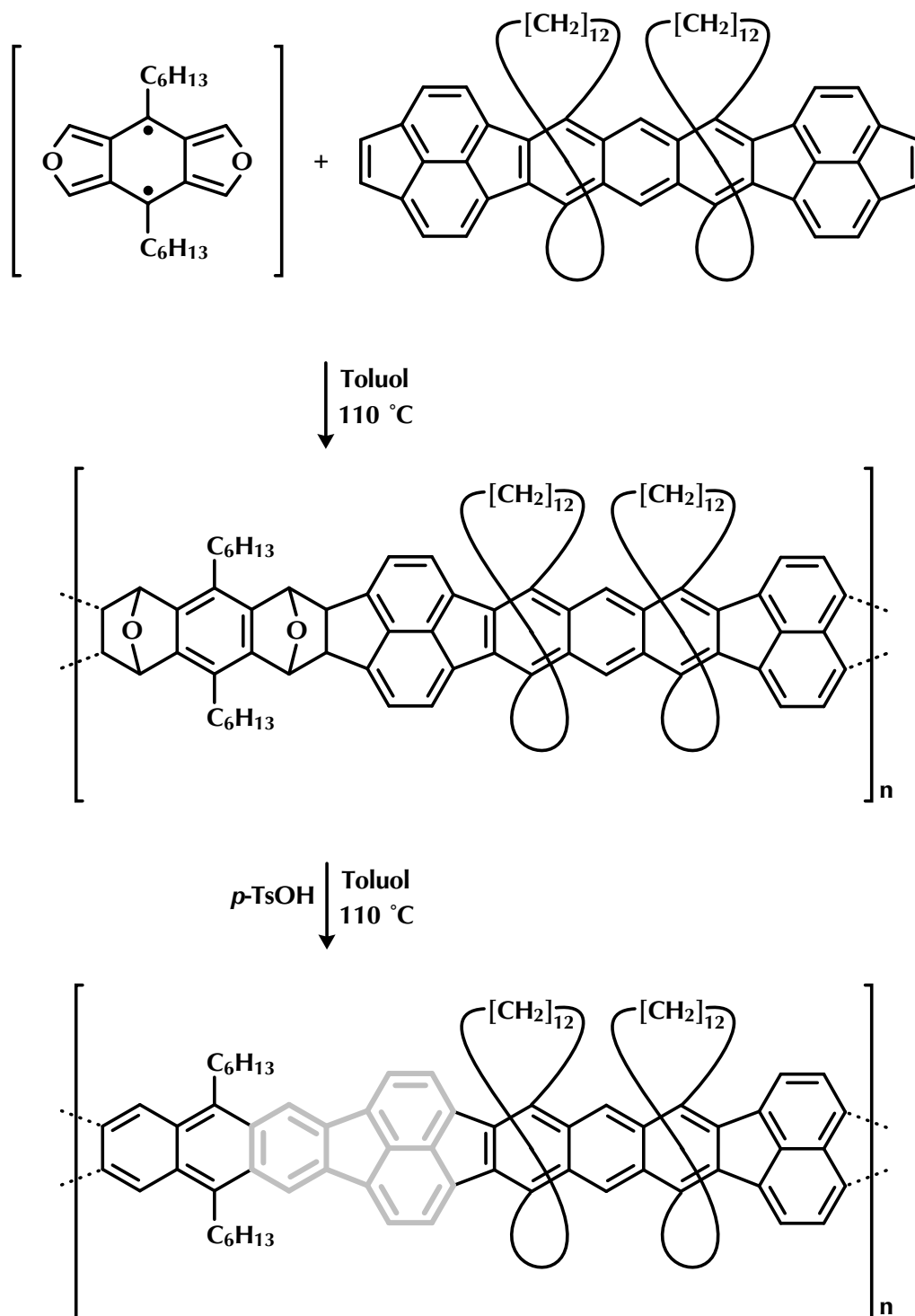


Abbildung 2.25: Synthese eines vollständig ungesättigten Leiterpolymers [49, 84] mit Fluoranthen-Einheiten ($p\text{-TsOH} \equiv p\text{-Toluolsulfonsäure}$)

und Wasserstoff bestand [49, 84]. Die Abbildung 2.25 zeigt die letzten zwei Syntheseschritte und das schließlich erhaltene Bandpolymer, bei diesem wird die Löslichkeit durch die aliphatischen Überbrückungen drastisch verbessert, da diese die Aggregation der planaren Moleküle verhindern, außerdem besitzt dieses Molekül keine Polyacen-Struktur, was ebenfalls zu seiner Stabilität beiträgt.

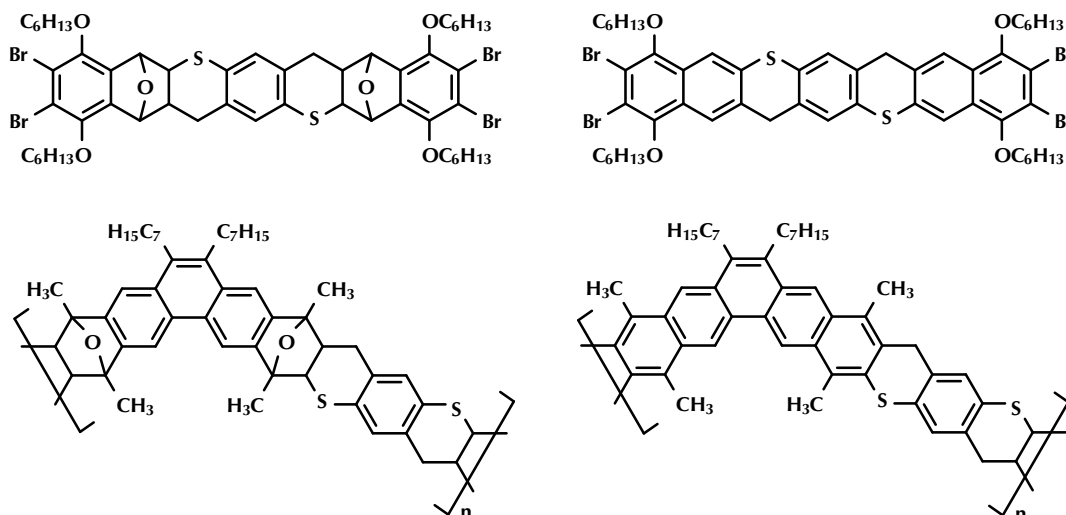


Abbildung 2.26: Bandstrukturen aus 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** [62, 77]

Die in den erfolgreichen Synthesen von A.-D. SCHLÜTER ET AL. verwendeten Bisobenzofurane als Bisdienkomponente sollten sich durch Benzobisthiete ersetzen lassen, so daß auch auf diesem Weg Bandstrukturen mit Heteroatomen in den Einzelsträngen erhältlich sein sollten. Erste vielversprechende Versuche hierzu wurden von B. ROSE [62, 77] durchgeführt, einige der hierbei erhaltenen Addukte zeigt Abbildung 2.26. Die für die gewinkelten Strukturen verwendeten Bisdienophile sind recht aufwendig zu synthetisieren, so daß hier eventuell dadurch eine Vereinfachung zu erreichen wäre, daß man das linear angeordnete Bisthiet durch seine gewinkelten Homologen ersetzt, welche man dann mit einfacheren linearen Bisdienophilen zu ebenfalls gewinkelten Bandstrukturen umsetzen könnte. Das Erzeugen gewinkelter Strukturen ist, wie schon oben erwähnt, deshalb erstrebenswert, da dadurch eine Kristallisation der entstehenden Produkte erschwert wird, und die Möglichkeiten für intermolekulare Wechselwirkungen ebenfalls herabgesetzt sein sollten. Beides sollte die Erreichung höherer Molekulargewichte zur Folge haben, da sich die Polymere nicht mehr so frühzei-

tig durch Präzipitation einem weiteren Kettenwachstum entziehen können. Auf diese Weise erhaltene Bandpolymere sollten sich, z. B. durch Deprotonierung, in geladene Spezies überführen lassen, ähnlich wie die von T. FREUND [28, 29] untersuchten Heteroacenleiterpolymere, welche strukturelle Ähnlichkeiten mit den von B. ROSE [62, 77] beschriebenen Molekülen haben (siehe Abbildung 2.26). Die so erzeugten geladenen Spezies sollten elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Die größten Probleme bei der Synthese von Bandstrukturen ausgehend von Benzobisthieten bestehen bislang in der nur sehr unbefriedigenden Zugänglichkeit dieser Verbindungen in präparativ ausreichenden Mengen. Sobald diese Probleme beseitigt sind, sollte es möglich sein, auch von den gewinkelten Bisthieten Modellverbindungen und Oligomere mit Leiterstruktur zu erhalten. Die prinzipielle Eignung der gewinkelten Bisthiete zur Bildung von DIELS-ALDER-Addukten konnte in dieser Arbeit gezeigt werden.

2.2 Thietsynthesen

2.2.1 Synthese von gewinkelten Benzobisthieten [63]

Das Interesse an gewinkelten Benzobisthieten gründet sich, in Analogie zum linearen $2H,5H$ -Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]thiet **18**, auf die verschiedenen, nachfolgend näher beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten für diesen Verbindungstyp. Zum einen ist dies die Verwendung als Bisdienkomponente für die Darstellung ausgedehnter oligo- bzw. polycyclischer heteroaromatischer Systeme — im Idealfall Bandpolymere [61, 62] oder Cyclacene [53, 62] (siehe Abbildung 2.27) — durch Poly-DIELS-ALDER-Reaktion. Zum anderen ist aber auch die Eignung der Benzobisthiete als Ausgangspunkt für die Synthese von Thioheterocyclen, eine wichtige Motivation für die Herstellung der gewinkelten Benzobisthiete, da durch sie das synthetische Spektrum der durch das lineare Benzobisthiet erschlossenen neuen thioheterocyclischen Verbindungen [58] nochmal erheblich erweitert wird.

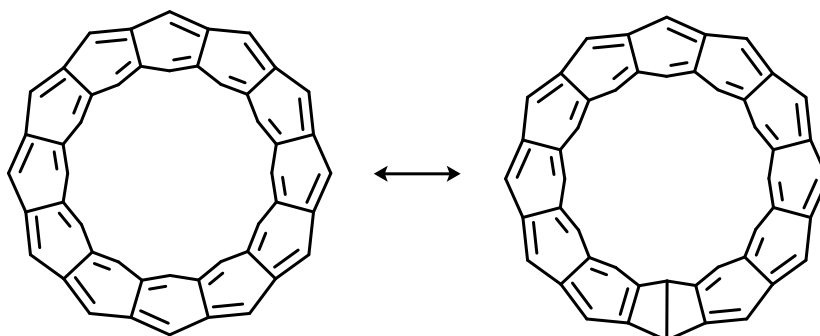


Abbildung 2.27: In die Ebene projiziertes [12]Cyclacen

(KEKULÉ- und DEWAR-Resonanzstruktur nach M. ZANDER [105])

Wie auch schon im Abschnitt zu Poly-DIELS-ALDER-Reaktionen im vorhergehenden allgemeinen Kapitel zu Bandstrukturen (**2.1.5**, S. 31 ff) erwähnt, können bei der Synthese linearer Bänder Probleme bzgl. der Produktstabilität und auch der -löslichkeit auftreten.

Bei linear anellierten Aromaten (Poly[*n*]acenen) kommt es zu einer Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte π -System, bei zunehmender Größe der Systeme führt dies zu einem stetigen Ansteigen der Reaktivität innerhalb der Reihe der Poly[*n*]acene, was gleichbedeutend ist mit einer kontinuierlichen Stabilitätsabnahme. Bei

angular anellierten Strukturen dagegen tritt nach der Inseltheorie keine vollständige Delokalisierung der π -Elektronen auf, stattdessen kann man sich diese Systeme als eine Aneinanderreihung von Aromatizitätsinseln vorstellen, d. h. sie besitzen eine höhere Delokalisierungsenergie als vergleichbare lineare Systeme und somit eine höhere Stabilität.

Die für Poly[n]acene bestehenden Stabilitätsprobleme trafen z. T. auch für die ausgehend vom linearen *2H,5H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]thiet **18** erzeugten heteroaromatischen Strukturen zu, wenngleich die Schwefelatome durch die Konjugationsunterbrechung eine Stabilisierung bewirken. Eine Verringerung dieser Probleme läßt sich durch die Synthese von nichtlinearen Strukturen erreichen; solche gewinkelten Strukturen kann man durch Poly-DIELS-ALDER-Reaktion prinzipiell auf zwei Wegen erhalten, entweder durch den Einsatz von gewinkelten Bisdienophilen oder durch die Verwendung nichtlinearer Bisdiensysteme; gegebenenfalls kann auch eine Kombination von gewinkelten Bisdienophilen und Bisdienen erfolgen. Eine Stabilitätserhöhung für vollständig konjugierte Bänder läßt sich durch Vermeidung von Poly[n]acen-Strukturen erreichen, stark vereinfachend kann man sagen, daß die Stabilität eines Moleküls mit der Anzahl der „Winkel“ im Molekül zunimmt. Die größte Stabilität wird bei den vollständig angular anellierten Aromaten erreicht, den sogenannten „Zick-Zack-Kohlenwasserstoffen“; qualitativ läßt sich dies durch die größere Anzahl möglicher KEKULÉ-Strukturen erklären. Auch für den Übergang von Cyclacenen zu vollständig angular anelliert aufgebauten Cyclopolyacenen („Zick-Zack-Cyclopolyacene“) erwartet man aus HMO-Rechnungen eine erhebliche Zunahme der thermodynamischen und kinetischen Stabilität, die qualitativ durch eine größere Anzahl möglicher KEKULÉ-Strukturen erklärt werden kann [105, S. 67 ff].

Bisher gibt es nur theoretische Untersuchungen zu Cyclacenen und anderen vollständig konjugierten, gürtelförmigen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, da ihre Synthese selbst bislang nicht gelungen ist. Einen interessanten Überblick über solche Strukturen und die bei ihrer Synthese auftretenden präparativen Herausforderungen, sowie Betrachtungen zur Stabilität und Reaktivität solcher Systeme — sowohl der zum Ziel gesetzten gürtelförmigen Cyclen, als auch offenkettiger Vorstufen hierzu — liefert die Arbeit von W. D. NEUDORFF [66]. In ihr kommt die schon vorher in der Gruppe von A.-D. SCHLÜTER [49, 84] erfolgreich für die Synthese des ersten, ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden, vollständig ungesättigten Leiterpolymers eingesetzte Fluorantheneinheit wieder zum Einsatz (siehe hierzu auch Abbildung 2.25, S. 33).

Die Einführung gewinkelter Strukturelemente in kettensteife Oligo- bzw. Polyaromaten, sowie die Anknüpfung flexibler Seitenketten an diese, bewirkt eine Störung des Kristallverbandes, eine Verringerung der Wechselwirkung zwischen den Molekülen und eine Steigerung der Entropiezunahme beim Lösungsvorgang, wodurch das Schmelz- und Löslichkeitsverhalten positiv beeinflusst werden [7].

Als gewinkelte Bisdiensysteme für die Synthese solcher stabileren „Nicht-Poly[n]acen-Strukturen“ bieten sich z. B. gewinkelte Benzobisthiete an. Eine weitere Motivation für den Einsatz der Bisthiete wäre die Möglichkeit bei den Bisdienophilen von gewinkelten auf lineare Strukturen ausweichen zu können, da die Synthese von gewinkelten Bisdienophilen mit möglichst sperrigen Resten oft problematischer bzw. mit erheblich höherem Aufwand verbunden ist, als die Herstellung eines linearen Bisdienophilsystems mit entsprechenden Seitengruppen. Für von Bisthieten ausgehende Synthesen ist es zwingend erforderlich die löslichkeitsvermittelnden Gruppen in den Bisdienophilen zu haben, da die Herstellung von Bisthieten mit zusätzlichen solubilisierenden Resten aufgrund ihrer blitzpyrolytischen Generierung ausgeschlossen ist.

In Anlehnung an die Synthesesequenz von A. MAYER [58] zur Darstellung des „linearen“ *2H,5H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiets **18** ist es in dieser Arbeit gelungen zwei „gewinkelte“ Benzobisthiete zu synthetisieren, wobei auch hier von den verschiedenen Möglichkeiten zur Thietsynthese (siehe Abbildung 2.1, S. 8) letztlich wieder die von A. MAYER [51] schon mehrfach erfolgreich benutzte Route nach Y. MAO und V. BOEKELHEIDE [50] über die Arylhydroxymethylthiole zum gewünschten Ziel führte.

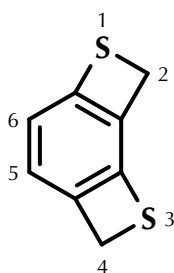


Abbildung 2.28: *2H,4H*-Benzo[1,2-*b*:3,4-*b'*]bisthiet

Die Bezeichnungen „linear“ und „gewinkelt“ dienen als vereinfachende „Grobunterscheidung“ der verschiedenen möglichen Anellierungsmuster der Benzobisthiete; sie beziehen sich auf die geometrische Anordnung der beiden an den Benzolkern anellierten

Thietringe und erschließen sich beim Betrachten der verschiedenen Bisthiet-Strukturen (siehe Abbildung 2.2, S. 9) sofort.

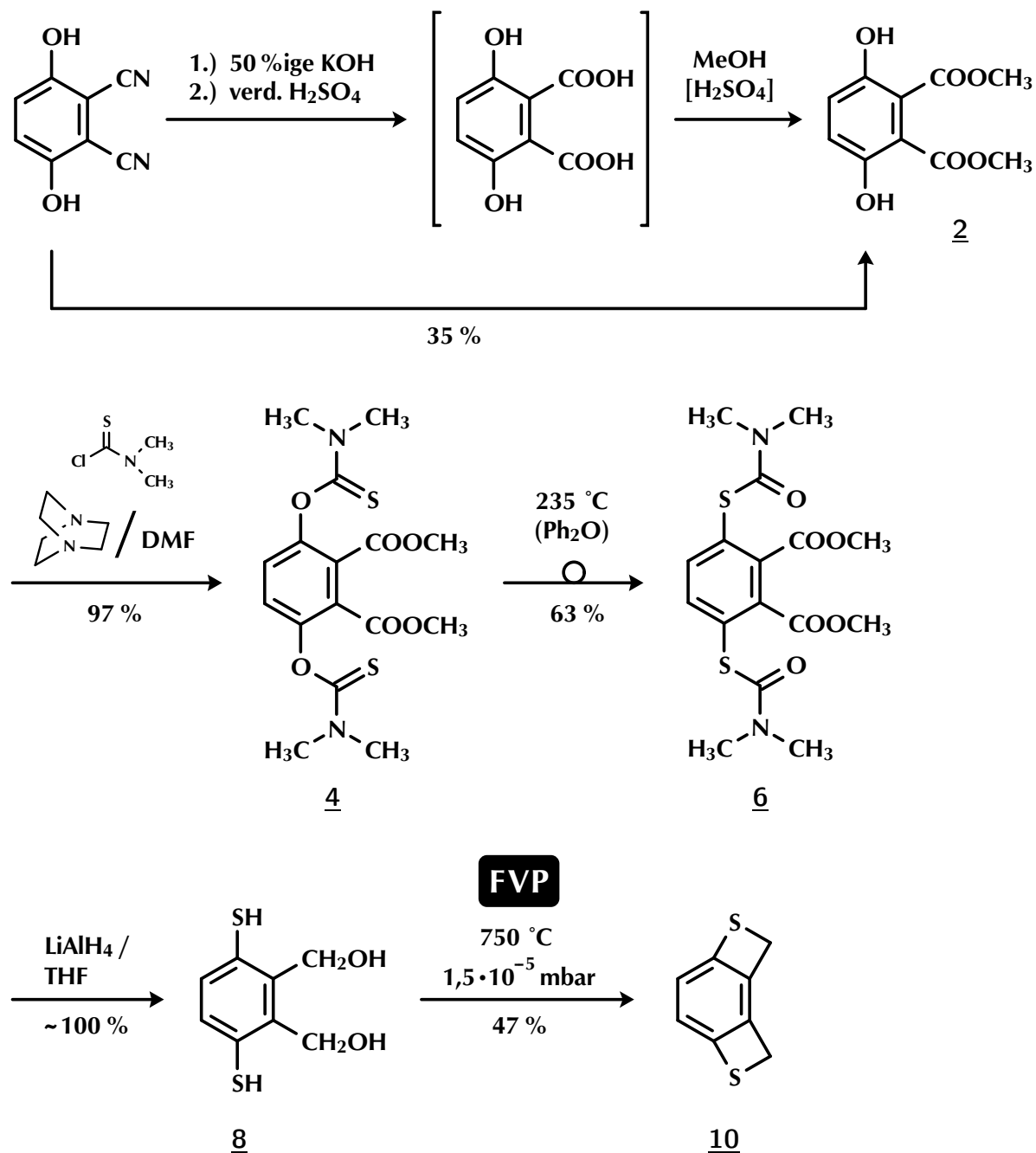
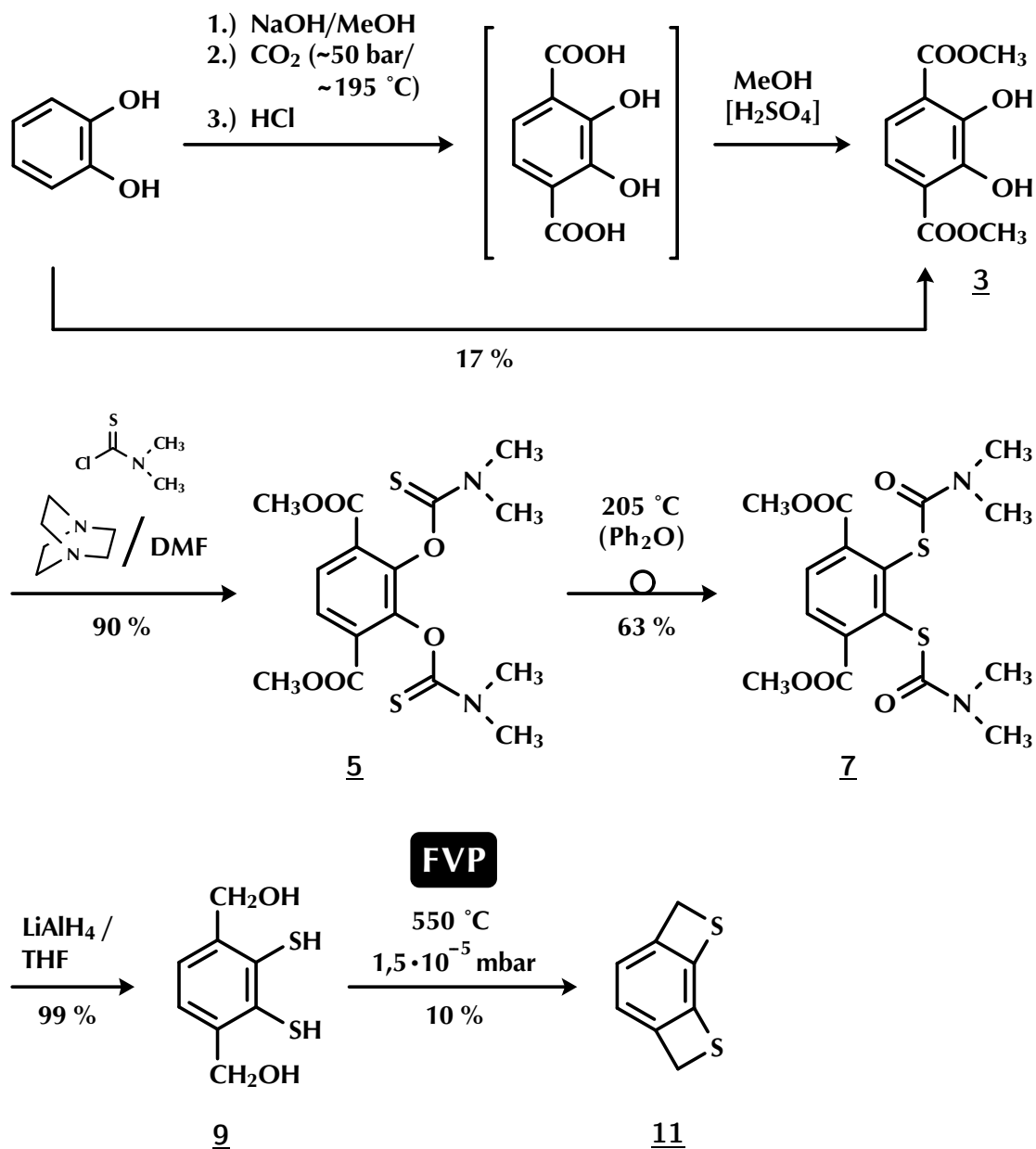


Abbildung 2.29: Synthese von 2H,3H-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

Im Nachfolgenden wird die Synthese der beiden gewinkelten Benzobisthiete *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10** und *1H,4H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11** beschrieben. Beide Moleküle sind hochsymmetrisch; sie besitzen eine durch den Benzolring verlaufende Symmetrieebene, welche senkrecht zur Molekülebene steht. Theoretisch wäre auch noch eine dritte asymmetrische Struktur für ein gewinkeltes Benzobisthiet möglich, bei der die beiden Thietringe mit dem zentralen Benzolkern in der in Abbildung 2.28 gezeigten Weise anelliert wären; dieses Isomer wird hier jedoch nicht weiter betrachtet.

Die beiden Synthesesequenzen für die Bisthiete **10** und **11** (siehe Abbildungen 2.29 und 2.30) sind nahezu identisch; sie unterscheiden sich nur bei der Synthese der Dicarbonsäurediester im ersten Reaktionsschritt, sowie in den Reaktionsbedingungen für die NEWMAN-KWART-Reaktion (siehe Abschnitt **2.1.2**, S. 14) und die Blitz-Vakuum-Pyrolyse (siehe Abschnitt **2.1.3**, S. 17). In einem Fall wird aus 2,3-Dicyanohydrochinon durch zweimalige Nitrilverseifung die 3,6-Dihydroxyphtalsäure erhalten, im anderen Fall wird ausgehend von Brenzkatechin durch eine zweifache Carboxylierung nach KOLBE-SCHMITT die 2,3-Dihydroxyterephthalsäure hergestellt. Beide Carbonsäuren wurden nicht rein isoliert, sondern direkt mit Methanol zu den entsprechenden Estern **2** bzw. **3** umgesetzt. Aus diesen wurden durch Umsetzung mit Dimethylthiocarbamoylchlorid (DMTCC) in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) die Bis(*O*-dimethylthiocarbamoyl)ester **4** bzw. **5** erhalten. Die hierbei erhaltenen Bis-*O*-ester werden anschließend thermisch nach NEWMAN-KWART zu den korrespondierenden Bis(*S*-dimethylthiocarbamoyl)estern **6** bzw. **7** umgelagert. Diese Reaktion erfolgt auch hier wieder in Lösung (Diphenylether) bei Temperaturen oberhalb 200 °C und führt, verglichen mit den Reaktionen bei denen pro Molekül nur eine Gruppe umgelagert werden muß, zu einer deutlich geringeren Ausbeute, da bei zwei umzulagernden Gruppen ein höherer Anteil an thermischen Zersetzungsprodukten auftritt. Die dünnschichtchromatographische Kontrolle des Reaktionsverlaufs wird durch das Vorhandensein einer zusätzlichen umzulagernden Gruppe erschwert, wodurch unter Umständen weitere Ausbeuteverluste resultieren können.

Die nach der Abtrennung der Zersetzungsprodukte erhaltenen Bis-*S*-ester werden anschließend durch LiAlH₄-Reduktion in THF zu den entsprechenden Hydroxymethylmercaptoarenen **8** und **9** umgewandelt; diese können dann durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse unter zweifacher H₂O-Extrusion zu den Bisthieten transformiert werden. Das Benzobisthiet **10** bildet sich unter „Standardbedingungen“ (T = 750 °C), beim zweiten Benzobisthiet **11** führten diese jedoch nur zu einer minimalen Produktausbeute, wobei das Produkt weitgehend durch Zersetzungsprodukte überlagert war und nur aufgrund

Abbildung 2.30: Synthese von 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11**

der bekannten bzw. erwarteten Signallage im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert werden konnte. Da bei den anderen nach der Methode von Y. MAO und V. BOEKELHEIDE [50] synthetisierten Thieten Zersetzungsprodukte nicht in diesem Ausmaß beobachtet wurden, war es naheliegend anzunehmen, daß die Reaktionstemperatur für die Bildung

dieses Thiets zu hoch ist und daher das in einem ersten Reaktionsschritt gebildete Bisthiet **11** direkt nach seiner Entstehung auf seinem Weg durch die restliche Heizzone wieder thermisch zersetzt wird. Unter diesen Bedingungen liegt ein uneinheitlicher Reaktionsverlauf vor, der fast ausschließlich zu einer Vielzahl von, nicht näher charakterisierten, Nebenprodukten führt.

Die für die Bildung dieses Thiets geeigneten Reaktionsbedingungen wurden iterativ ermittelt, d. h. es wurde durch Variation der Pyrolysetemperatur der Punkt gesucht, der das Optimum zwischen der Beobachtung unerwünschter Zersetzungsprodukte und dem Erhalt von nichtumgestztem Edukt darstellte. Dabei hat sich eine Ofentemperatur von 550 °C für die Bildung des Benzobisthiets **11** als am besten geeignet erwiesen.

Weiterhin war die im Vergleich zu den anderen Thietvorstufen noch geringere Eduktflüchtigkeit problematisch, die für das Bisthiet **11**, trotz Optimierung der Pyrolysebedingungen, in der niedrigsten beobachteten Ausbeute aller bisher synthetisierten Thiete resultierte.

Anfangs erschien die Synthese aufgrund der verschiedenen oben erwähnten Schwierigkeiten als aussichtslos, da die geringe Eduktflüchtigkeit und die „falsche“ Reaktionstemperatur nur verschwindend geringe Mengen an Pyrolysat ergab und dieses ausschließlich aus Zersetzungsprodukten zu bestehen schien. Das gewünschte Bisthiet **11** war nur aufgrund der vorliegenden Erfahrungen ¹H-NMR-spektroskopisch zu „erahnen“. Präparativ konnte das Thiet erst erhalten werden, nachdem durch den Einsatz einer Öldiffusionspumpe ein erheblich besseres Vakuum zur Verfügung stand, so daß trotz der sehr niedrigen Eduktflüchtigkeit und den schon mehrfach beschriebenen Problemen mit der Zersetzung von Hydroxymethylmercaptoarenen durch Kondensationsreaktionen, der durch Molekulardestillation bewirkte Substanzfluß durch den Reaktor so weit gesteigert werden konnte, daß nachweisbare Produktmengen entstanden.

Trotzdem blieben die Synthesen der Benzobisthiete **10** und **11** mit Schwierigkeiten behaftet und die erzielten Ausbeuten unbefriedigend, da auch der Einsatz der Öldiffusionspumpe nur eine Steigerung des Substanzflusses durch die Apparatur bewirkte, aber das Problem der Eduktkondensation (siehe hierzu auch Abschnitt **2.1.3**, S. 22) nicht beseitigte. Daher mußte auch hier ein Kompromiß für ein weiteres Dilemma gefunden werden. Kleinere Ansätze ergeben niedrigere relative Eduktverluste und höhere relative Produktausbeuten, bei größeren Ansätzen kehrt sich dieser Sachverhalt dagegen um, und man erhält höhere relative Eduktverluste bei niedrigeren relativen Produktausbeuten. Trotzdem erhält man bei größeren Ansätzen eine höhere absolute Produktausbeute pro Zeit bzw. präparativem Aufwand.

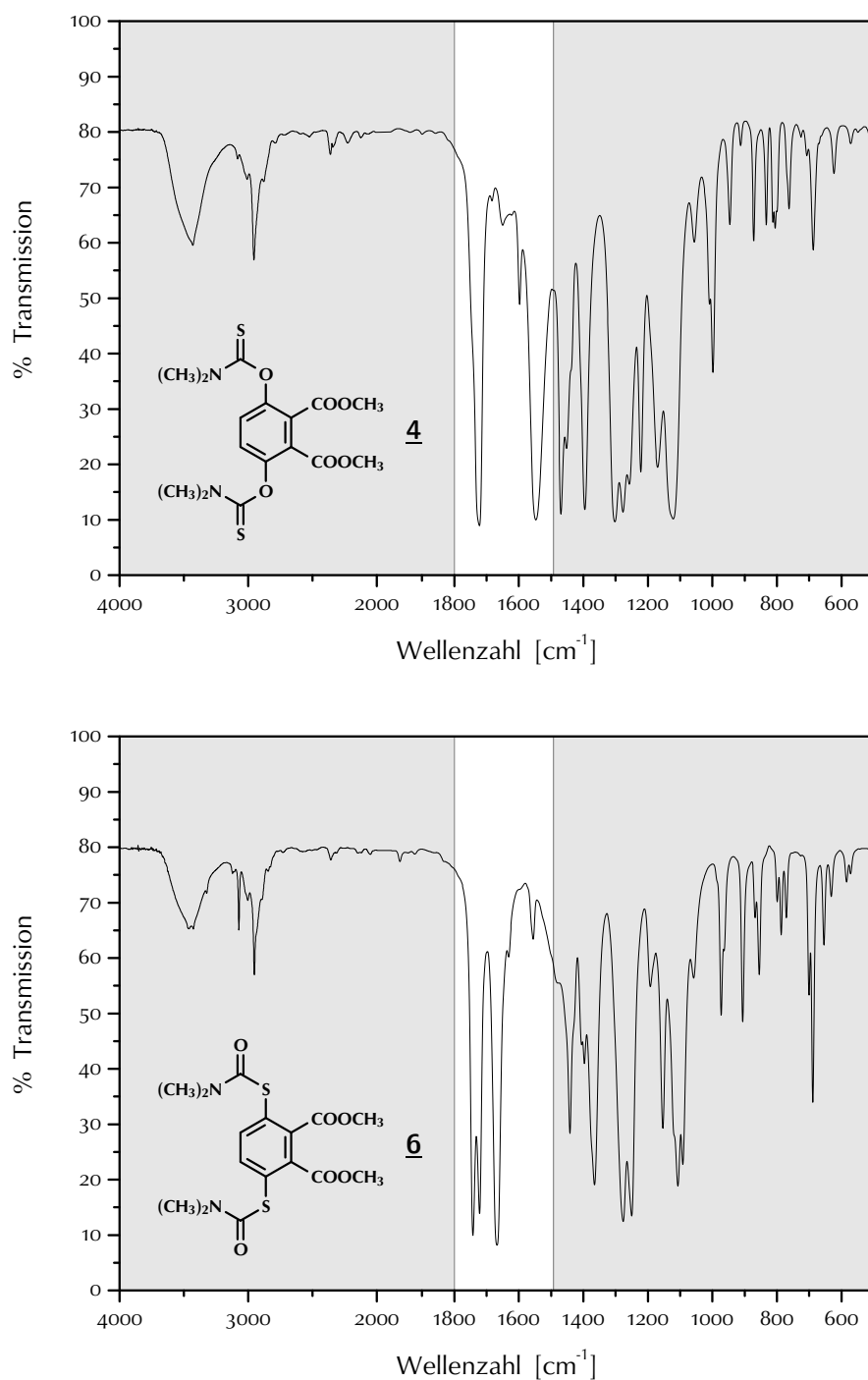


Abbildung 2.31: IR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (**4** \rightarrow **6**)
(KBr, Perkin-Elmer FT-IR-Spektrometer Spectrum GX)

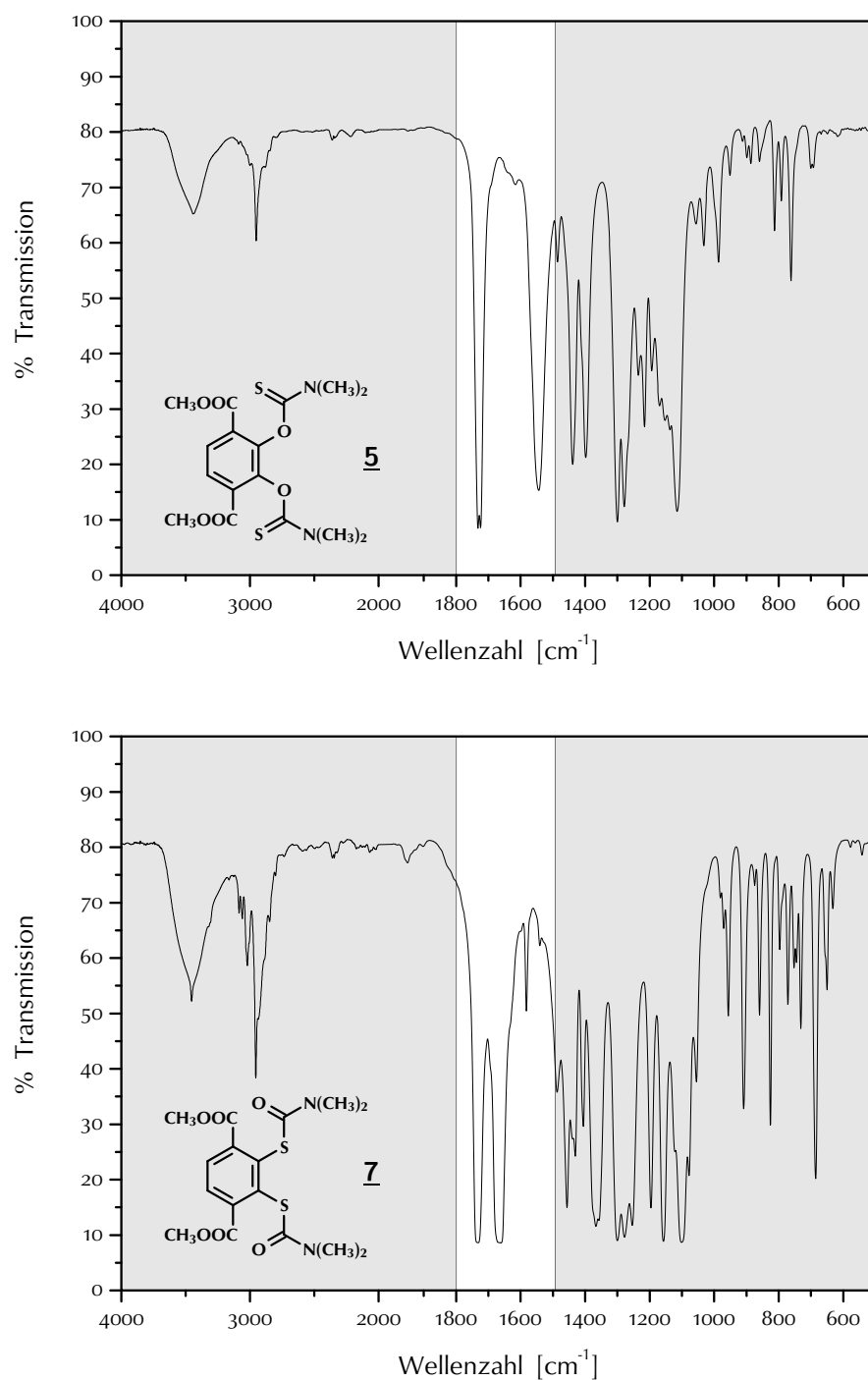


Abbildung 2.32: IR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (**5** \rightarrow **7**)
(KBr, Perkin-Elmer FT-IR-Spektrometer Spectrum GX)

Lösung für das „Dreiecksproblem“ Senkung der Verluste an nur begrenzt vorhandenem, wertvollem Edukt, Erzeugung möglichst hoher Produktmengen und vertretbarer präparativer und zeitlicher Aufwand, war schließlich eine Ansatzgröße zwischen 0,2 und 1 mmol zu pyrolysierendem Edukt.

Zusätzlich muß man noch die geringe Stabilität der beiden Bisthiete **10** und **11** berücksichtigen, d. h. man kann zwar theoretisch beliebige Thietmengen durch Akkumulation entsprechend vieler Reaktionsansätze erzeugen, hat aber in der Praxis das Problem, daß die Thiete durch „Zerfall“ in ihrer präparativ zur Verfügung stehenden Menge wieder abnehmen und zudem „verschmutzen“.

Die in beiden Synthesesequenzen enthaltene NEWMAN-KWART-Umlagerung (siehe Abbildungen 2.29 (**4** \rightarrow **6**) und 2.30 (**5** \rightarrow **7**)) hat charakteristische und sehr deutlich beobachtbare spektroskopische Veränderungen zur Folge, sowohl im IR-Spektrum, als auch in den ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren. Bei beiden Bisthiocarbaminsäure-*O*-estern **4** und **5** tritt in den IR-Spektren (siehe Abbildungen 2.31 und 2.32) im Bereich von $1\,500\text{--}1\,550\text{ cm}^{-1}$ eine starke Bande auf, die für diesen Verbindungstyp charakteristisch zu sein scheint und auch in den Spektren anderer Substanzen dieses Strukturtyps zu beobachten ist (siehe hierzu Literatur 51). Es handelt sich bei dieser Bande jedoch nach E. PRETSCH ET AL. [75] nicht um eine Thiocarbonylbande — diese müßte für *O*-Ester der Thiocarbaminsäure im Bereich von $\pm 1170\text{ cm}^{-1}$ liegen —, obwohl die Bandenform einer Carbonylbande sehr ähnlich ist. Diese Bande verschwindet bei jeder NEWMAN-KWART-Umlagerung und es taucht stattdessen für die neugebildete Carbonylgruppe in den Spektren der Thiocarbaminsäure-*S*-ester **6** und **7** eine zweite Carbonylbande auf, die gegenüber der vorhandenen Estercarbonylbande immer nach kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Die (eigentliche) Thiocarbonylbande ($\pm 1170\text{ cm}^{-1}$) und ihr Verschwinden nach dem Umlagerungsschritt ist in den Spektren nicht eindeutig zu erkennen, da sie zu sehr durch andere starke Banden des „Fingerprint“-Bereichs überlagert wird.

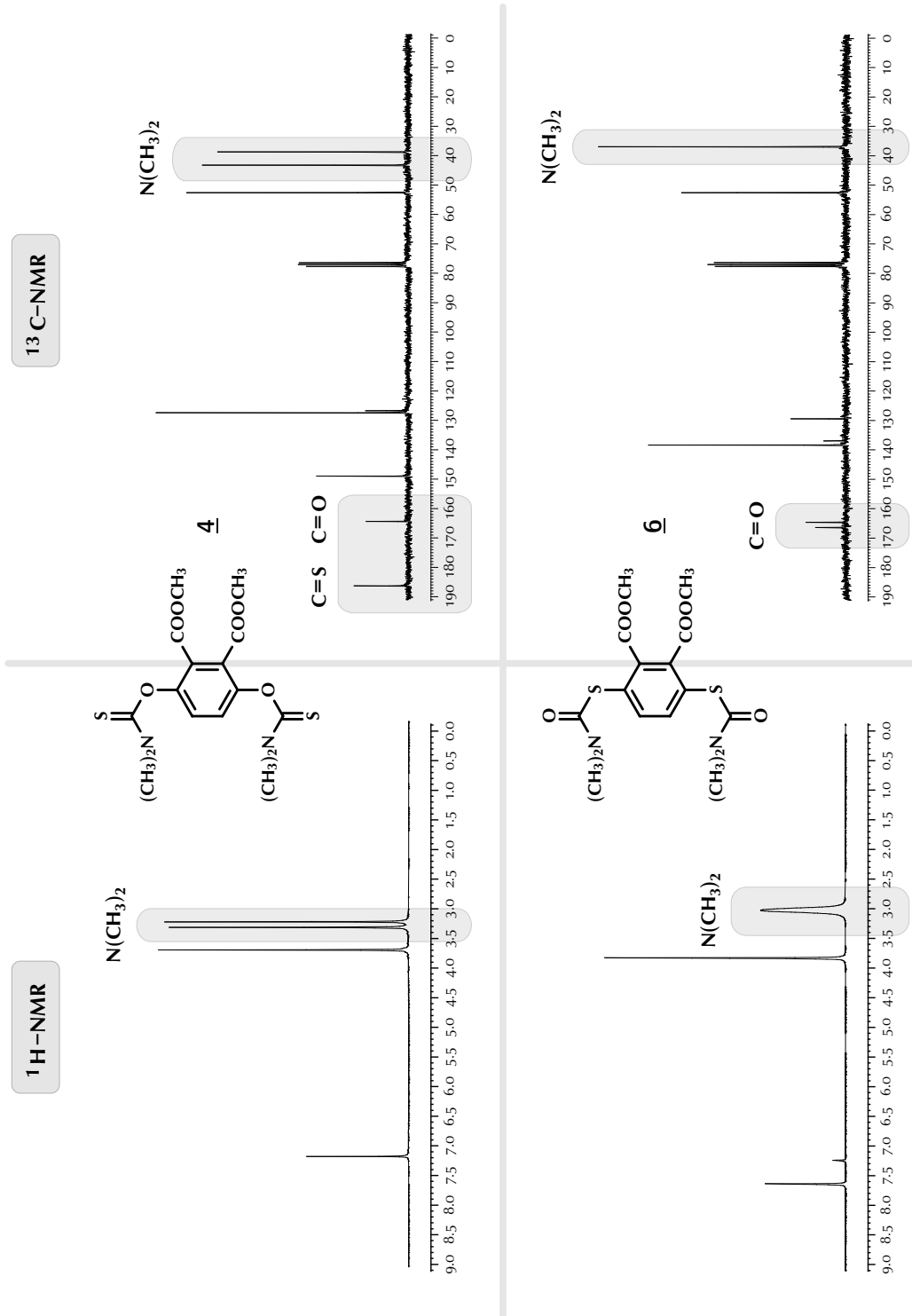
Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe Abbildungen 2.33 und 2.34) der Bisthiocarbaminsäure-*O*- und *S*-ester **4**, **5**, **6** und **7** sind bedingt durch die hohe Symmetrie der Moleküle sehr einfach und bestehen nur aus wenigen Signalen, zeigen aber für die durch die NEWMAN-KWART-Umlagerung hervorgerufene Umwandlung vom *O*-Ester zum *S*-Ester sehr charakteristische Änderungen der Anzahl der Signale und z. T. auch der Signalform. Im ^1H -NMR-Spektrum der beiden *O*-Ester **4** und **5** sieht man zwei deutlich getrennte Singulett-Signale für die beiden äquivalenten Methylgruppen am Amidstickstoff, dies beruht auf der Rotationshinderung der Dimethylamino-

gruppen in direkter Nachbarschaft zu den sterisch anspruchsvollen Thicarbonylgruppen, wodurch die freie Rotation der $N(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe so stark verlangsamt wird, daß man im Rahmen der NMR-Zeitskala zwei verschiedene CH_3 -Gruppen sieht. Die nach der Umlagerung erhaltenen *S*-Ester **6** und **7** dagegen zeigen nur noch ein gemeinsames, mehr oder weniger breites Singulett-Signal für beide Methylgruppen, da aufgrund des geringeren Raumbedarfs der Carbonylgruppe die Rotationshinderung abnimmt und daher die beiden CH_3 -Gruppen im Rahmen der NMR-Zeitskala beginnen äquivalent zu werden, wodurch es zur Koaleszenz der beiden vorher scharf getrennten Singulett kommt. Möglicherweise unterscheiden sich auch *O*- und *S*-Ester im Doppelbindungscharakter der $\text{>N} \cdots \underset{\text{X}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}$ -Gruppierung.

In den ^{13}C -NMR-Spektren verhält es sich ähnlich, man erhält in den beiden *O*-Estern **4** und **5**, aufgrund der Rotationshinderung durch die Thiocarbonylgruppe, wieder zwei Einzelsignale für die beiden Amidmethylgruppen, jedoch sind diesmal nach der Umlagerung zu den *S*-Estern **6** und **7** die Absorptionen der beiden Methylgruppen isochron, daran wird in schöner Weise deutlich, daß im ^{13}C -NMR eine andere „Zeitskala“ — geringere zeitliche Auflösung — als im ^1H -NMR vorliegt, da sich diesmal, trotz gleicher Rotationsfrequenz der $N(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, nur noch ein völlig scharfes Signal für beide Methylgruppen zeigt.

Als weiteres in den ^{13}C -NMR-Spektren sichtbares Resultat der NEWMAN-KWART-Umlagerung zeigt sich zusätzlich noch das Verschwinden der Signale der Thiocarbonylgruppen, die gegenüber den Carbonylgruppen um 20–25 ppm nach tieferem Feld verschoben sind, und das Auftreten einer zweiten Carbonylgruppe in direkter Nachbarschaft zum schon vorhandenen Carbonylsignal.

Die NMR-Spektren der gewinkelten Bisthiete **10** und **11** sind aufgrund der intramolekularen Symmetrieebene der Moleküle sehr einfach. Für das Bisthiet **10** sieht man im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett für die beiden aromatischen Protonen bei $\delta = 6.87$ und bei $\delta = 4.16$ ein weiteres Singulett für die vier Methylenprotonen der beiden Thietringe. Das ^1H -NMR-Spektrum des Benzobisthiets **11** sieht qualitativ betrachtet nahezu identisch aus, da es sich in den Signallagen nur geringfügig unterscheidet; der Wert der chemischen Verschiebung der beiden aromatischen Protonen ist leicht hochfeldverschoben (6.59 ppm), die vier CH_2 -Protonen dagegen haben einen geringen Tieffeldshift erfahren und liegen bei 4.27 ppm. Vergleicht man diese Daten zusätzlich mit denen des linearen Benzobisthiets **18** ($\delta = 6.57 \text{ CH}_{\text{ar}}$ und $\delta = 4.22 \text{ CH}_2$), so stellt man fest, daß die chemische Verschiebung der aromatischen und der Methylen-Protonen nur eine geringe Varianz bezüglich des Anellierungsmusters aufweist. Die ^{13}C -NMR-Spektren zei-

Abbildung 2.33: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (**4** → **6**)

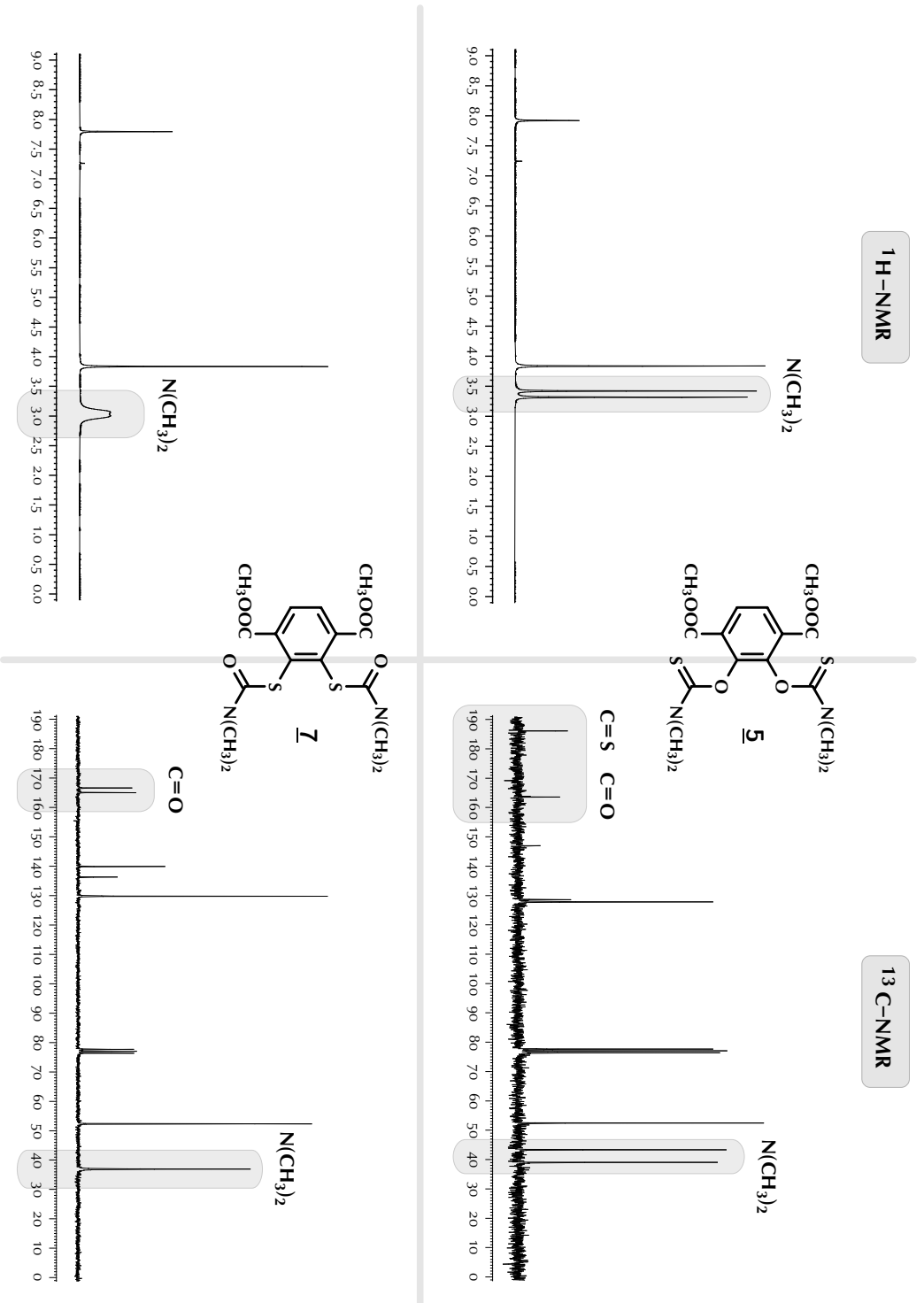


Abbildung 2.34: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren zur NEWMAN-KWART-Umlagerung (**5** → **7**)

gen jeweils vier Signale, 34.7 ppm (**10**) und 37.8 ppm (**11**) für die Methylengruppen in den Thietringen, sowie 121.5 ppm (**10**) und 119.1 ppm (**11**) für die protonen tragenden aromatischen Kohlenstoffatome. Die jeweils vier quartären Kohlenstoffatome der Bisthiete **10** und **11** ergeben jeweils zwei Signale, die jedoch wegen ihrer ähnlichen Lage, nur mit Hilfe eines einfachen breitbandenkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums, den jeweiligen Molekülzentren nicht zweifelsfrei zugewiesen werden können. Für eine eindeutige Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale der quartären Kohlenstoffe in den gewinkelten Benzobisthieten **10** und **11** wurde daher der **heteronukleare Kern-Overhauser-Effekt** (*Nuclear Overhauser Effect* (NOE)) herangezogen [36, S. 127 f]. Beim (hetero-)NOE handelt es sich um eine Wechselwirkung benachbarter Kerne, welche eine Veränderung der Signalintensität bewirkt, wobei die Besonderheit darin liegt, daß die Interaktion nicht über die Bindungen, sondern über den „Raum“ erfolgt. Verantwortlich ist hierfür eine Dipol–Dipol-Wechselwirkung deren Abstandsabhängigkeit zu $1/r^6$ proportional ist, woraus folgt, daß der Kern-Overhauser-Effekt nur für räumlich sehr dicht benachbarte Kerne in Erscheinung tritt. Praktisch geht man dabei so vor, daß man in die Resonanzfrequenz eines bekannten Kerns eine zusätzliche Einstrahlung vornimmt und dann über die Intensitätszunahme der Signale benachbarter Kerne eine Zuordnung vornimmt. Da der Effekt klein sein kann, bildet man zur Verdeutlichung ein Differenz-

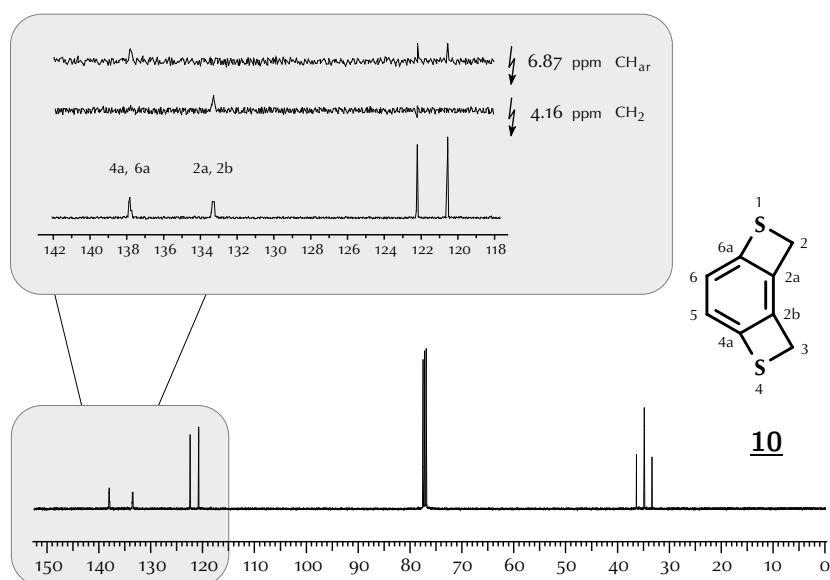


Abbildung 2.35: Hetero-NOE-spektroskopische Zuordnung der C_q -Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

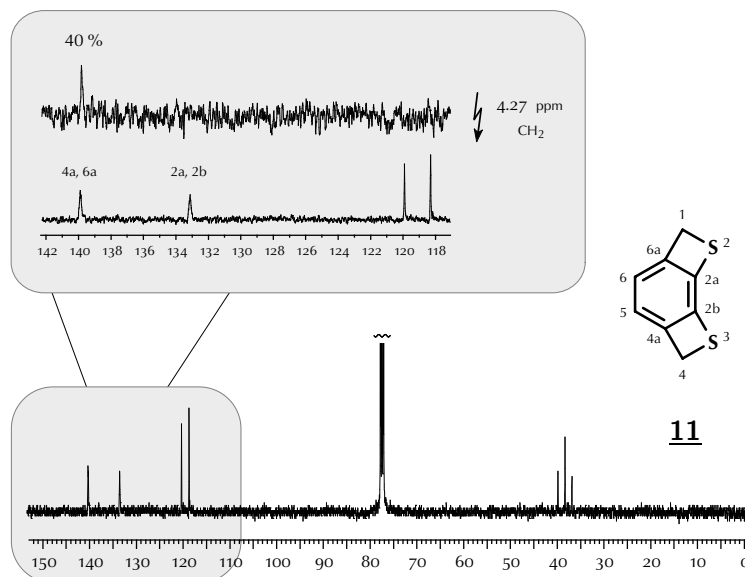


Abbildung 2.36: Hetero-NOE-spektroskopische Zuordnung der C_q -Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von $1H,4H$ -Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthieth **11**

spektrum aus dem Normalspektrum und dem NOE-Spektrum. Im konkreten Fall heißt das, daß ein gekoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum der Benzobisthiete **10** und **11** aufgenommen wird, sowie Spektren, bei denen in die Resonanzfrequenzen der CH_2 -Protonen der Thietringe bei $\delta = 4.16$ (**10**) und $\delta = 4.27$ (**11**) eingestrahlt wird; beim Bisthieth **10** erfolgte noch zusätzlich eine Einstrahlung in die Resonanzfrequenz der aromatischen Protonen bei $\delta = 6.87$. Die aus den Normalspektren und den NOE-Spektren gebildeten Differenzspektren zeigen dann nur noch den Kern-Overhauser-Effekt für das quartäre C-Atom, welches den geringsten Abstand zur CH_2 -Gruppe bzw. zum aromatischen Proton aufweist. Die in den Molekülen **10** und **11** vorliegenden berechneten Abstände zwischen den CH_2 -Protonen und den quartären C-Atomen zeigen die mittels MOPAC und SCHAKAL erzeugten Abbildungen 2.37 und 2.38. Aus den NOE-Differenzspektren für das Bisthieth **10** (siehe Abbildung 2.35) erhält man bei Einstrahlung auf die aromatischen Protonen bei 6.87 ppm ein Differenzsignal bei $\delta = 137.9$ für die C_q 4a und 6a und bei Anregung der CH_2 -Gruppe durch Einstrahlen bei 4.16 ppm sieht man das zweite Differenzsignal für die C_q 2a und 2b bei $\delta = 133.3$. Anhand der Signalaufspaltungen im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man nochmals eine zusätzliche Bestätigung für die Zuordnungen der anderen C-Atome. Im NOE-Differenzspektrum des Benzobisthiets **11** (siehe Abbildung 2.36) erhält man bei 139.8 ppm ein Signal mit

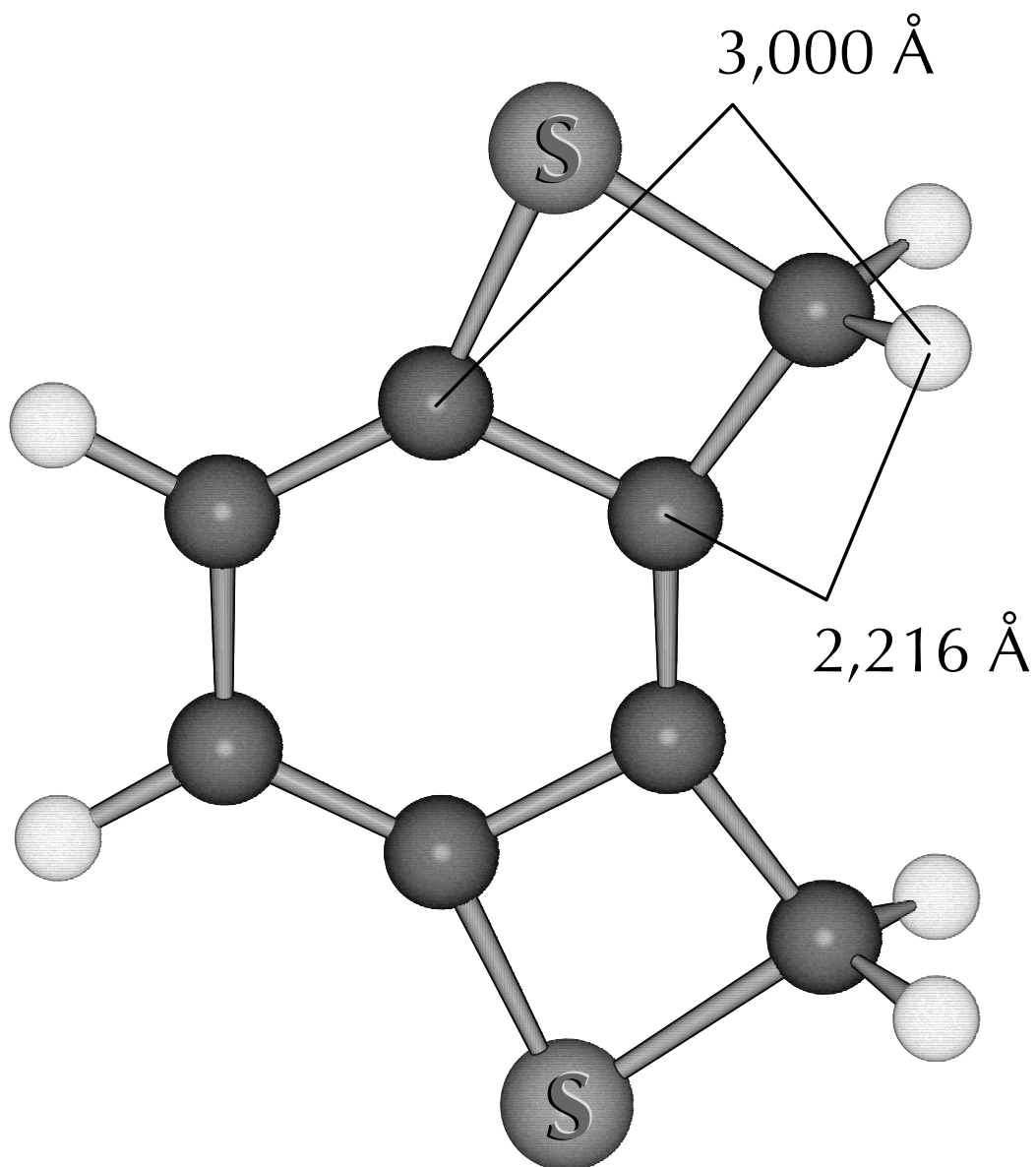


Abbildung 2.37: MNDO geometrieoptimierte Struktur von 2H,3H-Benzo[1,2-b:4,3-b']-bisthiet **10** (MOPAC/Schakal)

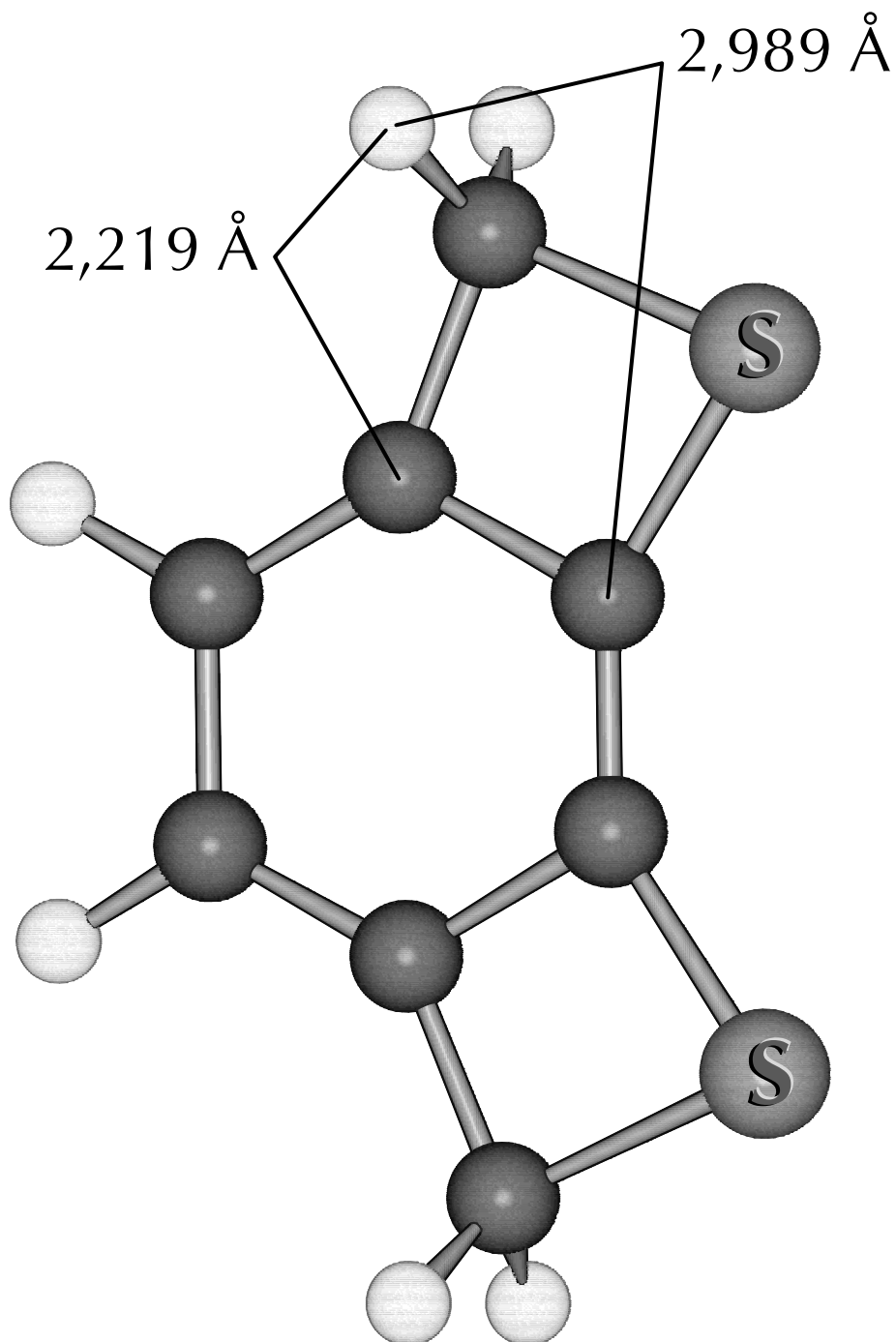


Abbildung 2.38: MNDO geometrieoptimierte Struktur von 1H,4H-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]-bisthiol **11** (MOPAC/Schakal)

40 % Intensität, welches den beiden C_q 4a und 6a zugeordnet wird. Für die Verschiebung der beiden verbleibenden C_q 2a und 2b ergibt sich damit automatisch 133.1 ppm; auch hier kann man im gekoppelten Spektrum wieder schön die für das jeweilige Substitutionsmuster erwartete Signalmultiplizität der übrigen C-Atome erkennen.

2.2.2 Synthese von 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26**

Die Synthese des 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** erfolgt gemäß der Vorschrift von A. MAYER [54]. Dazu geht man wie folgt vor: Man nimmt käufliche 1-Hydroxy-2-naphthalincarbonsäure und verestert diese mit Methanol oder Ethanol; den hierbei erhaltenen Ester setzt man mit *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid (DMTCC) in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) in DMF bei Raumtemperatur um. Den daraus resultierenden *O*-Ester lagert man nach NEWMAN-KWART (siehe Abschnitt 2.1.2, S. 14) in Diphenylether thermisch zum entsprechenden *S*-Ester um. Dieser wird anschließend mit $LiAlH_4$ in THF zum Hydroxymethylnaphthylmercaptan reduziert, welches mittels einer Blitz-Vakuum-Pyrolyse bei 750 °C unter 1,4-Eliminierung von Wasser zum 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** umgewandelt wird. In Abbildung 2.39 wird die vorstehend beschriebene Synthesesequenz zum Aufbau des 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiets **26** gezeigt.

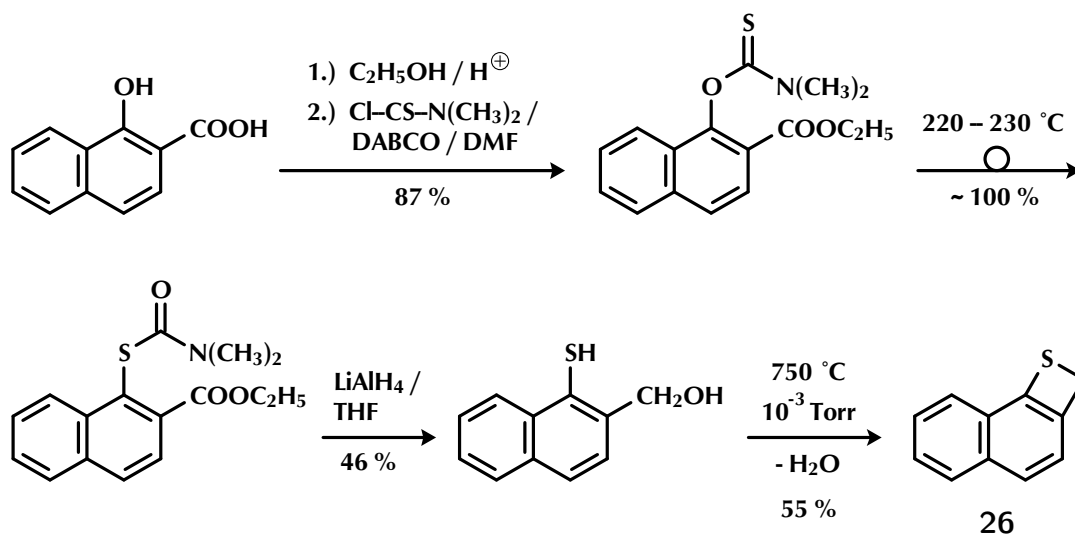


Abbildung 2.39: Synthese des 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiets **26**

Das synthetische Interesse an 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** beruht auf der vielseitigen Eignung zur Darstellung einer großen Zahl von neuartigen Thioheterocyclen, die es mit den anderen Arenothieten gemeinsam hat. In dieser Arbeit wurde dieses Potential zum Aufbau von Thioheterocyclen untersucht, dabei wurde sein Reaktionsvermögen mit einigen verschiedenen Dienophilen exemplarisch überprüft, wobei auch Doppelbindungssysteme mit Heteroatomen zur Anwendung kamen. Die dabei synthetisierten Verbindungen werden in Abschnitt **2.4.1** (S. 53 ff) diskutiert.

Ein weiterer interessanter Zugang zu 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** wurde von D. GRÖSCHL [79] erarbeitet. Hierbei geht man vom 2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylmethyl)-1-naphthol aus, welches nach einer Vorschrift von A. R. KATRITZKY ET AL. [43] hergestellt werden kann. Dieses wird analog der Synthesesequenz in Abbildung 2.39 zum 2-(1*H*-Benzotriazol-1-ylmethyl)-1-naphthalinthiol umgesetzt und dieses anschließend in einer Blitz-Vakuum-Pyrolyse bei 750 °C zum 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** transformiert (siehe Abbildung 2.3, S. 9). Dabei wird dann aber statt Wasser 1*H*-Benzotriazol als Abgangsgruppe extrudiert, welches allerdings unter den Pyrolysebedingungen weiter zerfällt zum 1-Cyclopentadiencarbonitril (im Gleichgewicht mit 2-Cyclopentadiencarbonitril), so daß man das 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** als 1:1-Gemisch mit den Cyclopentadiencarbonitrilen erhält und daher einen, zwar einfachen aber dennoch zusätzlichen, Reinigungsschritt durchführen muß; da auch die erzielbare Ausbeute keinen Vorteil gegenüber der bisherigen Synthese nach A. MAYER [54] darstellt, ist letztere weiterhin präparativ zu bevorzugen.

2.2.3 Thiete über die Pyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen

Bei fast allen Thietsynthesen aus *o*-Mercaptoarylmethanolen über Blitzvakuumpyrolyse besteht das Problem eine sehr gering flüchtige Vorstufe durch Molekulardestillation in den Pyrolyseofen einzubringen; Ursache für die Schwerflüchtigkeit ist der stark polare Eduktcharakter. Zur Vermeidung dieser Problematik kann man versuchen, geeignete, stärker flüchtige Pyrolysevorstufen zu finden. Die gewünschte Erhöhung der Flüchtigkeit kann z. B. durch eine Veresterung oder Acetalisierung der polaren Gruppen erreicht werden, welche im Allgemeinen zu einer Verringerung der intermolekularen Wechselwirkungen führt, woraus wiederum ein Ansteigen des Dampfdrucks resultiert. Allerdings soll hier nicht verschwiegen werden, daß bei diesem Vorgehen die Gefahr besteht, daß das veränderte Pyrolyse-Edukt auch zu einer Abänderung des Pyrolyseverlaufs zu unerwünschten, völlig abweichenden Produkten führen kann. Man muß

daher derivatisierte Edukte sicherlich in jedem Einzelfall auf ihre Eignung für die gewünschte Synthese überprüfen.

Ein weiterer Vorteil, den man sich von der Verwendung leichter flüchtiger, derivatisierter Edukte verspricht, ist die Vermeidung der oftmals hohen Eduktverluste durch Kondensationsreaktionen, die bei der Pyrolyse der *o*-Mercaptoarylmethanole auftreten können (siehe auch Abschnitt **2.1.3**, S. 22 f).

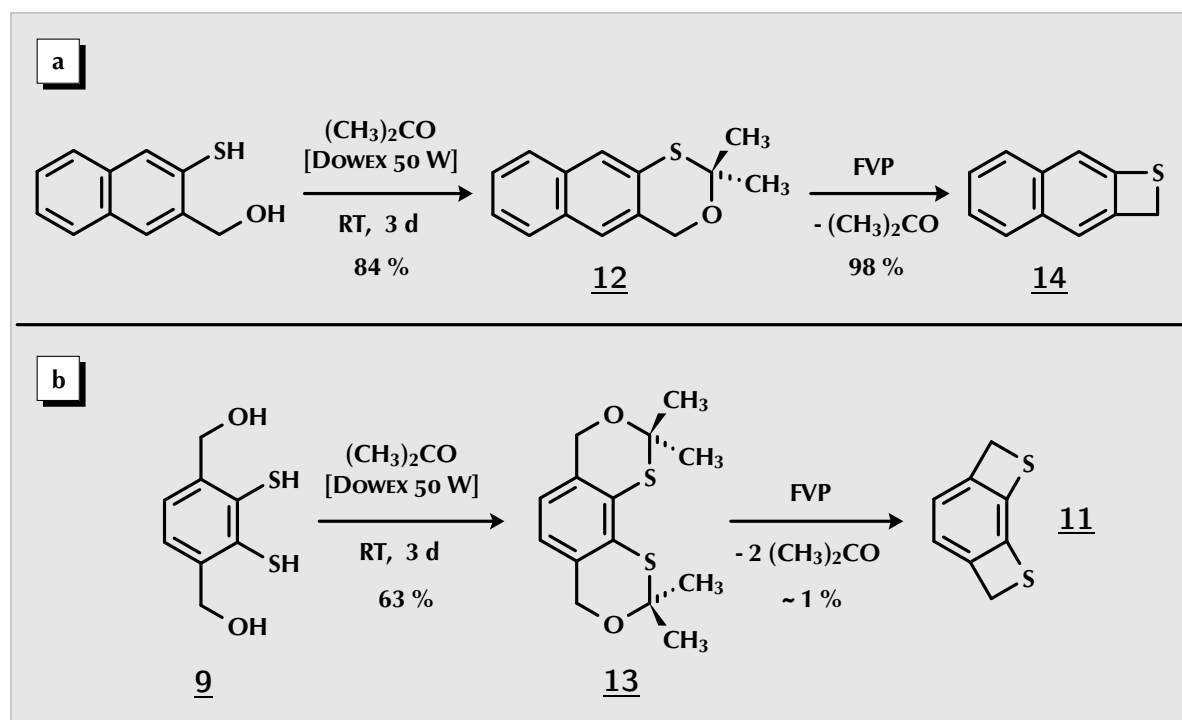


Abbildung 2.40: Thietsynthesen über cyclische O,S-Acetale

- a.) 2*H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet **14** aus
4*H*-2,2-Dimethylnaphtho[2,3-*d*][3,1]oxathiin **12**
- b.) 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11** aus
4*H*,7*H*-2,2,9,9-Tetramethylbenzo[2,1-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]oxathiin **13**

Bei den hier untersuchten Derivaten handelt es sich um die cyclischen O,S-Acetale 4*H*-2,2-Dimethylnaphtho[2,3-*d*][3,1]oxathiin **12** und 4*H*,7*H*-2,2,9,9-Tetramethylbenzo[2,1-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]oxathiin **13**, die man aus 3-Mercapto-2-naphthalinmethanol bzw. 2,3-Dimercapto-1,4-phenyldimethanol **9** durch Reaktion mit Aceton, in Gegenwart

des sauren Ionentauschers DOWEX 50 W als Katalysator, nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur erhält. Diese O,S-Acetale bilden sich sehr leicht, wie man schon bei der NMR-Spektroskopie der *o*-Mercaptoarylmethanole mit Aceton-d₆ als Lösungsmittel feststellen kann. Daher führt man die Messung dieser Edukte, trotz ihrer schlechteren Löslichkeit, besser in CDCl₃ durch.

Die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **12** und **13** sind recht einfach; so erhält man für das O,S-Acetal **12** bei $\delta = 7.80, 7.71, 7.69$ und 7.45 die Signale für die aromatischen Protonen des Naphthalinringgrundkörpers, bei 5.00 ppm erhält man ein Singulett für die Methylengruppe im Oxathiin-Ring und bei 1.68 ppm beobachtet man schließlich die beiden exocyclischen Methylgruppen am Oxathiin-Ring. Das Spektrum des O,S-Acetals **13** ist sogar noch einfacher aufgebaut, da sich hier aufgrund der Symmetrie des Moleküls die Anzahl der Signale auf die Hälfte reduziert. Man beobachtet bei $\delta = 6.86$ ein Singulett für die beiden aromatischen Protonen, bei 4.84 ein Singulett für die vier Methylenprotonen in den beiden Oxathiin-Ringen und bei 1.63 ppm ein Singulett für die zwölf Methylprotonen an beiden Oxathiin-Ringen. Im EI-MS von 4*H*-2,2-Dimethylnaphtho[2,3-*d*][3,1]oxathiin **12** erhält man neben dem Molekülionenpeak $M^{+\bullet}$ auch ein Fragment der Masse 172 als den Peak mit der höchsten Intensität; dieses Bruchstück hat die Masse des 2*H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet **14** und entspricht einer Abspaltung von Aceton aus dem Molekül **12**. *Die Beobachtung des „Thietpeaks“ im EI-Massenspektrum einer Pyrolysevorstufe hat sich als ein nützliches Indiz zur Beurteilung der Eignung des Edukts für die Thietsynthese herausgestellt.* Dieser Zusammenhang läßt sich sogar dahingehend verallgemeinern, daß in der EI-Massenspektroskopie zu beobachtende Fragmentierungen sich oftmals in Übereinstimmung mit der thermolytischen bzw. photolytischen Reaktivität der betreffenden Substanzen befinden. Diese Analogien zwischen den Reaktivitäten haben zwar keine generelle Gültigkeit, sondern müssen für den jeweilig interessierenden Fall verifiziert werden, nichtsdestotrotz stellen sie aber einen sehr nützlichen Anhaltspunkt dar, da EI-Massenspektren sehr schnell und einfach zugänglich sind. Die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen zu dieser Thematik wurden z. B. von R. C. DOUGHERTY in einem Übersichtsartikel [19] zusammengetragen. Bezogen auf die „Thietchemie“ trifft dieser Zusammenhang nicht nur auf die üblicherweise für die Thietsynthesen verwendeten Pyrolysevorstufen, die Hydroxymethylarylthiole, zu, sondern auch auf die hier besprochenen cyclischen O,S-Acetale und wurde von A. MAYER [51, S. 37 ff] ebenfalls z. B. für cyclische Carbonate beobachtet, die sowohl im EI-MS, als auch in der Blitz-Vakuum-Pyrolyse die Extrusion eines CO₂-Moleküls zeigten; die Pyrolyse dieser Carbonate führte ausnahmslos zu den entsprechenden Thieten (siehe auch Kapitel **2.3**, S. 62 ff).

Die Blitz-Vakuum-Pyrolyse der beiden cyclischen O,S-Acetale verläuft sehr unterschiedlich; so erhält man aus dem 4*H*-2,2-Dimethylnaphtho[2,3-*d*][3,1]oxathiin **12** durch Pyrolyse bei 600 °C das 2*H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet **14** in einer Ausbeute von 98 % und in hoher Reinheit; die spektroskopischen Daten des Thiets **14** entsprechen denen der Literatur [54]. Von der Ausbeute her betrachtet ist die Synthese des Thiets **14** über das cyclische O,S-Acetal **12** eine gleichwertige Alternative zur Synthese von A. MAYER [54] aus 3-Mercapto-2-naphthalinmethanol, hat allerdings gegenüber dieser den „Nachteil“ eines zusätzlichen, nicht notwendigen Reaktionsschritts. Die Pyrolyse des zweiten O,S-Acetals dagegen verläuft weitaus schlechter, so erhält man aus 4*H*,7*H*-2,2,9,9-Tetramethylbenzo[2,1-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]oxathiin **13** das 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11** nur in sehr schlechter Ausbeute (~ 1 %). Die schlechte Ausbeute ist auf ein ungenügendes „Fliegen“ des Edukts durch die Pyrolyseapparatur zurückzuführen, dieses weist trotz seines erheblich geringer polaren Charakters, verglichen mit 2,3-Dimercapto-1,4-phenylendimethanol **9**, offensichtlich nur eine sehr geringe Flüchtigkeit auf, zusätzlich kommt es zu einer teilweisen Zersetzung des O,S-Acetals **13**, bei der sich eine geringe Menge einer unlöslichen Substanz unbekannter Struktur bildet, die in ihrer Beschaffenheit einer gelblichen transparenten Folie ähnelt. Beim restlichen, löslichen Pyrolyserückstand handelt es sich laut ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchung um reines Edukt **13**. Die spektroskopischen Daten der erhaltenen geringen Produktmenge entsprechen der Struktur des 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11**. Aufgrund der hier nur erzielbaren schlechten Ausbeute ist auch die Pyrolyse des zweiten O,S-Acetals **13** keine präparative Alternative zur Synthese des 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11** über das entsprechende Hydroxymethylarylthiol **9**; obgleich auch dieses nur mit geringer Ausbeute zum korrespondierenden Thiet **11** umgesetzt werden kann.

2.2.4 Versuch zur Synthese von Thieten über Sulfenylchloride

Die Motivation für die Herstellung von Thieten aus Sulfenylchloriden durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse ist, wie bei der Pyrolyse der cyclischen O,S-Acetale, die Hoffnung auf eine höhere Eduktflüchtigkeit aufgrund verringerter polarer, intermolekularer Wechselwirkungen und eine dadurch verkürzte Pyrolysedauer; diese ginge einher mit geringeren Eduktverlusten durch Selbstkondensation und damit höheren Ausbeuten an Thiet. Bei geringeren Verlusten durch Kondensation wären größere Eduktmengen auf einmal pyrolysierbar als bei der Pyrolyse von Hydroxymethylarenthiolen, da bei diesen die präparativ „sinnvolle“ Eduktmenge auf ein Millimol oder sogar noch geringere

Mengen begrenzt ist; der Eduktverlust durch Selbstkondensation ist nicht nur von der Edukttemperatur abhängig, auch die Zeitdauer der thermischen Belastung hat einen entscheidenden Einfluß. Die Höhe der Edukttemperatur „regelt“ sowohl die Geschwindigkeit der Pyrolyse (Eduktampfdruck), als auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Selbstkondensation. Bei einer, durch die Geometrie der Pyrolyseapparatur und die Eduktflüchtigkeit gegebenen, konstanten Transportrate des Edukts durch die Heizzone bedeutet eine Vergrößerung der Eduktmenge pro Ansatz also automatisch eine Verlängerung der Versuchsdauer und damit des Zeitraumes in dem Nebenreaktionen im Edukt ablaufen können. Zwar läßt sich durch starke Erhöhung der Eduktmenge die absolute Ausbeute an Produkt steigern, aber diese Steigerung wird durch überproportional vergrößerte Eduktverluste erkauft, was in Anbetracht der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Eduktmengen unökonomisch ist. Diese Vorabbemerkungen treffen auf fast alle in dieser Arbeit durchgeführten Pyrolysereaktionen zu.

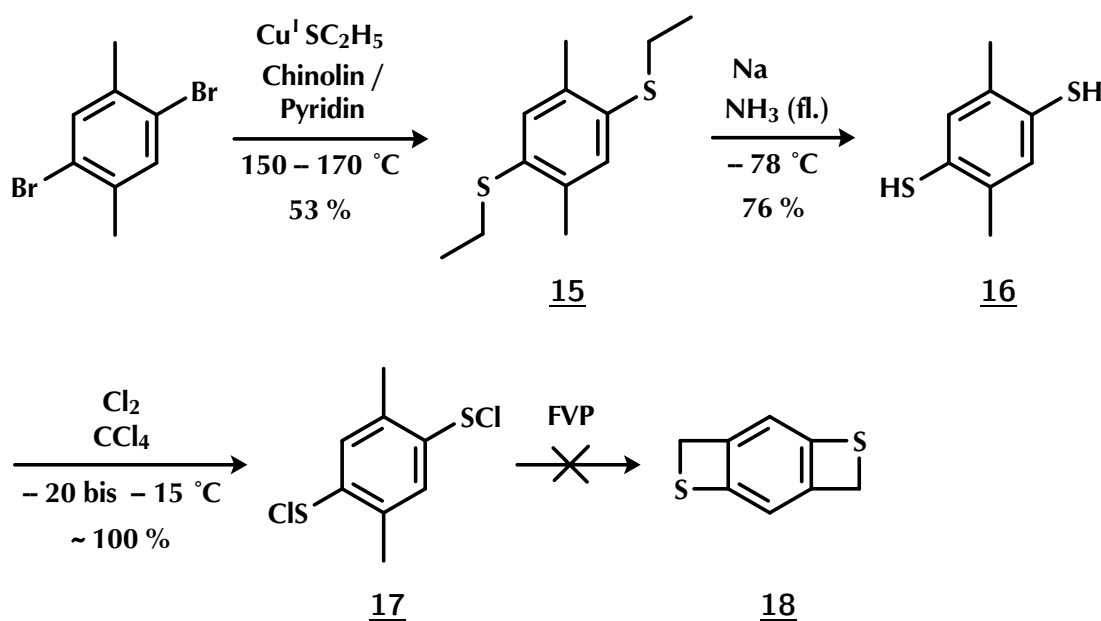


Abbildung 2.41: Versuch zur Synthese von 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** über das Bissulfenylchlorid **17**

Die Synthese des 2,5-Dimethyl-1,4-bis(sulfenylchlorid)s **17** ist mehrstufig; sie geht von 2,5-Dibrom-*p*-xylyl aus, welches im ersten Schritt in Analogie zu den Vorschriften von A. MAYER und R. ADAMS ET AL. [1,3,51] zum Bisthioether 2,5-Bis(ethylthio)-1,4-dimethylbenzol **15** umgesetzt wird. Dazu benötigt man frisch hergestelltes $\text{Cu}^{\text{I}}\text{SC}_2\text{H}_5$,

welches ebenfalls nach den vorgenannten Vorschriften synthetisiert wird. Aus dem Dithioether **15** erhält man durch reduktive Etherspaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ das entsprechende freie Bisthiol **16** [2,28,51], aus welchem man dann anschließend durch Reaktion mit trockenem Chlor in wasserfreiem CCl_4 das Bissulfenylchlorid **17** erzeugt [23,51]. Eine längere Reaktionsdauer der Chlorierung des Bisthiols **16** zum entsprechenden Bissulfenylchlorid **17** führt zu einem deutlich verunreinigten Reaktionsprodukt. Bei den entstandenen Nebenprodukten könnte es sich unter anderem um oxidativ gebildete, disulfidisch verknüpfte Dimere handeln, zumindest macht dies die Interpretation der Integration und der chemischen Verschiebung der Nebenproduktsignale der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie plausibel; allerdings zeigt das EI-Massenspektrum kein Signal für das „Dimere“. Man sieht im **EI-Massenspektrum** des Bissulfenylchlorid **17** bei $m/z = 238$ den Molekülpeak mit einem Cl_2 -Muster, neben diesem findet sich ein Signal mit $m/z = 203$, welches durch die Abspaltung eines Chloratoms verursacht wird, sowie der 100%-Peak bei $m/z = 171$, was dem Verlust einer SCl -Gruppe entspricht. Weiterhin lassen sich noch einige „kleinere“ Fragmente beobachten, jedoch keines mit einem m/z -Verhältnis, welches aus einer ein- oder zweifachen HCl -Fragmentierung resultieren würde, und entsprechend die Masse eines Mono- oder Bisthiets aufwiese. Siehe hierzu auch die Bemerkung zum „**Thietpeak**“ in EI-Massenspektren von Pyrolyseprodukten auf S. 56. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **15**, **16** und **17** sind entsprechend der hohen Molekülsymmetrie sehr einfach und weisen nur die halbe Signalzahl auf, so daß man jeweils nur ein aromatisches Singulett, sowie die entsprechenden aliphatischen Signale erhält.

Der Versuch aus dem Bissulfenylchlorid **17** durch **Blitz-Vakuum-Pyrolyse** das $2H,5H$ -Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiol **18** herzustellen, wurde bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dabei wurde als Pyrolysedauer jeweils ein Tag gewählt; der Druck in der Apparatur war in allen Fällen gleich und lag bei 8×10^{-4} mbar. Die variablen Bedingungen waren die Edukttemperatur und die Ofentemperatur.

Allen drei gewählten Pyrolysebedingungen war gemeinsam, daß sich völlig uneinheitliche Reaktionsverläufe ergaben, bei denen sich eine Vielzahl nicht näher charakterisierter Produkte bildete; die Bildung des gewünschten $2H,5H$ -Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiol **18** konnte jedoch in keinem der drei untersuchten Fälle festgestellt werden. Weshalb auch die Pyrolyse des Bissulfenylchlorids **17** als synthetische Alternative für die Darstellung des Bisthiets **18** ausscheidet; es war nicht einmal die erhoffte höhere Flüchtigkeit des Bissulfenylchlorids **17** zu beobachten.

Einzig bei der bei $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführten Pyrolyse konnten überhaupt die für das Bisthiol **18** typischen Singulett-Signale bei $\delta = 6.57$ und 4.21 detektiert werden,

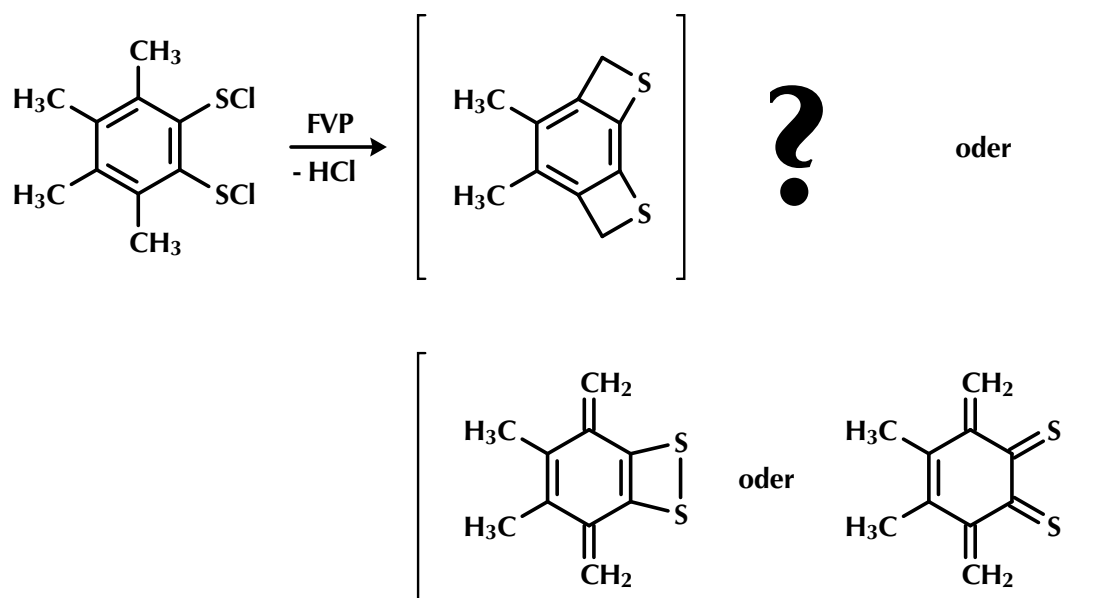


Abbildung 2.42: Kurzwegpyrolyse von 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)-benzol und die dabei theoretisch möglichen Reaktionsprodukte bei zweifacher HCl-Abspaltung

allerdings mit einem völlig „falschen“ Intensitätsverhältnis und begleitet von weiteren Signalen, deren genaue strukturelle Zuordnung nicht möglich war. Da sich auch im EI-Massenspektrum kein Molekülpeak für das Bisthiet **18** zeigte, stattdessen aber ein 100%-Signal bei $m/z = 170$ gefunden wurde, welches der Abspaltung von HSCl aus dem Bissulfenylchlorid **17** entsprechen würde, mußte auch in diesem Fall davon ausgegangen werden, daß sich das Bisthiet **18** nicht gebildet hat. Alle Annahmen über die Struktur des gebildeten Hauptprodukts hatten nur rein spekulativen Charakter und wurden in Anbetracht des angestrebten Syntheseziels nicht weiter verfolgt, zumal die Produktausbeute nur gering war und die gesamte Reaktion mit starken Ablagerungen von Zersetzungsprodukten innerhalb der Heizzone des Pyrolyseofens einherging.

Die Pyrolyse von Bissulfenylchloriden ist auch schon von H. BOCK und P. RITTMAYER [8] untersucht worden, allerdings handelte es sich dabei „nur“ um die PE-spektroskopische¹ Untersuchung der Thermolyseprodukte der Kurzwegpyrolyse von 3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-bis(chlormercapto)benzol (siehe Abbildung 2.42), wobei hier das synthetische Interesse der Darstellung eines Tetramethylbenzodithiets galt,

¹PES bzw. PE-Spektroskopie \equiv Photoelektronen-Spektroskopie

welches durch Cl_2 -Abspaltung aus dem Bissulfenylchlorid entstehen sollte. Da die PES jedoch eine HCl-Abspaltung aus dem Edukt ergab — dieses läßt sich im PE-Spektrum der Thermolyseprodukte eindeutig identifizieren — und auch der Vergleich der restlichen Daten mit MNDO berechneten Bildungsenthalpien möglicher Produkte einer zweifachen HCl-Elimination am besten mit dem Bisthiet korrelierte, wurde dessen Bildung angenommen.

2.3 Synthese von Thietäquivalenten für die gewinkelten Bisthiete

Das synthetische Interesse an den Thieten beruht zu einem großen Teil auf ihrer Eigenschaft als latente Diene. Diese werden meist schon bei moderaten Temperaturen — siedendes Toluol — als hochreaktive Thiochinonmethid-Zwischenstufen aus den korrespondierenden Thieten erhalten. Allerdings ist für die Thietherstellung immer eine Blitz-Vakuum-Pyrolyse erforderlich, dieser Syntheseschritt stellt jedoch einen stark limitierenden Faktor für die auf dem Thiochinonmethid aufbauenden weiteren Umsetzungen dar, da bei den Pyrolysen in der Regel prinzipbedingt nur kleine Umsätze erzielt werden können und daher meist nur sehr geringe Thietmengen synthetisch zur Verfügung stehen. Ein weiterer nicht zu unterschätzender Nachteil der Thiete ist ihre oft nur begrenzte Lagerbeständigkeit. Es scheint daher erstrebenswert Substanzen zu finden, aus denen sich das gleiche Thiochinonmethid-System wie aus den Thieten generieren läßt, die sich aber im Gegensatz zu den Thieten in größeren Mengen und unter Umgehung des Pyrolyseschritts darstellen lassen, und die sich durch eine größere Stabilität auszeichnen.

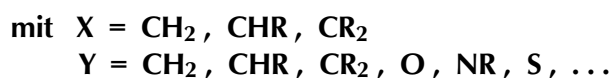
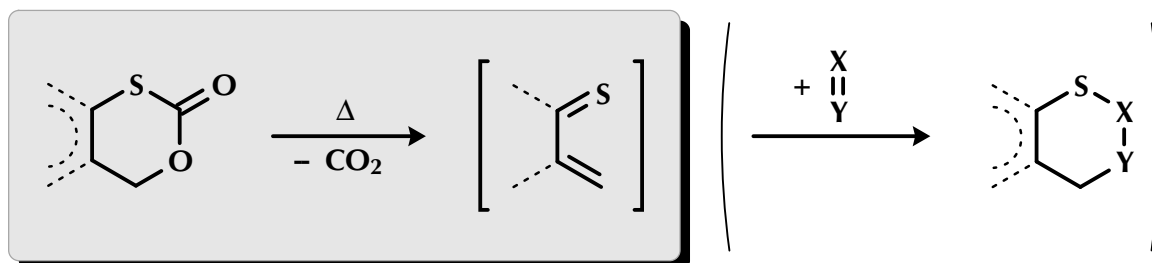


Abbildung 2.43: Thermische Generierung des hochreaktiven Thiochinonmethid-Systems aus aromatisch anellierten cyclischen Carbonaten und potentielle Abfangreaktionen

In der Arbeit von A. MAYER [51, 59] konnte gezeigt werden, daß sich cyclische Carbonate, die aus den Hydroxymethylarenthiolen mit der Phosgenalternative „Diphosgen“ erhalten wurden, als solche Thietäquivalente verhalten. Die Thietäquivalenz der

cyclischen Carbonate bedeutet, daß sich diese, wie die entsprechenden Thiete selbst, als Dienkomponente in Cycloadditionen vom DIELS-ALDER-Typ einsetzen lassen, wobei auch hier zuerst noch ein „Aktivierungsschritt“ erforderlich ist. Dieser findet als Lösungsthermolysen in Form einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion unter CO₂-Abspaltung statt; dabei bilden sich ebenfalls die mit den jeweiligen Thieten korrespondierenden, hochreaktiven, Thiochinonmethid-Zwischenstufen, welche dann in Gegenwart eines geeigneten Dienophils in einer Abfangreaktion zum DIELS-ALDER-Cycloaddukt reagieren (siehe Abbildung 2.43). Besonders geeignet sind hochsiedende Dienophile, wie z. B. Dimethylfumarat oder Diethylfumarat, die dann gleichzeitig als Solvens dienen können. Die Reaktionstemperaturen für die Umsetzung der cyclischen Kohlensäureester in Cycloadditionen können z. T. etwas höher liegen, als bei der direkten Umsetzung der Thiete, je nach Struktur ~ 140 °C (siedendes Xylol) bis ~ 220 °C (siedendes Diethylfumarat) gegenüber 110 °C (siedendes Toluol), was für die Umsetzung der Thiete meist ausreichend ist [51, 59].

Die cyclischen Carbonate lassen sich auch durch Blitz-Vakuum-Pyrolyse in das entsprechende Arenothiet umwandeln [51, 59], allerdings bedeutet dieses Vorgehen einen weiteren unnötigen Reaktionsschritt gegenüber der direkten Thietsynthese aus den Hydroxymethylarylthiolen und ist auch mit einer nochmals verringerten Ausbeute verbunden², weshalb ihm keine präparative Bedeutung zukommt. Dadurch stellen die cyclischen Carbonate leider auch keine Lösung der Flüchtigkeitsproblematik (siehe Abschnitt 2.2.3, S. 54) für die Thietsynthese durch Molekulardestillation der *o*-Mercaptoarylmethanole dar, obwohl bei ihnen sowohl die Eduktverluste durch Kondensation ausscheiden sollten, als auch eine wesentlich höhere Flüchtigkeit — bedingt durch die niedrigere Polarität der Moleküle — zu erwarten ist.

Die Lösungsthermolysen der Carbonate, mit den dabei entstehenden Thiochinonmethid-Zwischenstufen, ist der interessantere Fall, weil sich hierbei der Schritt der Gasphasen-Pyrolyse umgehen läßt, der bei den meisten von Arenothieten ausgehenden Umsetzungen das synthetische „Nadelöhr“ darstellt, da bei den Blitz-Vakuum-Pyrolysen, selbst wenn diese mit guten Ausbeuten verlaufen, in den meisten Fällen nur geringe Durchsätze erzielt werden können (*Molekulardestillation!*) und auch die Ansatzgröße durch die Eduktstabilität limitiert ist (siehe Abschnitt 2.1.3, S. 22), so daß

²Im Falle des 2*H*-Benzo[*b*]thiets beträgt die Pyrolyseausbeute beispielsweise 88 %, wohingegen die Ausbeute für die Synthese des Thiets über die Zwischenstufe des cyclischen Carbonates nur 37 % über beide Stufen beträgt; bei den anderen von A. MAYER untersuchten Pyrolysen liegen die Ausbeuten für die „indirekten Synthesen“ zwischen 26 % und 57 % [59], die Ausbeuten für die „direkten Synthesen“ liegen auch hier in jedem Einzelfall deutlich höher [54].

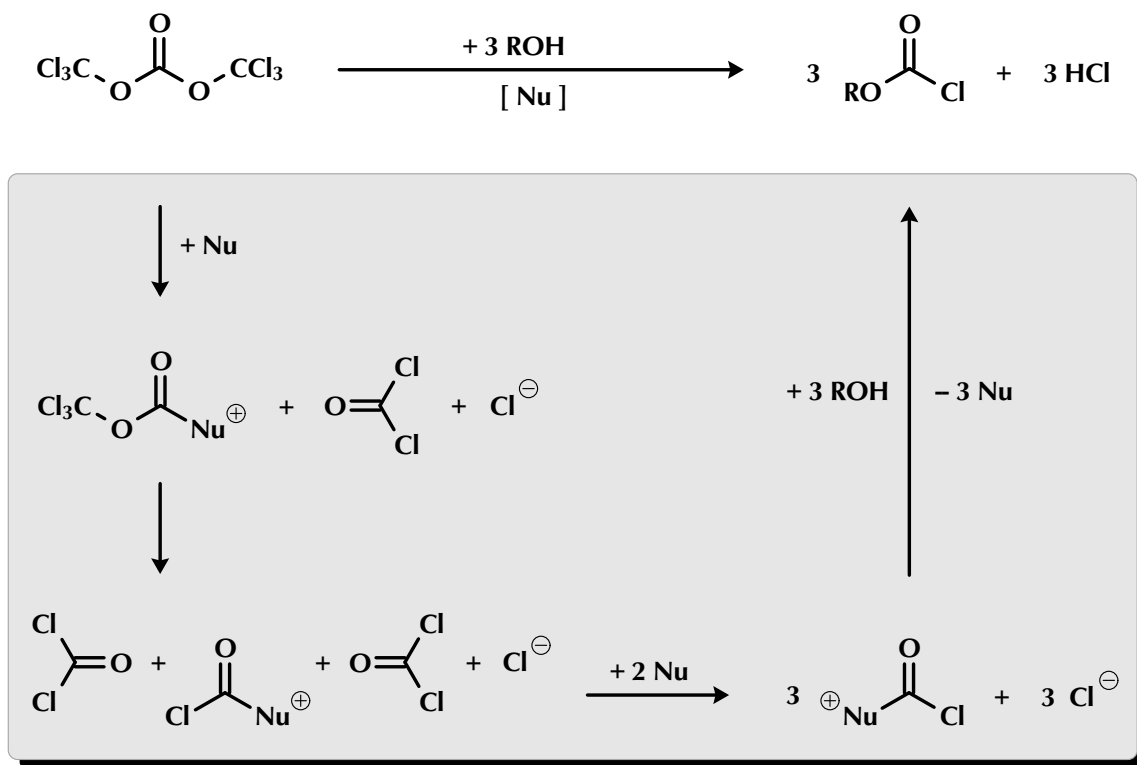
die Herstellung größerer Thietmengen in der Regel sehr zeitaufwendig ist; unabdingbare Voraussetzung hierfür ist jedoch immer auch eine ausreichende Lagerbeständigkeit des betreffenden Thiets.

Die Darstellung der cyclischen Carbonate kann auf mehrere ähnliche Arten aus den Hydroxymethylthiolen mit unterschiedlichen Veresterungsreagenzien erfolgen; dies sind z. B. Phosgen selbst oder Phosgenalternativen wie „Diphosgen“ oder „Triphosgen“, deren Vor- und Nachteile im folgenden kurz dargestellt werden.

Phosgen ist zwar ein sehr vielseitiges Reagenz [6], wird aber, aufgrund der hohen Giftigkeit und des heimtückischen Verlaufs von Phosgenvergiftungen und den daraus resultierenden, notwendigen Sicherheitsmaßnahmen, überwiegend industriell eingesetzt. Im Labor verzichtet man hingegen im Hinblick auf sein Gefahrenpotential gerne auf seinen Einsatz und verwendet stattdessen eine Vielzahl mehr oder weniger universeller, präparativer Alternativen [35], wie z. B. die Reagenzien „Diphosgen“ [65] und „Triphosgen“ [20], die als Phosgen-Ersatzstoffe, bedingt durch ihren Aggregatzustand, wesentlich einfacher und gefahrloser zu handhaben sind. Als „Diphosgen“ bzw. „Triphosgen“ bezeichnet man die perchlorierten Methylester der Ameisensäure bzw. Kohlensäure, also den flüssigen Chlorameisensäuretrichlormethylester (Kp. 128 °C) oder den festen Kohlensäure-bis(trichlormethylester) (F. 80 °C, Kp. 206 °C), die in Gegenwart von Nucleophilen, in der Regel Stickstoffbasen wie Triethylamin oder Pyridin, wie zwei bzw. drei Moleküle Phosgen reagieren oder auch zuerst intermediär zu Phosgen zerfallen können und dann als solches unter Acylierung z. B. mit Hydroxymethylarythiolen abreagieren (siehe Abbildung 2.44); die zu acylierende Verbindung kann auch selbst das Hilfsnucleophil sein. Aus den vorgenannten Sicherheitsgründen und auch weil die Anwendung von Phosgen gegenüber „Diphosgen“ und „Triphosgen“ keinen synthetischen Vorteil verspricht, wurde in dieser Arbeit auf den Einsatz von Phosgen verzichtet und stattdessen nur mit „Diphosgen“ und „Triphosgen“ gearbeitet³. N,N-Carbonyldiimidazol kann auch als Acylierungsreagenz angewendet werden; es besitzt, wie auch andere sogenannte Azolide gegenüber nucleophilen Reaktionen eine zu den Säurehalogeniden und -anhydriden vergleichbare Reaktivität, weshalb diese Verbindungen für präparative „Transacylierungen“ angewendet werden können [92].

³Bei der Verwendung von „Diphosgen“ und „Triphosgen“ kann man in der Regel nicht auf konkrete Literaturvorschriften zurückgreifen; beide Substanzen, besonders jedoch das „Diphosgen“, scheinen in der industriellen Produktion eine gewisse Rolle zu spielen, mit der Folge, daß ein erheblicher Anteil an Veröffentlichungen über ihre Anwendung leider nur in Form schlecht zugänglicher Patentschriften existiert.

Es hat sich aber in einigen Versuchen als völlig unbrauchbar für die Synthese der cyclischen Carbonate erwiesen, weshalb im Weiteren auch nicht näher darauf eingegangen wird.



mit Nu = C₅H₅N, Et₃N, ...

Abbildung 2.44: Mechanismus für die Reaktion von „Triphosgen“ als Phosgen-Ersatz am Beispiel der Umsetzung mit Alkoholen (nach H. ECKERT und B. FORSTER [20])

Die von A. MAYER [51, S. 152] zur Synthese der cyclischen Carbonate angewandte Methode ließ sich in dieser Form leider nur auf die Synthese des cyclischen Biscarbonats 1*H*,10*H*-Benzo[2,1-*d*:5,6-*d'*]bis[1,3]oxathiin-3,8-dion **19** übertragen, jedoch nicht auf die Darstellung des cyclischen Biscarbonats 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*d*:6,5-*d'*]bis[1,3]oxathiin-2,9-dion **21**. Ursache hierfür ist, daß der Angriff des in situ aus den Phosgenerersatzstoffen generierten Phosgens bzw. der Phosgenalternativen selbst zuerst an den reaktiveren Thiolgruppen erfolgt, dies sieht man besonders deutlich bei der Umsetzung des Bis(hydroxymethyl)dithiols **9**, bei der es sehr schwierig ist, überhaupt auch nur gerin-

ge Mengen der Zielverbindung **21** zu erhalten, da bedingt durch die hohe nucleophile Reaktivität des Schwefels fast ausschließlich Cyclisierungen zu verschiedenen substituierten Dithiol-2-onen stattfinden. Die Darstellung des zweifachen cyclischen Carbonats **21** ist nur dann möglich, wenn es durch geeignete Reaktionsführung gelingt, die schnell ablaufende Cyclisierung zu Dithiol-2-onen zu unterdrücken oder wenigstens soweit zu verzögern, daß es zu einem Angriff eines weiteren „Phosgen-Moleküls“ an der zweiten Thiolgruppe kommen kann. Danach ist der Ringschluß zum Dithiol-2-on nicht mehr möglich, so daß jetzt die gewünschte Bildung des zweifachen cyclischen Carbonats **21** erfolgen kann. Um dies zu erreichen mußte nach einer Variation der Versuchsbedingungen gesucht werden, die auch in Gegenwart von zwei zu cyclisierenden Hydroxymethylthiol-Struktureinheiten mit *ortho*-ständiger Anordnung der Thiolgruppen zur Bildung des gewünschten Biscarbonats führt; als Variationsmöglichkeiten kommen hierfür sowohl die bei der Acylierung verwendete Base, als auch das Acylierungsreagenz selbst in Betracht. Die von A. MAYER verwendete Base Pyridin könnte z. B. durch verschiedene, andere, ungeladene Stickstoffbasen [88] ersetzt werden; es wurde jedoch nur 4-Dimethylaminopyridin (4-DMAP) versucht, da dann schließlich doch mit Pyridin und einer Variation des Acylierungsreagenzes eine erfolgreiche Synthese des Biscarbonates **21** erreicht werden konnte. Der Einsatz von 4-DMAP für die Synthese von **21** ist im Nachhinein, unter Berücksichtigung der obigen Reaktivitätsüberlegungen, auch nicht sinnvoll, da es zu einer starken Beschleunigung von Acylierungsreaktionen führt und dadurch die unerwünschte Reaktionsrichtung zu Dithiol-2-onen noch unterstützt. Die starke Reaktionsbeschleunigung durch 4-DMAP zeigt sich z. B. darin, daß bei der Benzoylierung von *m*-Chloranilin beim Ersatz von Pyridin durch 4-DMAP die Reaktion um einen Faktor von $\sim 10^4$ beschleunigt wird [37]. Bei den Acylierungsreagenzien kommen aus den oben erwähnten Gründen hauptsächlich „Diphosgen“ und „Triphosgen“ in Frage. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Reaktionsverlaufs ist die Steuerung der Geschwindigkeit der Acylierungsreaktion an der Thiolgruppe über die Reaktionstemperatur. So konnte das cyclische Biscarbonat **21** erst durch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -70°C in kleiner Menge erhalten werden.

Die verschiedenen Cyclisierungsversuche verliefen immer nur mit schlechter oder sehr schlechter Ausbeute, und es wurde in allen Fällen eine mehr oder weniger große Zahl unerwünschter Nebenprodukte gefunden, deren Isolierung und Charakterisierung teilweise gelungen ist; im Nachfolgenden werden daher auch die spektroskopischen Daten und die damit in Einklang stehenden Strukturen dieser Verbindungen diskutiert.

Bei der Synthese des Biscarbonates **19** (siehe Abbildung 2.45), bei der analog der Vorschrift von A. MAYER [51] verfahren wurde, bildete sich neben der Zielverbindung **19** auch eine geringe Menge des monocyclischen Carbonates 6-Ethoxycarbonylthio-2-oxo-5-yl-4H-3,1-benzoxathiinmethyl-ethylcarbonat **20**. Das Biscarbonat **19** zeigt aufgrund seiner hohen Symmetrie ein sehr einfaches $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum; dieses besteht nur aus einem Singulett für die beiden aromatischen Protonen bei $\delta = 7.51$ und einem weiteren Singulett für die vier Methylen-Protonen in 1- und 10-Stellung bei $\delta = 5.65$. Für das unsymmetrische monocyclische Carbonat **20** erhält man dagegen ein AB-System bei 7.61/7.34 ppm für die beiden aromatischen Protonen und auch die Lage der benzylichen Protonen verändert sich nach $\delta = 5.45$, wobei die cyclische und die acyclische CH_2 -Gruppe zufällig isochron absorbieren. Die Verschiebung der Lage der benzylichen Protonen dürfte z. T. aber auch auf den Wechsel des NMR-Lösungsmittels von Aceton- d_6 zu CDCl_3 zurückzuführen sein. Das EI-MS-Spektrum ($\text{M}^{+\bullet}$ bei $m/z = 372$) der Verbindung **20** stimmt ebenfalls mit der vorgeschlagenen Struktur überein.

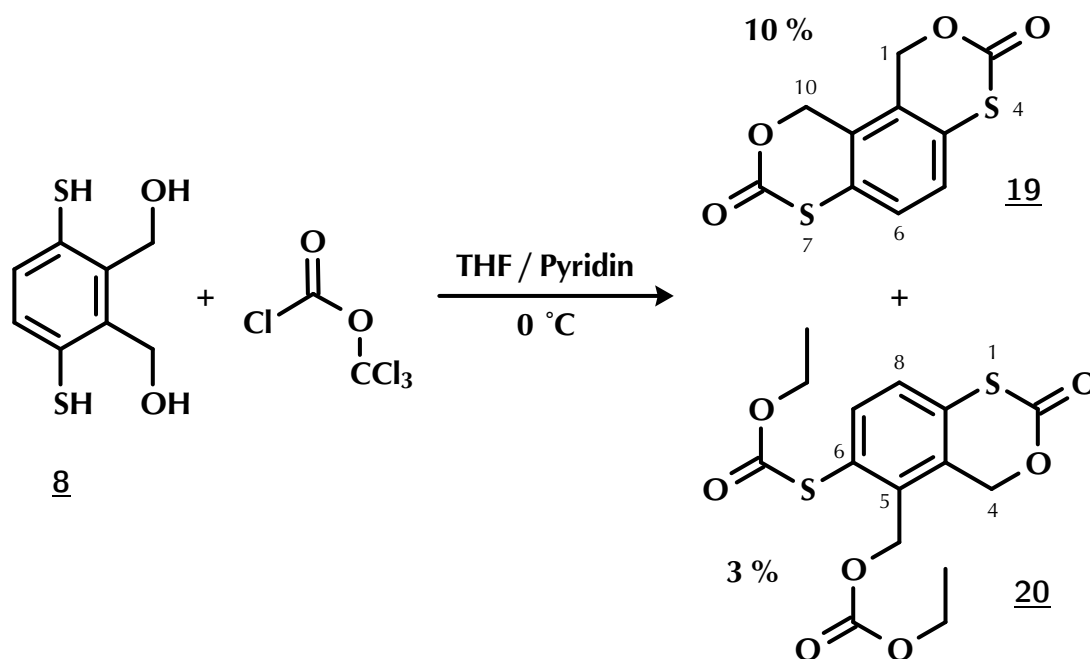


Abbildung 2.45: Bildung des cyclischen Biscarbonats **19** aus 3,6-Dimercaptobenzol-1,2-dimethanol **8**

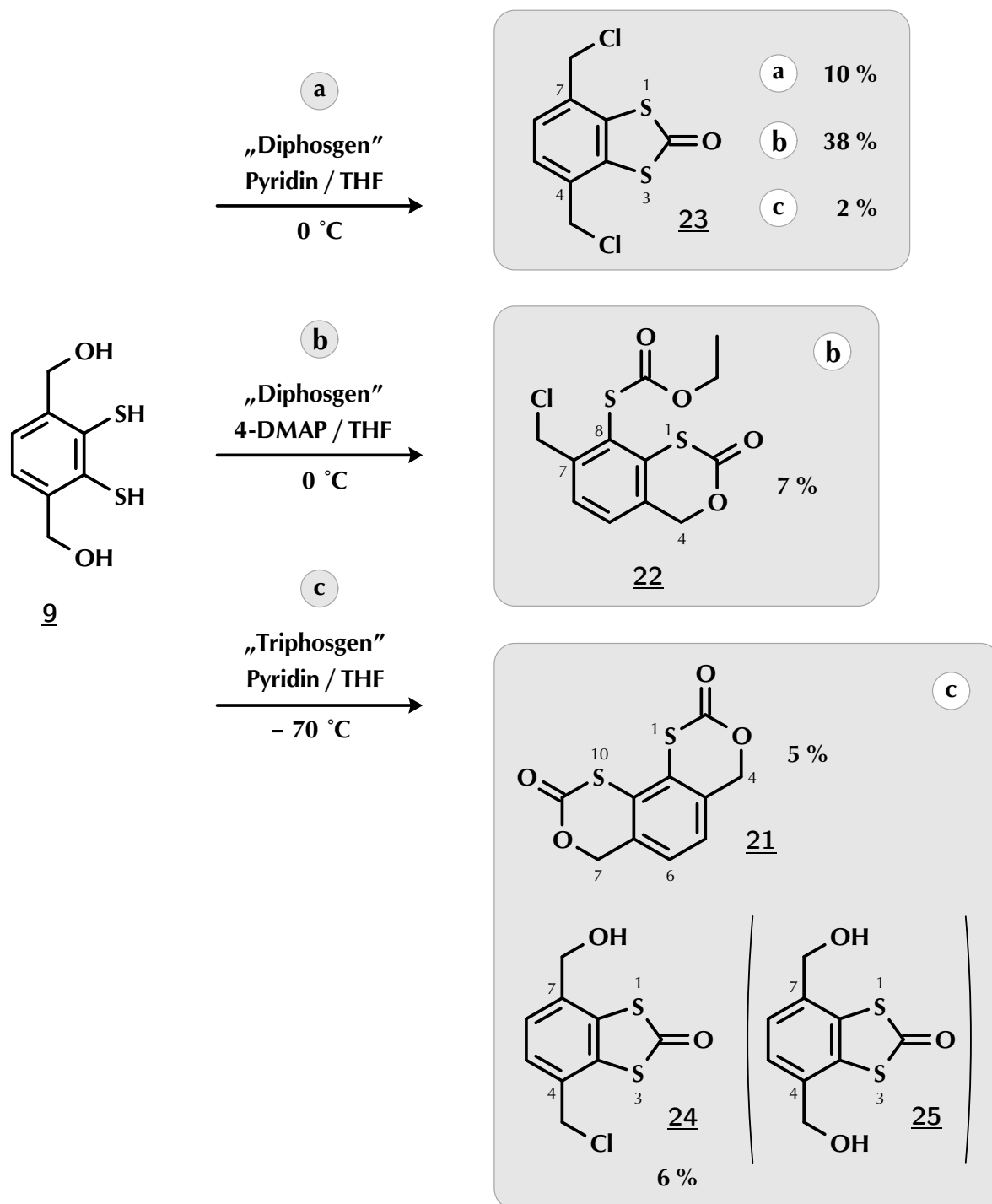


Abbildung 2.46: Verschiedene Darstellungsversuche für das cyclische Biscarbonat **21** aus 2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol **9**

Das über die Reaktionsvariante mit „Triphosgen“ und Pyridin aus dem 2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol **9** erhaltene 4,7-Bis(hydroxymethyl)-1,3-benzodithiol-2-on **25** entsteht nur wenn man mit einem „Triphosgen“-Unterschuß arbeitet. Verwendet man dagegen die stöchiometrische Menge an „Triphosgen“, so erhält man neben dem gewünschten Biscarbonat 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*d*:6,5-*d'*]bis[1,3]oxathiin-2,9-dion **21** nur die mono- bzw. dichlorierten Verbindungen 4-Chlormethyl-7-hydroxymethylbenzo[d][1,3]dithiol-2-on **24** und 4,7-Bis(chlormethyl)benzo[d][1,3]dithiol-2-on **23** (siehe Abbildung 2.46). Man kann daraus erkennen, daß es sich bei diesen Reaktionen offenbar um stufenweise ablaufende Prozesse handelt, bei denen zuerst die Cyclisierung der beiden SH-Gruppen zum Dithiol-2-on erfolgt und sich erst daran schrittweise eine Chlorierung der OH-Gruppen anschließt, bei der entweder das intermediär gebildete Phosgen oder aber wahrscheinlicher das „Triphosgen“ selbst als Chlorierungsmittel agiert, statt wie gewünscht acylierend zu wirken. Diese Chlorierungsreaktion ist, neben weiteren unerwünschten Sekundärreaktionen, wie z. B. intermolekularen Vernetzungsreaktionen zu unlöslichen polymeren Produkten oder der schon erwähnten, schnell verlaufenden Cyclisierung zu den Benzodithiol-2-onen, eine wichtige Ursache für die unbefriedigenden Ausbeuten bei diesen Synthesen für cyclische Carbonate, sowohl mit „Triphosgen“, als auch mit „Diphosgen“.

Das Biscarbonat **21** weist ebenfalls symmetriebedingt wieder nur zwei Singulett-signale auf (7.58 ppm CH_{ar} und 5.54 ppm für die beiden CH_2 -Gruppen); im monocyclischen Carbonat **22** absorbieren die aromatischen Protonen wieder als AB-System bei $\delta = 7.62/7.55$, die cyclische benzyliche CH_2 -Gruppe als Singulett bei $\delta = 5.23$ und die Chlormethylgruppe bei 4.84 ppm. Für die drei Nebenprodukte **23**, **24** und **25** stimmen sowohl die NMR-, als auch die massenspektroskopischen Daten mit den vorgeschlagenen Strukturen überein.

Die chemische Verschiebung der Methylengruppe im Oxathiinon-Ring liegt im ^1H -NMR-Spektrum, je nach Art der aromatischen Anellierung, charakteristisch im Bereich von 5.3 bis 5.7 ppm (siehe Abbildung 2.47), was in guter Übereinstimmung zu den in dieser Arbeit beobachteten Werten steht. Das Singulett-Signal der enantiotopen CH_2 -Protonen gestattet allerdings nur eine eingeschränkte Erfolgskontrolle der Cyclisierungsreaktion, da auch die benzyliche Methylengruppe der acyclischen Carbonate in diesem Bereich absorbiert, wie es das Beispiel des partiell nicht-cyclischen Esters **20** zeigt, bei dem sowohl die acyclische, als auch die cyclische, benzyliche CH_2 -Gruppe isochron sind (5.45 ppm).

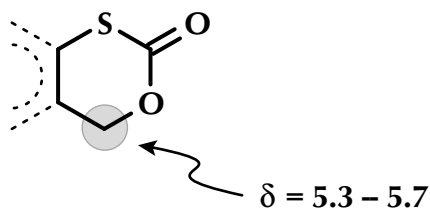


Abbildung 2.47: ^1H -Chemische Verschiebung der Methylengruppe im Oxathiinon-Ring in Abhängigkeit von der aromatischen Anellierung (nach A. MAYER [51, S. 38])

Für die von A. MAYER [51, 59] synthetisierten cyclischen Monocarbonate konnte in allen untersuchten Fällen der Zusammenhang zwischen dem Fragmentierungsverhalten in der EI-MS und der Thermolysereaktivität bestätigt werden [51, S. 38 ff] (siehe auch Abschnitt **2.2.3**, S. 56). Die Blitz-Vakuum-Pyrolyse ergab immer die entsprechenden Thiete als Reaktionsprodukte. Bei diesen cyclischen Monocarbonaten konnte A. MAYER die CO_2 -Extrusion sogar für deren, bei erheblich niedrigeren Temperaturen stattfindenden, Lösungsthermolysen mittels Abfangreaktionen nachweisen [51, S. 40 f].

Bei den in dieser Arbeit hergestellten cyclischen Biscarbonaten **19** und **21** konnten im EI-MS ebenfalls Fragmentmassen beobachtet werden, die einer Abspaltung von jeweils zwei CO_2 -Molekülen entsprechen. Im Fall des Carbonates **21** wurde sogar ein Fragment mit $m/z = 210$ für die einfache CO_2 -Abspaltung detektiert. Die zur zweifachen CO_2 -Abspaltung gehörenden Bruchstücke mit jeweils $m/z = 166$ haben die Molekülmasse der Bisthiete und lassen darauf schließen, daß auch ihre blitzpyrolytische Umsetzung zu den Bisthieten **10** und **11** führen sollte. Es wurde jedoch sowohl auf die blitzpyrolytische Untersuchung der Biscarbonate **19** und **21**, als auch auf die sicherlich interessanteren weitergehenden Untersuchungen bezüglich ihrer Eignung für die Umsetzung in Lösungsthermolysen mittels DIELS-ALDER-Reaktionen verzichtet.

2.4 Diels-Alder-Cycloaddukte an Thieten

2.4.1 Addukte an 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26**

Das für die nachfolgenden Synthesen verwendete 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** wurde nach der von A. MAYER [54] erarbeiteten Reaktionssequenz (siehe Abbildung 2.39, S. 53) hergestellt.

Bei den, durch das Syntheseprinzip der Molekulardestillation bedingten, relativ geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen (Ansatzgröße & Reaktionsdurchsatz!) war eine Beschränkung auf eine sinnvolle Anzahl und Auswahl an Umsetzungen geboten, dabei wurde bevorzugt auf Dienophile zurückgegriffen, die sich schon in der Arbeit von A. MAYER [51, 52, 54] für die Umsetzung mit 1*H*-Naphtho[2,1-*b*]thiet (siehe Abbildung 2.48) bewährt hatten. Auswahlkriterien hierfür waren günstige Reaktionsgeschwindigkeit, guter Reaktionsumsatz und möglichst leichte Zugänglichkeit, aber auch spektroskopische Gesichtspunkte spielten eine Rolle, d. h. die idealerweise vollständige Zuordnung aller NMR-Signale sollte nicht durch ungeschickte Wahl des Dienophils unnötig erschwert werden. Aufgrund der relativ geringen Substanzmengen könnte es schwierig sein, den höheren Substanzbedarf den zusätzliche Spezialexperimente erfordern, zu befriedigen.

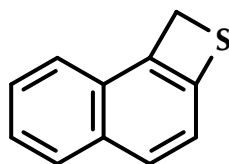


Abbildung 2.48: 1*H*-Naphtho[2,1-*b*]thiet

Die verwendeten Dienophilsysteme (siehe Abbildung 2.49) erscheinen vielleicht zufällig ausgewählt, ihre Selektion begründet sich aber neben den vorgenannten Argumenten darin, die Reaktionsfähigkeit des 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiets **26** für möglichst verschiedene Doppelbindungstypen wenigstens beispielhaft zu demonstrieren.

Dabei zeigte sich, daß sich die beiden isomeren Naphthothiete mit gewinkelter Anellierungsmuster bezüglich ihrer Reaktivität erwartungsgemäß analog verhalten, d. h. das in beiden Fällen bei Temperaturen oberhalb von 80 °C der Ringöffnungsprozeß zu den thiochinonmethiden 12π-Elektronensystemen einsetzt, welche dann in Anwesenheit von Dienophilen zu Hetero-DIELS-ALDER-Addukten abreagieren. Der Einfach-

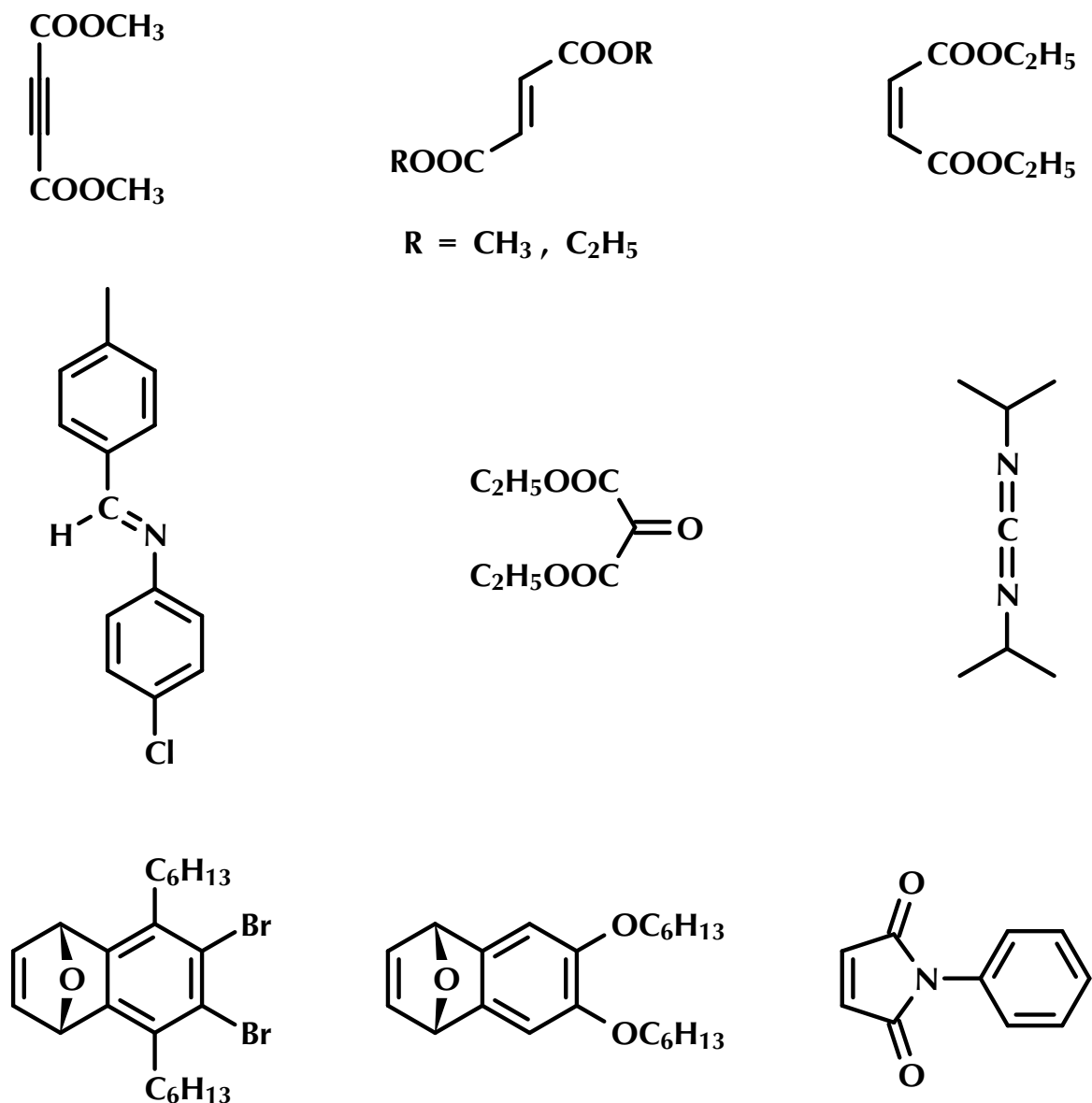


Abbildung 2.49: Dienophile mit Homo- oder Hetero-En-Einheit, die mit 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** oder den Benzobisthieten **18**, **10** und **11** zu DIELS-ALDER-Addukten umgesetzt wurden.

heit halber und auch wegen der dadurch erreichten Reaktionsbeschleunigung wurden die Umsetzungen jedoch nicht bei dieser Mindesttemperatur von 80°C durchgeführt, sondern wie für die meisten Additionsreaktionen an aromatisch anellierten Thieten üblich bei 110°C in siedendem Toluol.

Bei dieser Gelegenheit soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß das dritte, linear anellierte *2H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet **14** eine hiervon völlig verschiedene Reaktivität aufweist, bei ihm ist zwar, wie auch bei allen anderen bisher hergestellten aromatisch anellierten Thieten, eine photochemisch induzierte Valenzisomerisierung zum reaktiven thiochinonmethiden System, sowie die sich daran in Gegenwart von Dienophilen anschließende Cycloaddition zu beobachten, jedoch war im in gebräuchlichen Lösungsmitteln zugänglichen Temperaturbereich bis $\sim 200^\circ\text{C}$ keine thermisch induzierte Bildung von Cycloaddukten nachzuweisen [51, 52]. Die Ringöffnung, die prinzipiell auch

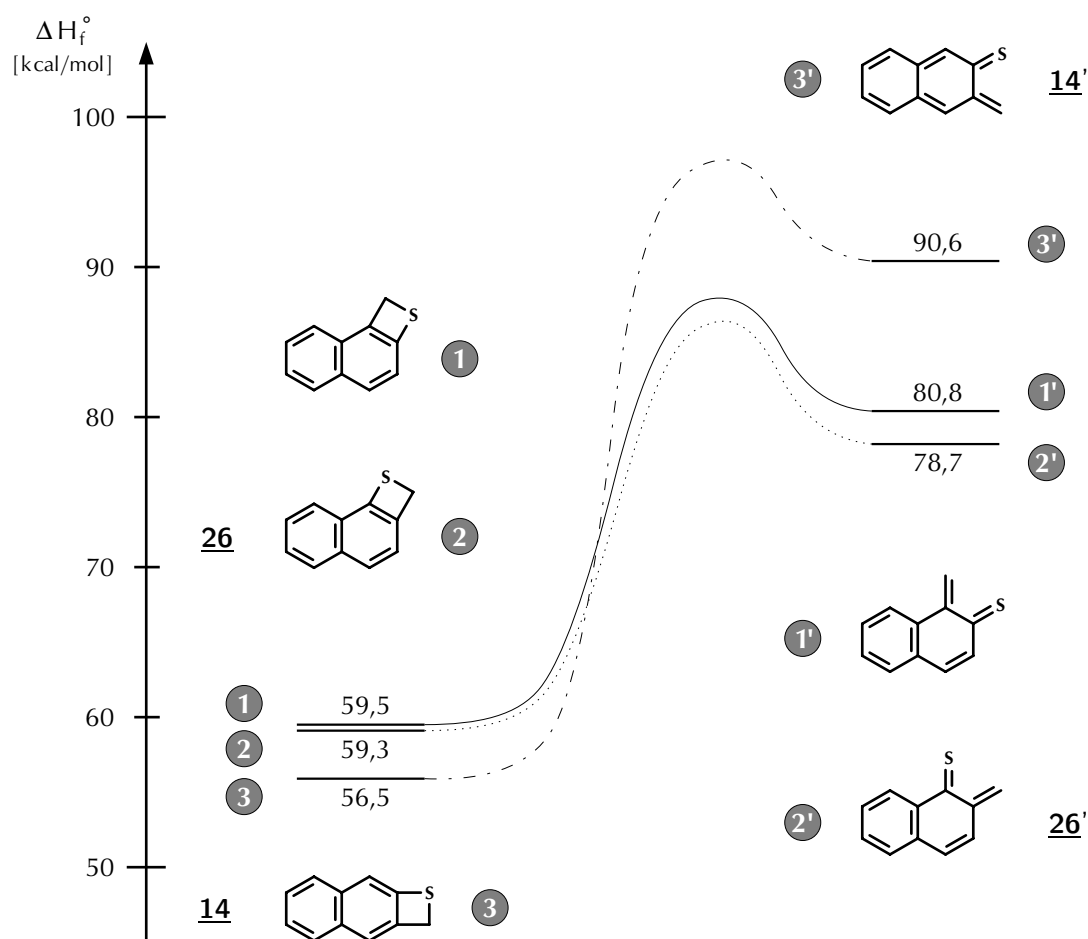


Abbildung 2.50: Schematische Darstellung der Reaktionsprofile für die thermischen Valenzisomerisierungen der verschiedenen Naphthothiethene [51, 54]. (Die Bildungsenthalpien ΔH_f° wurden unter vollständiger Geometrieoptimierung nach der MNDO-Methode [14] berechnet.)

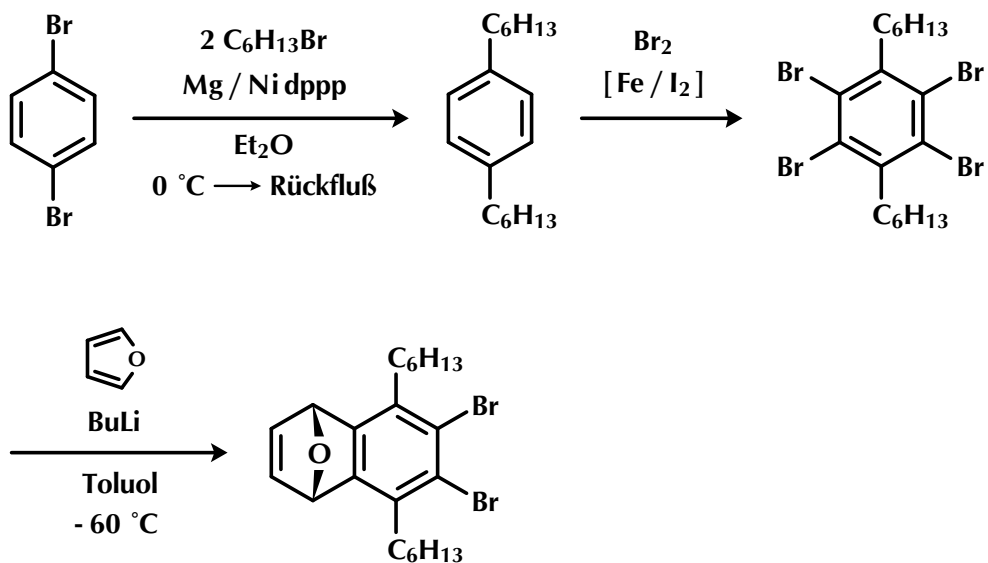
thermisch möglich sein sollte, konnte erst unter recht drastischen Reaktionsbedingungen — Reaktionsführung in der Schmelze in reiner Substanz bei einer Temperatur von 210°C — erzwungen werden, das dabei gebildete Valenzisomere wurde als Cycloadukt durch Abfangreaktion mit N-Phenylmaleinimid, welches als Überschußkomponente gleichzeitig Solvens war, nachgewiesen [54, 78]. Der synthetische Einsatzbereich des linearen Naphthothiets **14** für thermische DIELS-ALDER-Reaktionen ist daher auf temperaturstabile, schwerflüchtige Dienophile limitiert, die möglichst auch gleichzeitig als Lösungsmittel dienen können.

Betrachtet man sich in Abbildung 2.50 die nach der MNDO-Methode [14] berechneten Bildungsenthalpien der drei Naphthothiete, sowie die Bildungsenthalpien der drei korrespondierenden thiochinonmethiden Valenzisomere, so sieht man, daß sich die Bildungsenthalpien der drei Naphthothiete sehr stark ähneln, bei den Thiochinonmethiden dagegen ein deutlicher Energieunterschied zwischen den beiden gewinkelten Strukturen auf der einen Seite und dem linear angeordneten System auf der anderen Seite besteht. In allen drei Fällen führt die Ringöffnung zwar zu einem 12π -Elektronensystem, allerdings resultiert daraus im Fall des linear angeordneten Systems ein vollständiger Verlust der Aromatizität des Naphthalingerüsts, während bei den Systemen mit angularer Geometrie der aromatische Charakter in einem der Teilringe erhalten bleibt, wodurch sich die deutlich niedrigeren Bildungsenthalpien erklären.

Die in den Reaktionsprofilen recht plastisch sichtbaren Energiedifferenzen für den thermischen Aktivierungsschritt der Valenzisomerisierungen in Abhängigkeit von der Anellierungsgeometrie resultieren aus den spät auf der Reaktionskoordinate liegenden Übergangszuständen und stehen auch mit den experimentell beobachteten Temperaturunterschieden für die Valenzisomerisierungen in Einklang [51, 54].

Die in Abbildung 2.49 gezeigten Homo- oder Hetero-Dienophile sind entweder käuflich erhältlich oder können, wie z. B. die SCHIFFSche Base N-(4-Chlorphenyl)-4-methylbenzaldimin, leicht aus einfachen Edukten — 4-Chloranilin und 4-Methylbenzaldehyd — hergestellt werden. Die Darstellung der beiden Naphthalin-1,4-epoxide ist etwas aufwendiger, sie werden selbst ebenfalls durch eine DIELS-ALDER-Reaktion durch Addition von Furan an ein Arin hergestellt; ihre Synthese kann nach einer Vorschrift von B. ROSE [61, 77], in der in Abbildung 2.51 gezeigten Weise, erfolgen.

Die **präparative Durchführung der Additionsreaktionen** ist einfach, sie erfolgt sowohl für das 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** als auch für die drei Benzobisthiete (siehe Abschnitt **2.4.2.2**, S. 87) in völlig analoger Weise; die betreffenden Thiete wer-



Ni dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan-nickel(II)chlorid

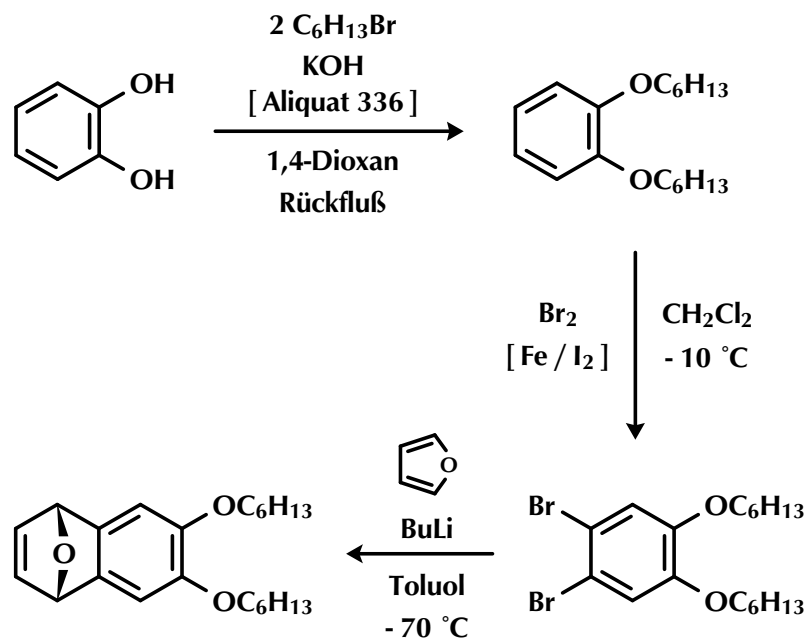


Abbildung 2.51: Synthesesequenzen zur Darstellung der beiden Naphthalin-1,4-epoxide (nach B. ROSE [61, 77])

den in toluolischer Lösung mit einem geringen Dienophil-Überschuß so lange unter Rückfluß erhitzt, bis man mittels dünnenschichtchromatographischer Reaktionskontrolle den vollständigen Umsatz des Thiets detektiert, anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung der Produkte.

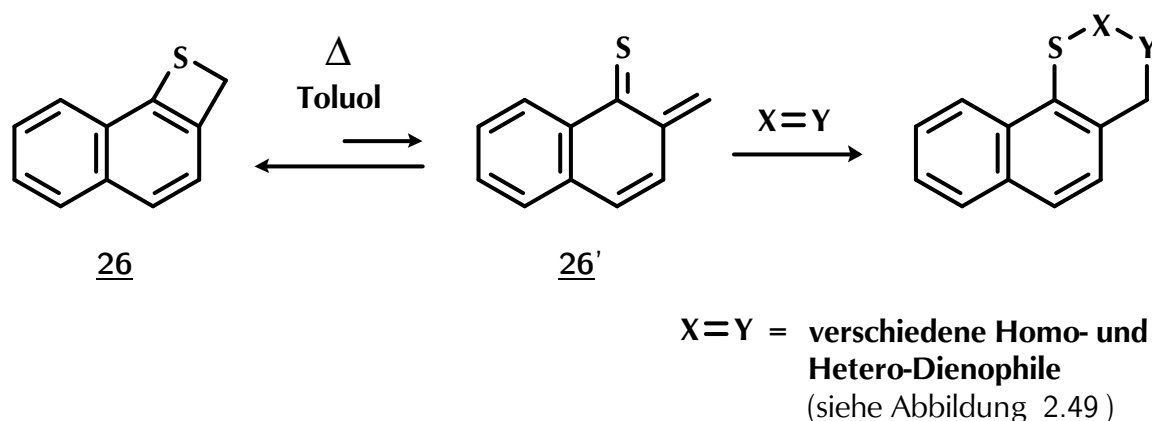


Abbildung 2.52: Allgemeines Reaktionsschema für die Bildung der Addukte von *2H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26**

Die Bildung der Addukte an *2H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** erfolgt gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema in Abbildung 2.52; wie schon vorher an verschiedenen Stellen beschrieben, ist der eigentlichen Additionsreaktion das Gleichgewicht **26** $\xrightleftharpoons{\Delta}$ **26'** vorgelagert, dieses liegt weitestgehend auf der Eduktseite, so daß immer nur eine sehr geringe Menge an Thiochinonmethid **26'** vorhanden ist, welches quasi „*in situ*“ mit dem Dienophil abgefangen wird, wodurch das Thiet **26** nach und nach vollständig verbraucht wird.

Addukte an acyclische Homo- und Hetero-Dienophile

trans-*2H*-3,4-Dihydronaphtho[1,2-*b*]thiopyran-2,3-dicarbonsäuredimethylester **27** [59, 79]

cis/trans-*2H*-3,4-Dihydronaphtho[1,2-*b*]thiopyran-2,3-dicarbonsäurediethylester **28** [79]

Die Additionsreaktion des Fumarsäuredimethylesters an das Naphthothiet **26** ergibt stereoselektiv nur das *trans*-Produkt, dessen ¹H-NMR-Spektrum kann als Basis für die

Zuordnung der Isomere beim Maleinester-Addukt dienen. Die exakte Signalzuordnung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **27** erfolgte mit Hilfe zusätzlicher NOE-Experimente, dadurch konnten alle Signale bis auf die für die Protonen in 8- und 9-Stellung eindeutig zugeordnet werden.

Beim Vergleich der Additionsreaktionen von Fumarsäuredimethylester und Maleinsäurediethylester zeigt sich schon in den Ausbeuten der große Reaktivitätsunterschied zwischen beiden Dienophilen, so erhält man das Fumaresteraddukt **27** mit einer Ausbeute von 83 %, während das Maleinesteraddukt nur noch mit 27 % Ausbeute erhalten wurde. Auffallend ist an dieser Reaktion aber auch die fehlende Stereoselektivität im Falle des Maleinsäureaddukts **28**, man erhält statt des erwarteten reinen *cis*-Isomers ein Isomerengemisch mit einem Verhältnis *cis/trans* = 38 : 62. Die Isomerisierung kann sowohl auf der Stufe des Maleinsäureesters, als auch im Produkt **28** ausgeschlossen werden, sie ist auf einen nichtkonzertierten Reaktionsverlauf zurückzuführen, bei dem eine sukzessive Knüpfung der beiden Bindungen erfolgt, so daß nach Entstehung der ersten Bindung ein diradikalischer Übergangszustand besteht, in dem der Olefincharakter des Dienophils aufgehoben ist, wodurch die beiden Estergruppen in die sterisch günstigere *trans*-Anordnung rotieren können.

Solche Isomerisierungen wurden auch schon früher bei der Addition von *cis*-Olefinen an 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** beobachtet [56] und sind auch, ebenfalls mit Maleinsäurediethylester, bei der Addition an 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** aufgetreten [51].

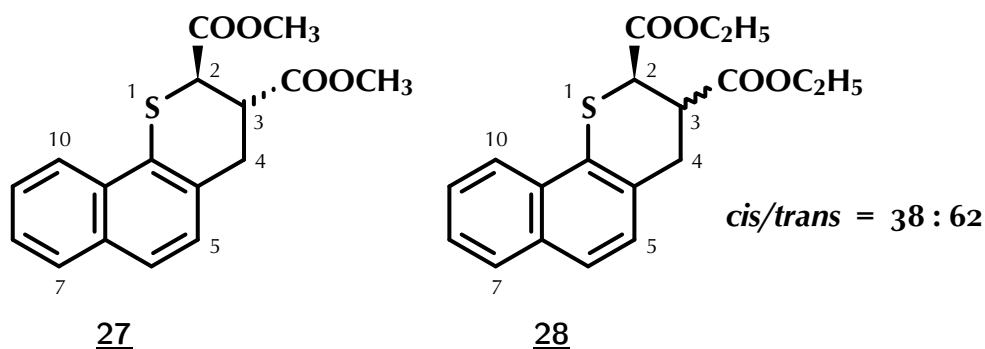


Abbildung 2.53: Addukte von Fumarsäuredimethylester und Maleinsäurediethylester an 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet

Das im Isomerengemisch von **28** vorliegende *cis/trans*-Verhältnis wurde über das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelt, es wurde über das Integrationsverhältnis der Protonen in 2-Stellung bestimmt. Die Zuordnung der 2-Protonen zur *cis*- oder *trans*-Form des

Moleküls erfolgt über die vicinalen Kopplungskonstanten zum jeweiligen Kopplungspartner in 3-Stellung, beim *trans*-Produkt haben diese Protonen eine pseudo-axiale Anordnung und damit die größtmögliche Kopplungskonstante, im *cis*-Isomeren ist sie erwartungsgemäß deutlich kleiner. Die Zuordnung weiterer Signale kann dann ebenfalls mit Hilfe dieser Kopplungskonstanten und unter Berücksichtigung der Integrationsverhältnisse erfolgen; die Absicherung der Zuordnungen erfolgte mittels ergänzender INDOR-Messungen.

3-(4-Chlorphenyl)-2,3-dihydro-2-(4-methylphenyl)-2*H*-naphtho[2,1-*e*]-[1,3]thiazin 29 [79]

2*H*,4*H*-Naphtho[1,2-*d*][1,3]oxathiin-2,2-dicarbonsäurediethylester 30 [79]

3,4-Dihydro-3-(2-propyl)-2*H*-naphtho[2,1-*e*][1,3]thiazin-2-(2-propyl)-imin 31

Das Produkt 29 wird durch Addition von N-(4-Chlorphenyl)-4-methylbenzaldimin an Naphthothiet 26 mit passabler Ausbeute (42%) als ein farbloser bei 126 °C schmelzender Feststoff erhalten und konnte aufgrund der erhaltenen Menge und einer ausreichenden Stabilität vollständig charakterisiert werden. Das verwendete Dienophil, eine SCHIFFSche Base, kann leicht durch eine Kondensationsreaktion aus 4-Chloranilin und 4-Methylbenzaldehyd erhalten werden.

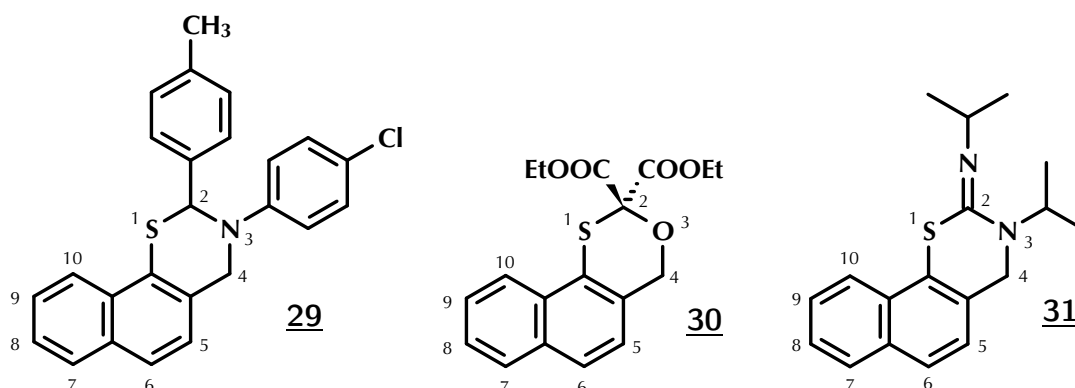


Abbildung 2.54: Additionsprodukte von Heterodienophilen an
2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet 26

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **29** zeigt drei leicht zuzuordnende aliphatische Singulettssignale bei $\delta = 2.36$ (CH_3), bei 4.46 ppm die beiden Methylenprotonen und bei 6.31 ppm schließlich das Methin-Proton in 2-Stellung. Die Signalzuordnung wird zum einen über die Integrationsverhältnisse bestätigt, wurde aber auch durch zusätzliche NOE- und SFD-Experimente abgesichert. Zwei weitere sauber getrennte Multipletts bei 8.21 und 7.81 ppm können den Protonen 10-H und 7-H im Naphthalingerüst zugeordnet werden, auch diese Zuordnung ist durch NOE-Experimente abgesichert. Ein Multiplett bei $\delta = 7.01$ kann den dem Stickstoff benachbarten Protonen des AA'BB'-Systems im Chlorphenyl-Rest zugeordnet werden und ist ebenfalls durch NOE- und INDOR-Messungen bestätigt. Die restlichen aromatischen Protonen des Naphthalingerüsts, sowie die übrigen Protonen der AA'BB'-Systeme der beiden Phenyl-Substituenten des Thiazin-Rings überlagern sich in zwei komplexen Signalgruppen; ihre chemischen Verschiebungen konnten jedoch durch NOE- und INDOR-Experimente aus diesen „herausgelöst“ werden.

Die Singulettssignale für 2-H und 4-H belegen auch, daß bei der DIELS-ALDER-Reaktion die SCHIFFSche Base regioselektiv mit dem Thiochinonmethid **26'** zum 1,3-Thiazin reagiert.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird die Zuordnung der aliphatischen Signale bei $\delta = 21.0$ (CH_3), 47.9 (C-4) und 67.6 ppm (C-2) durch die Signalmultiplizitäten im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt.

Die Bildung des blaßgelben festen Produkts **30** erfolgt mit guter Ausbeute (69%) durch chemoselektive Addition von Mesoxalsäurediethylester, dieser reagiert ausschließlich an der ketonischen Carbonylgruppe, wobei sich regioselektiv das 1,3-Oxathiin bildet, was durch den charakteristischen Verschiebungswert (5.02 ppm) für das Singulettssignal der Protonen in 4-Stellung verifiziert wird. Die sauber separierten aromatischen Signale können leicht durch Vergleich z. B. mit Verbindung **29** zugeordnet werden.

2H-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** reagiert mit dem Heterokumulen N,N'-Diisopropylcarbodiimid regioselektiv zu einem 1,3-Thiazin mit einer exocyclischen C=N-Doppelbindung in 2-Position. Die Reinigung und Charakterisierung der Verbindung **31** war in Folge ihrer Instabilität schwierig und führte auch nur zu einer Ausbeute von 27 mg (13% d. Th.) eines farblosen Öls, welches schon innerhalb kurzer Zeit wieder nicht näher identifizierbare Verunreinigungen durch Zersetzungsprodukte enthielt. Aufgrund der geringen Substanzmenge und ihrer geringen Stabilität konnte die Struktur **31** nur durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, sowie durch ihr FD-Massenspektrum verifiziert werden. Die Verschiebungslage der Methylengruppe in 4-Position (4.19 ppm) bestätigt

auch hier eindeutig die regioselektive Bildung des 1,3-Thiazins; die beiden Protonen werden aufgrund der schnellen Ringinversion und der schnellen Inversion am Stickstoff chemisch äquivalent und ergeben daher ein Singulett.

Bildung von „Naphthalinepoxid“-Addukten und Dehydratisierung derselben

10,11-Dibrom-8,13-epoxy-9,12-dihexyl-7a,8,13,13a-tetrahydro-7H-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 32

8,13-Epoxy-10,11-bis(hexyloxy)-7a,8,13,13a-tetrahydro-7H-dibenzo[*b,h*]-thioxanthen 33

Bei der Addition von *para*-Epoxy-naphthalinen an 2H-Naphtho[1,2-*b*]thiet 26 entstehen gewinkelte pentacyclische Ringsysteme, die man auch als dibenzoanellierte Thioxanthenderivate auffassen kann (siehe Abbildung 2.55). Die beiden untersuchten Additionen verlaufen mit befriedigenden bis guten Ausbeuten und führen zu farblosen kristallinen Feststoffen.

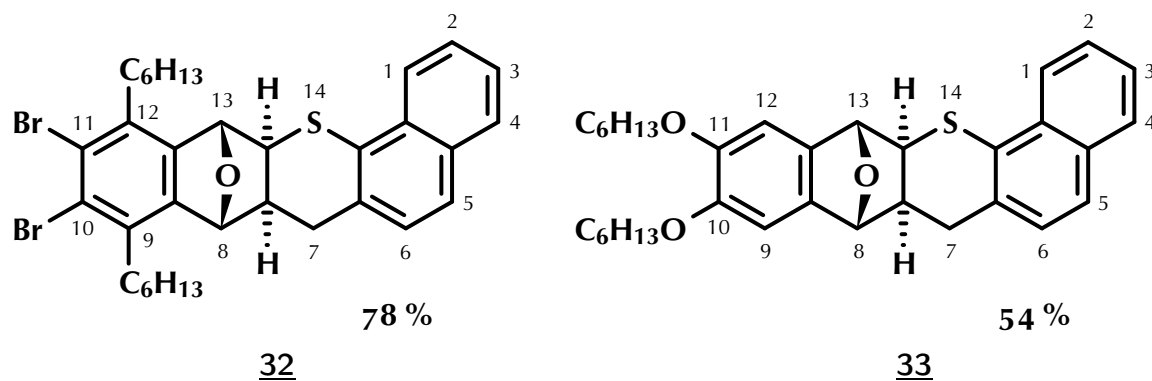


Abbildung 2.55: Naphthalinepoxid-*exo*-Addukte des 2H-Naphtho[1,2-*b*]thiet 26

Bei der Bildung der Addukte bestehen zwei Angriffsmöglichkeiten für das geöffnete Naphthothiet an den Naphthalinepoxidsystemen (siehe Abbildung 2.56), ob beide oder nur eines der Addukte gebildet werden, d. h. ob ein Diastereomergemisch entsteht oder die Reaktion π -Seiten-selektiv verläuft, und im letzteren Fall auch welches der beiden Diastereomere entsteht, lässt sich leicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch feststellen.

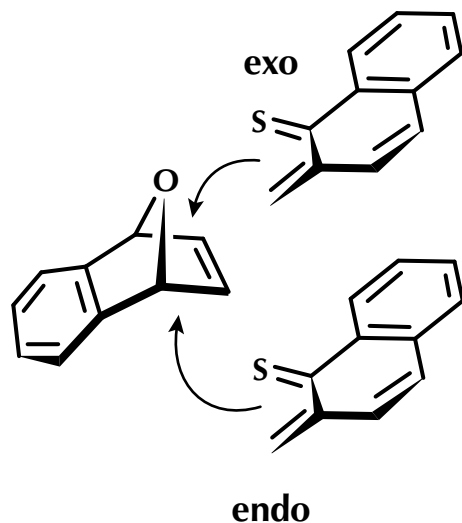


Abbildung 2.56: *endo*- oder *exo*-Angriff von Thiochinonmethiden an Naphthalin-epoxide

In beiden untersuchten Reaktionen konnte jeweils nur das *exo*-Produkt isoliert werden, dies zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ganz eindeutig an der Multiplizität der Brückenkopfprotonen (8-H, 13-H) der Epoxybrücke (Singulettsignale). Aufgrund des

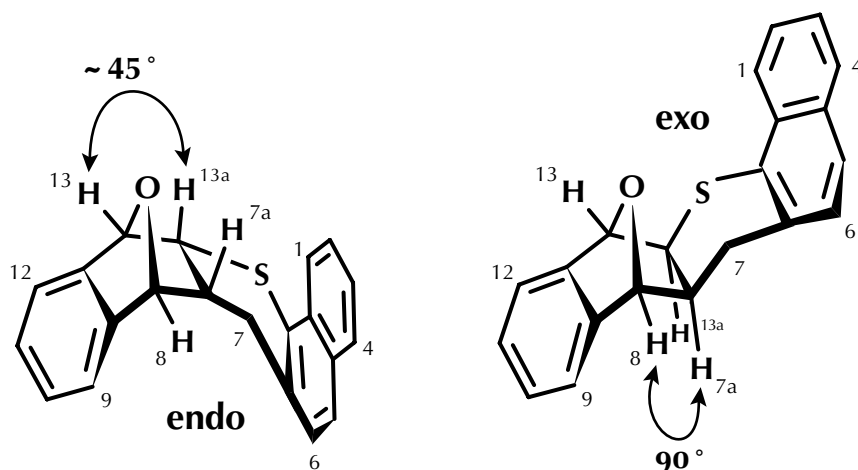


Abbildung 2.57: Winkel zwischen den Brückenkopfprotonen beim *endo*- und *exo*-Addukt von 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** an Naphthalin-epoxid

in Abbildung 2.57 gezeigten Zusammenhang zwischen den Winkeln der Protonen 8-H und 13-H einerseits, sowie der Protonen 7a-H und 13a-H andererseits, in Abhängigkeit vom Vorliegen der *exo*- oder *endo*-Konfiguration, kann die *endo*-Form, begründet durch eine fehlende Kopplung zu den benachbarten Brückenkopfprotonen 7a-H und 13a-H, sicher ausgeschlossen werden. Die Zuordnung der restlichen aliphatischen Protonen (7-H, 7a-H und 13a-H) ist durch ihre Signalmultiplizität und Integration eindeutig, wurde aber, wie auch die aromatischen Signale durch zusätzliche NOE- und INDOR-Messungen verifiziert.

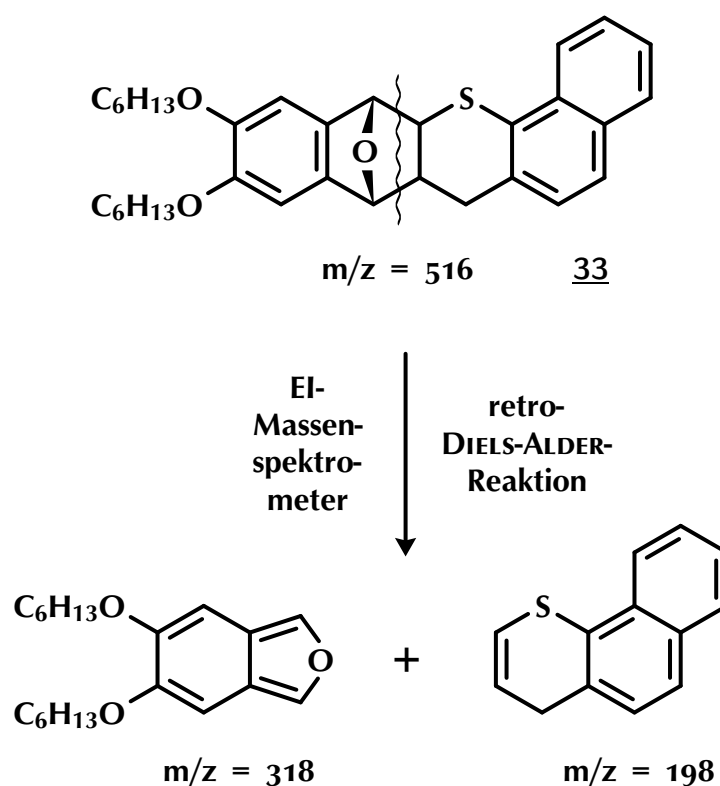


Abbildung 2.58: Fragmente im EI-Massenspektrum von 33 (retro-DIELS-ALDER-Reaktion)

Im Falle des hexyloxysubstituierten Addukts 33 erfolgte die Massenbestimmung mittels EI-Massenspektrometrie, hier zeigt sich ein interessanter Effekt, man erhält Fragmente, die sich unter Annahme einer retro-DIELS-ALDER-Reaktion erklären lassen, es sind dies Fragmente bei Massen von $m/z = 318$, wahrscheinlich ein 5,6-Dihexyloxyisobenzofuran, welches den 100%-Peak stellt, sowie ein weiteres Fragment mit

$m/z = 198$, bei dem es sich dann um ein 1*H*-4-Thiaphenanthren handeln müßte (siehe Abbildung 2.58). Der eigentliche Molekülpeak (516) wird im EI-Spektrum nur mit verschwindend kleiner Intensität detektiert, weshalb man zur Massenbestimmung dieser Verbindungen besser das FD-Verfahren anwendet.

10,11-Dibrom-9,12-dihexyl-7*H*-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 34

10,11-Bis(hexyloxy)-7*H*-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 35

Die beiden Naphthalinepoxidaddukte 32 und 33 können durch Erhitzen in Toluollösung in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure unter Wasserabspaltung in die substituierten Dibenzo[*b,h*]thioxanthe 34 und 35 überführt werden. Die erforderliche Reaktionsdauer ergibt sich aus der dünnschichtchromatographischen Kontrolle des Reaktionsverlaufs.

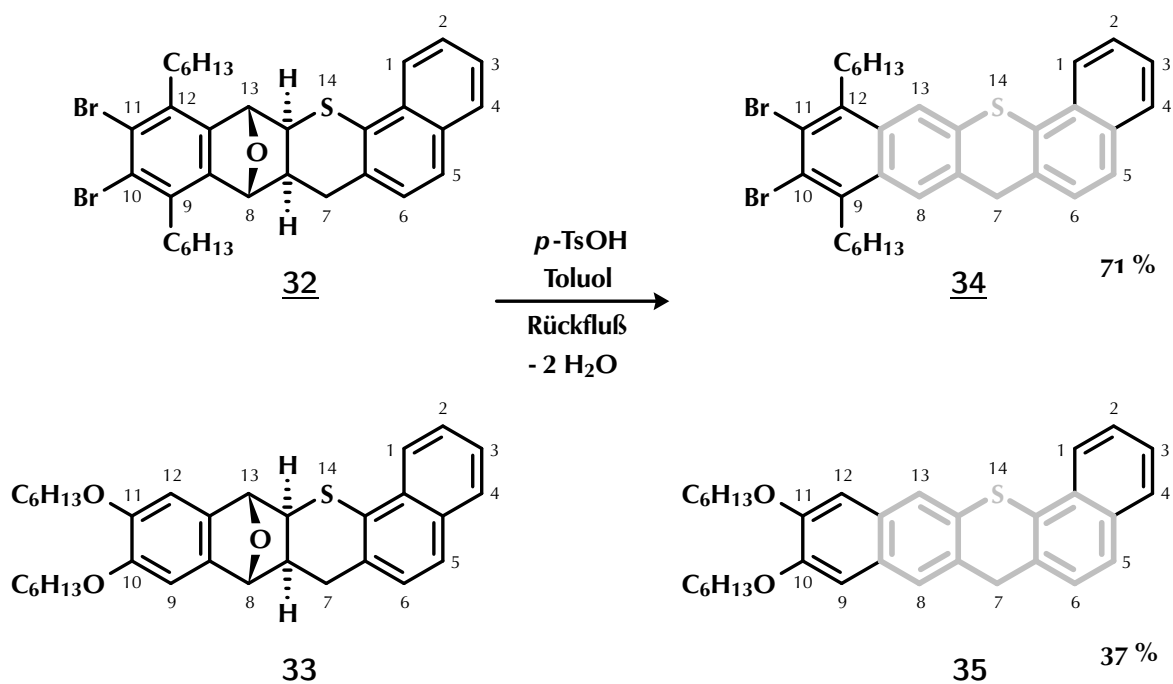


Abbildung 2.59: Dehydratisierung der Naphthalinepoxidaddukte mit *p*-TsOH zu Dibenzo[*b,h*]thioxanthen-Derivaten

Der Erfolg der Reaktion zeigt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besonders deutlich im „Verschwinden“ der charakteristischen Singulets der Protonen an den Epoxy-Brücken; die

Signalmultiplizität der Protonen 8-H und 13-H bleibt zwar erhalten, aber ihre Verschiebungslage verändert sich um nahezu 3 ppm nach tieferem Feld in den Aromatenbereich hinein. Die Unterscheidung der Protonen 8-H und 13-H erfolgte mit Hilfe zusätzlicher NOE-Experimente. Durch die Dehydratisierung entfernt man die Protonen 7a-H und 13a-H, dadurch reduziert sich die Signalmultiplizität der Methylenprotonen (7-H) zu einem Singulett; das Fehlen einer geminalen Kopplung der Protonen in 7-Stellung ist allerdings nicht allein durch den Wegfall des Kopplungspartners zu erklären, sondern deutet auf eine schnelle Moleküldynamik (*Ringinversion*) hin.

Bei der Dehydratisierung mit *p*-Toluolsulfonsäure findet eine weitgehende Einebnung des Moleküls statt, dies führt in der Regel zu einer drastischen Abnahme der Löslichkeit der betreffenden Moleküle, da die Planarität eine höhere Packungsdichte, d. h. kleinere Intermolekularabstände ermöglicht und dadurch die intermolekularen Wechselwirkungen stark zunehmen. Bei den hier vorliegenden relativ kleinen Molekülen gab es noch keinen auffälligen Einfluß der Dehydratisierung auf die Löslichkeit, bei Oligo- und Polymeren macht sich dieser Effekt aber in den meisten Fällen dramatisch bemerkbar; sie sind oftmals völlig unlöslich [77].

Durch Deprotonierung in 7-Stellung sollte eine vollständige Planarisierung und Aromatisierung des Gesamtsystems erreichbar sein [28, 29], was jedoch nicht weiter untersucht wurde.

2.4.2 Modellverbindungen für Bandstrukturen

2.4.2.1 Versuche zur Darstellung von Bisaddukten an Acetylendicarbonsäureester

Eine Faustregel besagt, daß eine Temperaturerhöhung um 10°C ungefähr eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, bei Hochdruckreaktionen in Flüssigkeiten erhält man einen ähnlichen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Druckerhöhung um 1 000 bar. Im Gegensatz zu Gasreaktionen, bei denen sich eine Geschwindigkeitssteigerung und eine Veränderung der Gleichgewichtslage auf die, durch die Kompression bewirkte, Konzentrationszunahme zurückführen läßt, sind es bei Flüssigkeitshochdruckreaktionen die Veränderung des Übergangszustands und die damit einhergehende Erniedrigung der Aktivierungsenergie E_A . Eine wichtige Rolle hierbei spielt, daß die bei Normaldruck in Lösung vernachlässigbare Volumenarbeit ($p \Delta V$) bei hohen Drücken einen deutlichen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen gewinnt. Bei der Ausbildung von C–C-Bindungen beobachtet man das Auftreten einer negativen

Volumendifferenz ($\Delta V < 0$), sowie ein negatives Aktivierungsvolumen ($\Delta V^* < 0$), welche mit der oben erwähnten Veränderung des Übergangszustands und der damit verknüpften Aktivierungsenergie E_A korrespondieren. Diese Veränderungen können dazu führen, daß sich unter hohem Druck neue Reaktionskanäle eröffnen, die unter Normaldruck nicht zugänglich sind. Diese Druckeffekte sind bei DIELS-ALDER-Reaktionen besonders gründlich untersucht worden. Bei ihnen führt eine Druckerhöhung wegen der großen negativen Aktivierungsvolumina ($\Delta V_0^* \approx -25$ bis $-45 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) zu einer erheblichen, häufig auch präparativ nutzbaren Reaktionsbeschleunigung. Das Aktivierungs- und Reaktionsvolumen sind bei vielen DIELS-ALDER-Reaktionen von vergleichbarer Größe ($\Delta V_0^*/\Delta V_0 \approx 1$), d. h. der Volumenbedarf von Übergangszustand und Produkt ist ähnlich, dies kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß diese DIELS-ALDER-Reaktionen konzertiert über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen, wie man es für pericyclische $[4 + 2]$ -Cycloadditionen erwartet [44]. Aus den vorgenannten Gründen bestand die berechtigte Hoffnung, daß eine Druckerhöhung den zweiten Reaktionsschritt der DIELS-ALDER-Reaktion an Acetylendicarbonsäurediester begünstigen könnte.⁴

Die Reaktion von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bei Atmosphärendruck wurde von K. KANAKARAJAN und H. MEIER [41] beschrieben. Unter diesen Reaktionsbedingungen konnte jedoch nur die Bildung des Monoadduktes beobachtet werden, obwohl es sich bei Acetylendicarbonsäureestern im Grunde um Bisdienophile handelt. Die zweite Dienophilfunktionalität des Acetylendicarbonsäureesters kann unter Normaldruck mit Thieten nicht erfolgreich zum Aufbau bandartiger Strukturen umgesetzt werden; die Monoadduktbildung erfolgt unabhängig von der Stöchiometrie.

Da aber, wie einführend beschrieben, bekannt ist, daß in flüssiger Phase bei hohem Druck oftmals zusätzliche Reaktionskanäle, die bei Normaldruck nicht zur Verfügung stehen, erschlossen werden können, wurde versucht die Umsetzung von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit zwei Molekülen 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** bei einem Druck von 7 kbar zu erzwingen. Leider führte auch dieses Vorgehen nicht zum gewünschten Ergebnis; sowohl die Reaktionsführung bei Normaldruck, als auch die Hochdruckreaktion ergaben jeweils nur eine Reproduktion des bekannten Ergebnisses von K. KANAKARAJAN und H. MEIER [41].

⁴Einen tieferen Einblick in die Chemie organischer Hochdruckreaktionen in Lösung bieten die Übersichtsartikel von T. ASANO, W. J. LE NOBLE und F.-G. KLÄRNER [4, 44, 47].

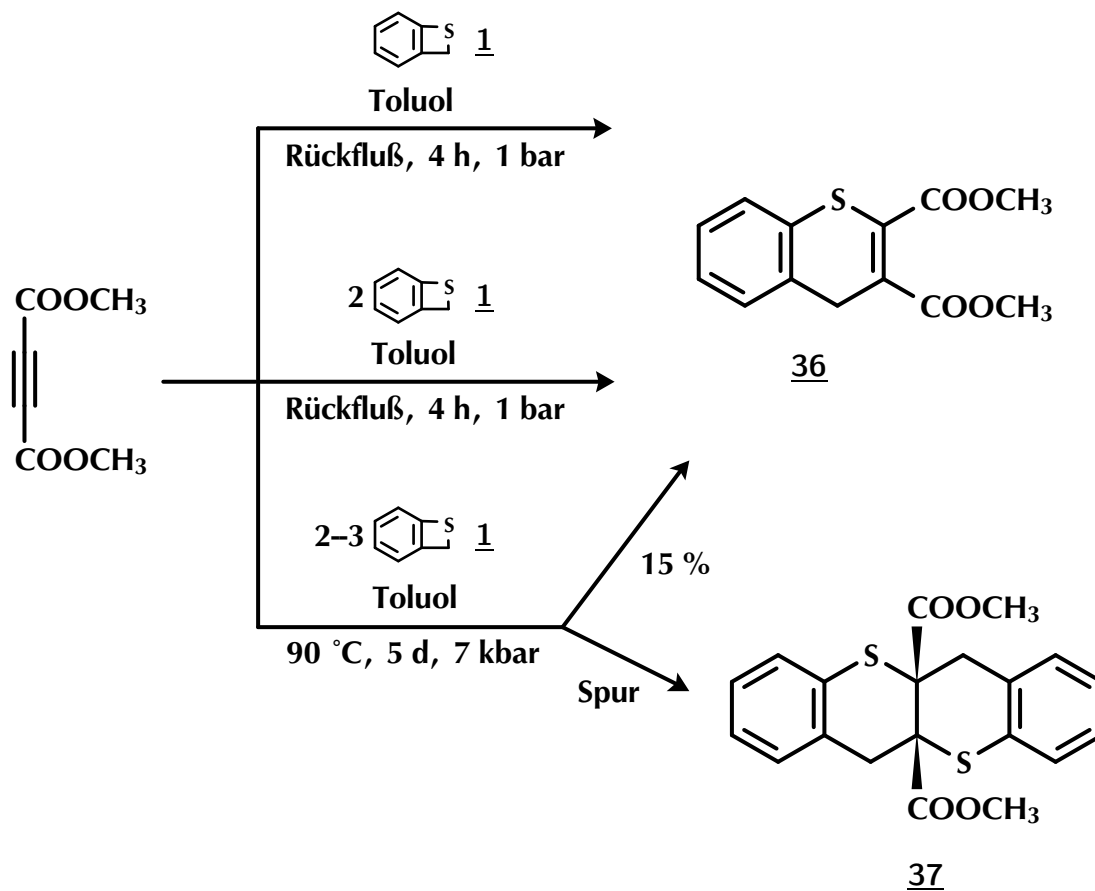


Abbildung 2.60: Niederdruck- bzw. Hochdruck-Reaktion von 2*H*-Benzo[*b*]thiopyran **1** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. (Beim Bisaddukt **37** ist nur eines von zwei möglichen Konstitutionsisomeren gezeigt.)

Einzig die massenspektroskopische Untersuchung des Produkts der Hochdruckreaktion liefert einen Hinweis auf die Bildung eines Zweifachaddukts. Im FD-Massenspektrum findet sich neben dem Signal für das Monoaddukt 4*H*-Benzo[*b*]thiopyran-2,3-dicarbonsäuredimethylester **36** (4.4.2.1.1, S. 152) auch noch ein Massenpeak der dem Bisaddukt **37** entspricht. Präparativ isolierbare und auch durch andere analytische Methoden charakterisierbare Mengen von 6*H*,12*H*-5a,11a-Dihydrodibenzo[*b,g*]thiopyrano[3,2-*b'*]thiopyran-5a,11a-dicarbonsäuredimethylester **37** (4.4.2.1.2, S. 153) konnten jedoch nicht beobachtet werden.

2.4.2.2 Bisaddukte an Benzobisthieten

Wie der Name dieses Verbindungstyps schon zum Ausdruck bringt, verfügen Benzobisthietmoleküle über zwei Thieteinheiten, die sich, wie schon von den anderen aromatisch anellierten Thieten bekannt, in Cycloadditionen umsetzen lassen, wobei jedoch die hier vorhandene Zweifachfunktionalität grundsätzlich das Potential zum Aufbau von oligo- und polymeren Strukturen beinhaltet. Von A. MAYER [51, 53] existieren Voruntersuchungen anhand von Modellverbindungen zur Umsetzung verschiedener aromatischer „*para*-Epoxide“ mit Thieten, diese wurden z. B. mit 1,4,5,8-Tetrahydro-1,4,5,8-diepoxyanthracen- oder 1,4,7,10,13,16-Hexahydro-1,4,7,10,13,16-triepoxytrinaphthylen-Derivaten und 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** durchgeführt, sie führten zu linearen Benzobisthioxanthen- bzw. „sternförmigen“ Triphenyleno[*b,h,n*]tristhioxanthen-Derivaten. Aufgrund der verschiedenen potentiellen Reaktionsgeometrien erhält man theoretisch eine Vielzahl unterschiedlicher Stereoisomere (Enantiomere, Diastereomere), die sich hinsichtlich der *syn/anti*-Anordnung der Epoxy-Brücken, der *endo/exo*-Anordnung der neuverknüpften Ringe, der Anordnungsrichtung der anellierten Thioxanthen-Einheiten und schließlich der daraus resultierenden Molekülsymmetrie unterscheiden können. Die beiden Reaktionen in Abbildung 2.61 zeigen daher zur Vereinfachung, sowohl bei den Edukten als auch bei den Produkten, jeweils nur eines der verschiedenen möglichen Isomeren dieser Reaktionen.

Aufbauend auf diesen Experimenten gelang es B. ROSE [62, 77] mit dem von A. MAYER synthetisierten linearen 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** [58] die prinzipielle Eignung von Benzobisthieten zur Generierung von Bandstrukturen anhand von einigen Modellsynthesen beispielhaft zu demonstrieren; einige der hierbei dargestellten Strukturen zeigt Abbildung 2.26 (S. 34).

In der vorliegenden Arbeit mußte aufgrund der beschriebenen präparativen Probleme bei der Herstellung der beiden gewinkelten Benzobisthiete **11** und **10**, welche die Generierung der für die Synthese von Bandstrukturen notwendigen größeren Substanzmengen verhinderten, auf Untersuchungen zu Oligo- bzw. Polymersynthesen durch Poly-DIELS-ALDER-Reaktionen verzichtet werden, stattdessen wurden exemplarisch einige Modellverbindungen für Bandstrukturen durch DIELS-ALDER-Cycloaddition hergestellt. Diese sind zugleich auch Vertreter für das zweite wichtige Anwendungsgebiet der Benzobisthiete, die Synthese neuer Thioheterocyclen.

Bei den geringen verfügbaren Substanzmengen, insbesondere bei den gewinkelten Benzobisthieten, war nur die Durchführung einer begrenzten Zahl von Additionsreaktionen möglich, d. h. es konnte bloß eine kleine Anzahl von Dienophilen auf ihre Eig-

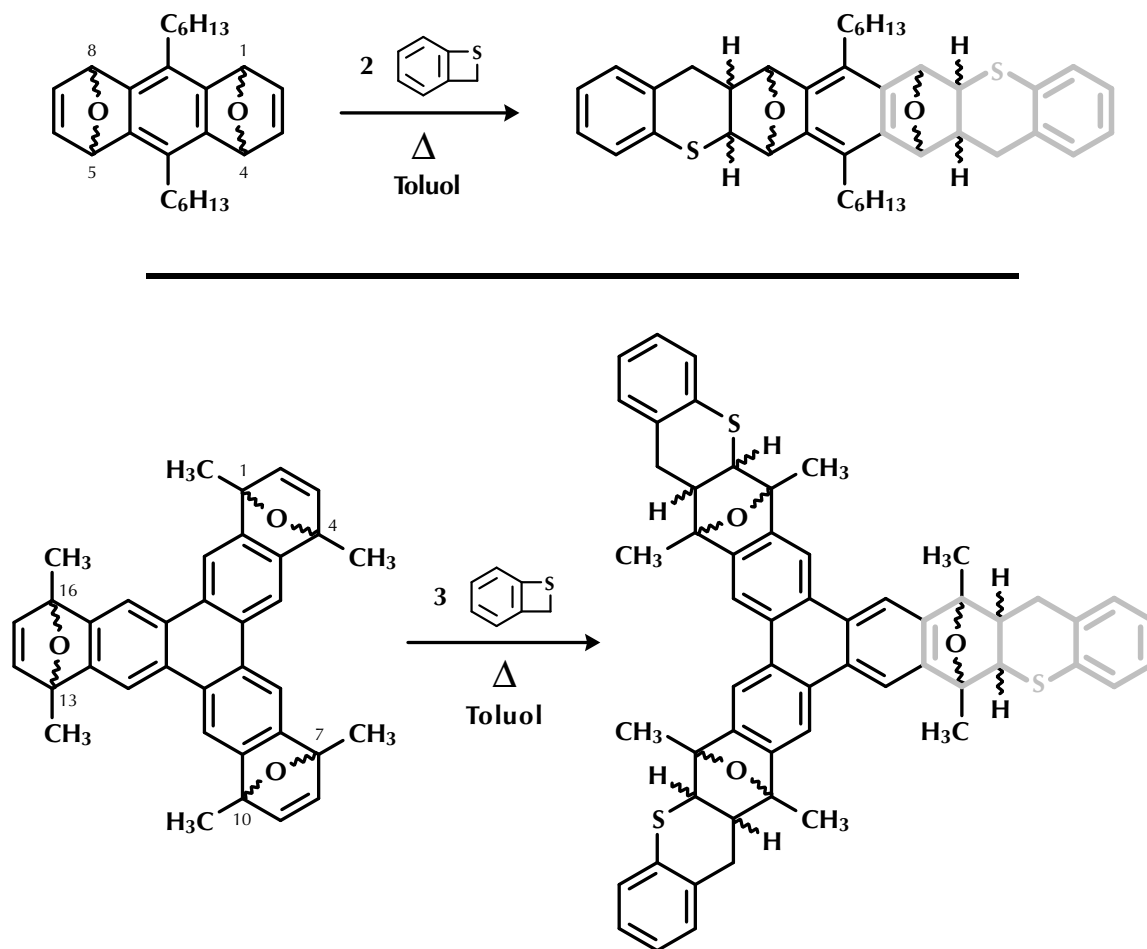


Abbildung 2.61: Addition von Benzo[*b*]thiet an aromatische „*para*-Epoxide“ unter Ausbildung der typischen **Thioxanthen**-Einheiten

nung zur Umsetzung mit den Bisthieten, oder genauer gesagt mit den aus den Thieten in situ generierten thiochinonmethiden Systemen, untersucht werden. Daher kamen zum größten Teil auch wieder die gleichen Dienophile zum Einsatz, die auch schon für die Umsetzungen mit dem 2*H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** erfolgreich verwendet wurden (siehe Abbildung 2.49, S. 72), wobei auch wieder die schon dort (siehe Abschnitt **2.4.1**, S. 71) genannten Auswahlkriterien (Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionsumsatz, Zugänglichkeit der Dienophile ...) berücksichtigt wurden. Die sich daraus ergebende vielleicht etwas willkürlich anmutende Auswahl der Doppelbindungssysteme begründet sich auch darin, die Reaktionsfähigkeit der Bisthiete für möglichst verschiedene Dienophiltypen wenigstens exemplarisch zu zeigen.

Ein weiteres wichtiges Argument für die Auswahl ist sicherlich auch die spektroskopische Charakterisierung der Produkte, so sollte auch hier die idealerweise vollständige Zuordnung aller NMR-Signale nicht durch ungünstig ausgewählte Dienophile unnötig erschwert werden, da gerade bei den gewinkelten Benzobisthieten aufgrund der z. T. sehr geringen Substanzmengen von vornherein mit Schwierigkeiten zu rechnen war, besonders falls zusätzliche Spezialexperimente einen höheren Substanzbedarf erfordern hätten.

Die insgesamt eher niedrigen und unbefriedigenden Ausbeuten der Additionsreaktionen an die verschiedenen Benzobisthiete und die Zersetzlichkeit der Cycloaddukte darf man vermutlich nicht getrennt betrachten, da die teilweise geringe Produktstabilität der Addukte wahrscheinlich zu einem Teil zu den schlechten Ausbeuten beiträgt. Mit Sicherheit aber lassen sich die niedrigen Ausbeuten auch auf Nebenreaktionen wie Di- und Oligomerisierungen der Thiete zurückführen, die zu schwer- bzw. unlöslichen Nebenprodukten führten, welche dann letztlich bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung, als nicht näher charakterisierbare Reaktionsrückstände, entfernt wurden.

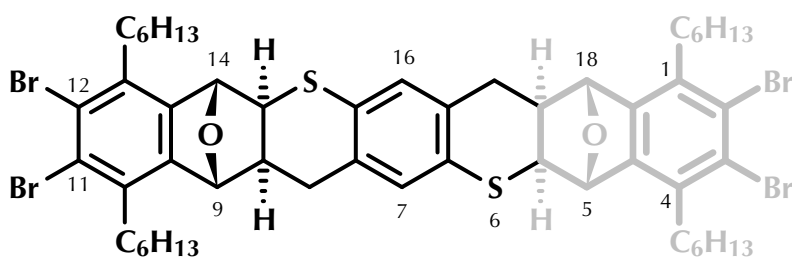
Im Nachfolgenden werden Beispiele für Bisaddukte an die drei Benzobisthiete **18**, **10** und **11** beschrieben. Die Reaktionsführung erfolgt analog zu der beim *2H*-Naphtho[1,2-*b*]thiet **26** (siehe Abschnitt **2.4.1**, S. 71), allerdings waren für das im Reaktionsmedium Toluol schwerlösliche Benzobisthiet **18** die Reaktionen etwas zeitaufwendiger, da hier jeweils ein mehrstündiger Löseprozess für das Bisthiet der eigentlichen Reaktion vorausging.

Addukte an 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet 18

2,3,11,12-Tetrabrom-5,18:9:14-diepoxy-1,4,10,13-tetrahexyl-5,5*a*,8*a*,9,14,14*a*,17*a*,18-octahydro-6,15-dithia-8*H*,17*H*-heptacen 38 [77]

5,18:9,14-Diepoxy-2,3,11,12-tetrakis(hexyloxy)-5,5*a*,8*a*,9,14,14*a*,17*a*,18-octahydro-6,15-dithia-8*H*,17*H*-heptacen 39

1,3,3*a*,6*a*,7,9,9*a*,12*a*-Octahydro-2,8-diphenyl-2*H*,6*H*,8*H*,12*H*-benzo[1,2-*f*:4,5-*f'*]bis(thiopyrano[2,3-*c*]pyrrol)-1,3,7,9-tetraon 41



38

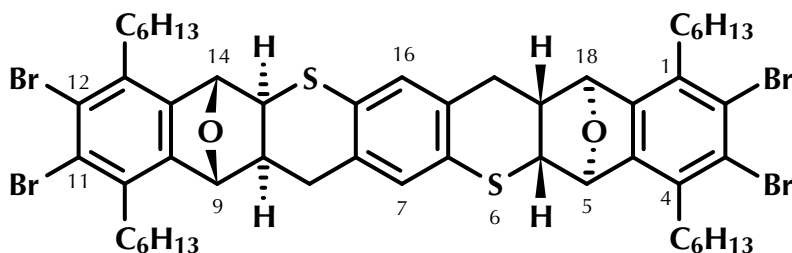
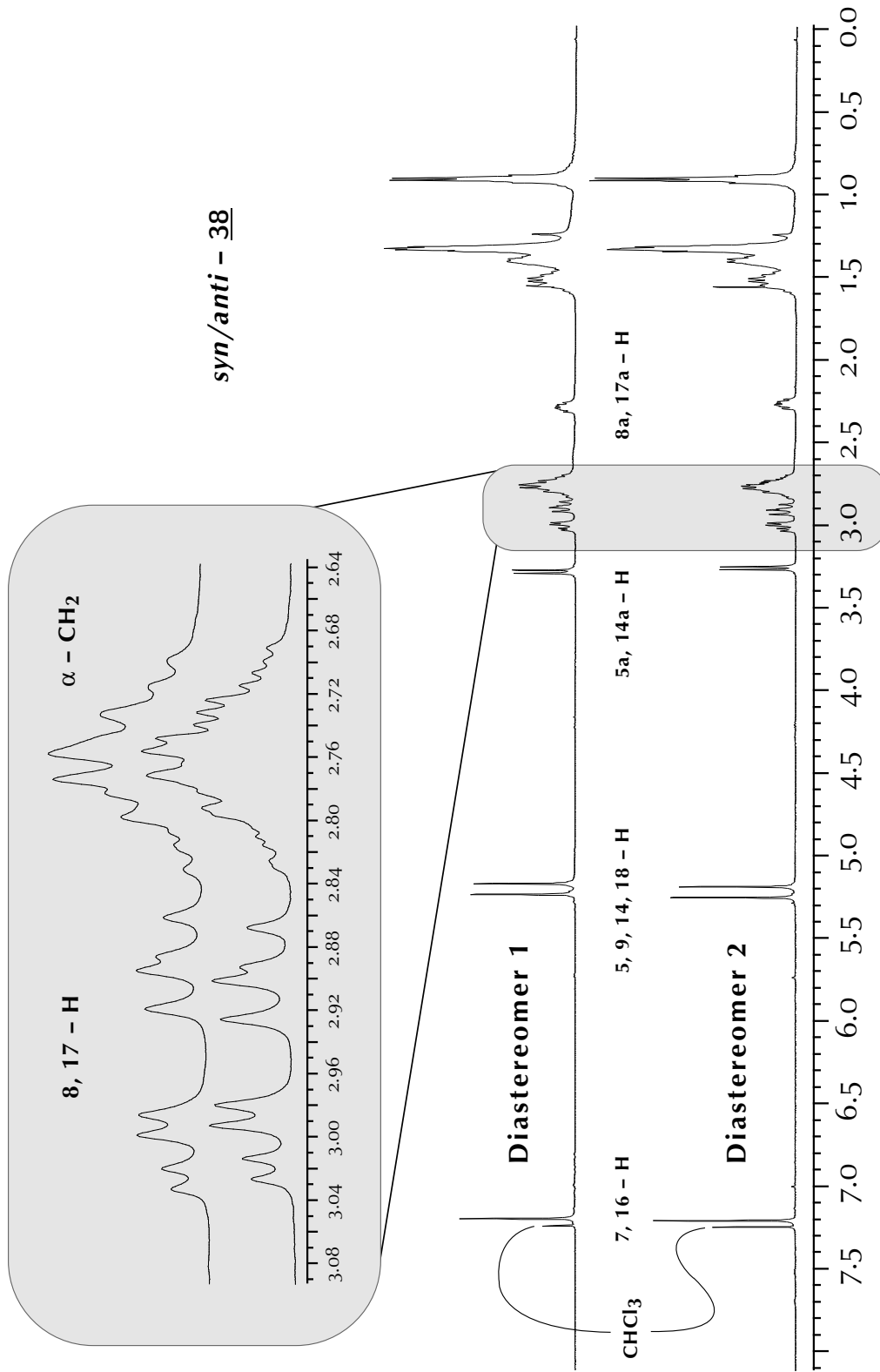


Abbildung 2.62: Die beiden Diastereomere des Addukts 38 aus „Naphthalinepoxid“ und 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet 18; es werden nur *syn*- und *anti*-Isomere bzgl. der Epoxy-Brücken beobachtet, die neugebildeten Ringe sind *exo*-verknüpft.

Die Verbindung 38, die als Addukt an 6,7-Dibrom-1,4-epoxy-5,8-dihexyl-1,4-dihydronaphthalin (siehe Abbildung 2.49, S. 72) erhalten wurde, kann aufgrund unterschiedlicher möglicher Reaktionsgeometrien verschiedene Stereoisomere (Enantiomere, Diastereomere) bilden, die sich hinsichtlich der Anordnung der Epoxy-Brücken (*syn* bzw. *anti*), sowie der Anordnung der neugebildeten Ringe zueinander (*endo* bzw. *exo*) unterscheiden können, allerdings werden in der Praxis nicht alle diese Möglichkeiten beobachtet [77]. So können z. B. *endo*-Addukte ¹H-NMR-spektroskopisch ausgeschlos-

Abbildung 2.63: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *syn*- und *anti*-Diastereomere von Verbindung **38**

sen werden, dies deckt sich auch mit den Erkenntnissen von B. ROSE [77], der für eine analoge Verbindung, bei der die Hexyl-Ketten durch Hexyloxy-Reste substituiert sind, eine Röntgenstrukturanalyse erhalten konnte, die eindeutig eine *exo*-Verknüpfung der neugebildeten Ringe belegt.

Das Addukt **38** konnte säulenchromatographisch in zwei Diastereomere aufgetrennt werden, das erste kristallisierte als farbloser Feststoff, das zweite dagegen wurde als hochviskose Flüssigkeit erhalten. Bei den beiden getrennten Diastereomeren handelt es sich um das *syn*- und das *anti*-Produkt bezogen auf die Lage der Epoxy-Brücken (siehe Abbildung 2.62). Die für beide Diastereomere erhaltenen spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und FD-MS) sind nahezu identisch, sie weisen lediglich bei starker Spreizung im $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die $\alpha\text{-CH}_2$ -Gruppen der Hexyl-Ketten einen Unterschied auf, dieser ist zwar deutlich sichtbar und erscheint als unterschiedliche Signalmultiplizität, ist jedoch nicht durch den Unterschied von *syn*- oder *anti*-Konfiguration zu erklären und kann daher auch nicht für die Zuordnung einer dieser beiden Konfigurationen zu einem bestimmten Spektrum verwendet werden. In Abbildung 2.63 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Diastereomere dargestellt, wobei der beschriebene Bereich hervorgehoben und zur Verdeutlichung herausvergrößert wurde. In den beiden Spektren sieht man auch sehr schön die jeweils zwei Singulettsignale für die beiden verschiedenen Protonenarten an den Epoxy-Brückenköpfen (5-H, 14-H bzw. 9-H, 18-H), das Fehlen einer Kopplung bei diesen Signalen belegt eindeutig das Vorliegen der *exo*-Konfiguration in den Additionsprodukten (siehe Abbildung 2.56, S. 81).

Das Cycloadditionsprodukt **39**, das aus 6,7-Dihexyloxy-1,4-epoxy-1,4-dihydronaphthalin (siehe Abbildung 2.49, S. 72) und 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** erhalten wird, bildet sich nur mit mäßiger Ausbeute (28%), es ist relativ unbeständig und neigt sowohl bei der säulenchromatographischen Reinigung über Kieselgel, als auch in den spektroskopischen Meßlösungen oder beim Lagern zur Zersetzung; aufgrund der kleinen Substanzmengen ist es nicht gelungen die Zersetzungsprodukte zu identifizieren. Die Bildung des Bisaddukts **39** verläuft sukzessive, weshalb bei unvollständigem Reaktionsumsatz auch die Bildung des Monoaddukts **40** beobachtet werden kann; das Monoaddukt **40** konnte auch in geringer Menge isoliert und charakterisiert werden.

Das Bisaddukt **39** sollte analog zum Addukt **38** als *syn/anti*-Diastereomerenpaar entstehen, allerdings konnten diese weder präparativ getrennt werden, noch zeigen sie sich NMR-spektroskopisch durch die bei Diastereomeregemischen häufig auftretenden Signalverdopplungen. Betrachtet man die schon sehr geringen Unterschiede zwischen den Spektren von *syn*- und *anti*-**38**, so ist es wahrscheinlich, daß die Signale

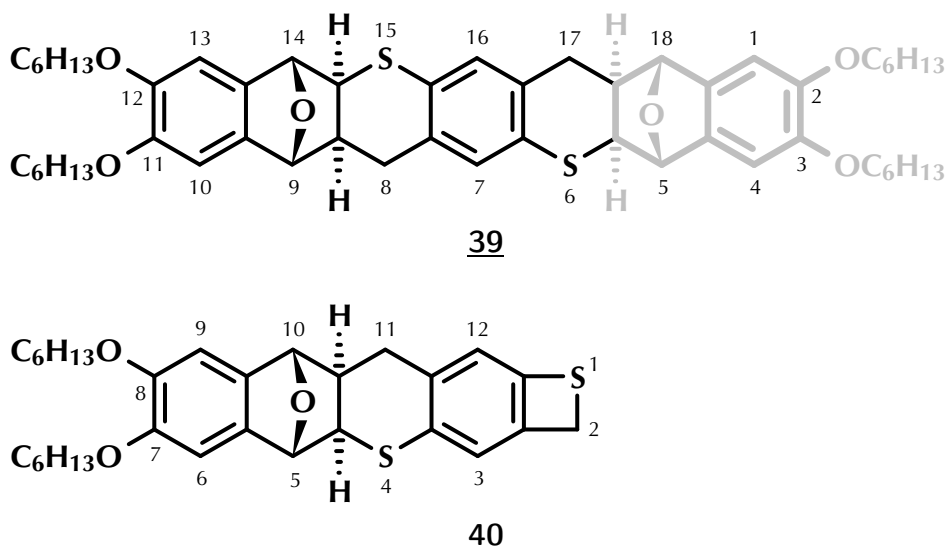


Abbildung 2.64: Bisaddukt **39** und Monoaddukt **40** eines „Naphthalinepoxids“ an $2H,5H$ -Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18**; im Fall des Bisaddukts **39** ist nur eines der beiden möglichen Diastereomere gezeigt (*syn*-Addukt).

der Spektren von *syn*- und *anti*-**39** isochron sind, so daß aus NMR-spektroskopischer Sicht keine Isomeren vorzuliegen scheinen, trotzdem ist anzunehmen, daß auch hier ein *syn/anti*-Diastereomeregemisch vorliegt. Bei beiden Addukten liegt, wie auch schon beim Addukt **38**, eine *exo*-Verknüpfung der neugebildeten Ringe vor, dies zeigt sich sowohl für das Bis- als auch für das Monoaddukt durch die typischen Singulettensignale im 1H -NMR-Spektrum bei 5.16 und 5.11 ppm für die Brückenkopfprotonen 5-H, 9-H, 14-H und 18-H an den Epoxybrücken von **39** bzw. 5.15 und 5.10 ppm für die analogen Protonen im Monoaddukt **40** (vgl. auch hier: Abbildung 2.56, S. 81).

Im FD-Massenspektrum läßt sich teilweise ein interessantes Phänomen beobachten, neben dem Molekülpeak $M^{+\bullet}$ ($m/z = 855$) ist manchmal ein weiteres Fragment bei $m/z = 510$ zu beobachten, dieses stellt dann den 100 %-Peak; seine Masse entspricht exakt der des Monoaddukts. Erklären läßt sich dieses Fragment durch eine unter den Meßbedingungen ablaufende retro-DIELS-ALDER-Reaktion, bei der aus dem Bisaddukt **39** wieder das „Naphthalinepoxid“ abgespalten wird, wobei sich dann das beobachtete „Monoadduktfragment“ bildet.

Die Cycloadditionsreaktion von N-Phenylmaleinimid mit $2H,5H$ -Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** verlief nur mit unbefriedigendem Ergebnis, das gebildete Additionspro-

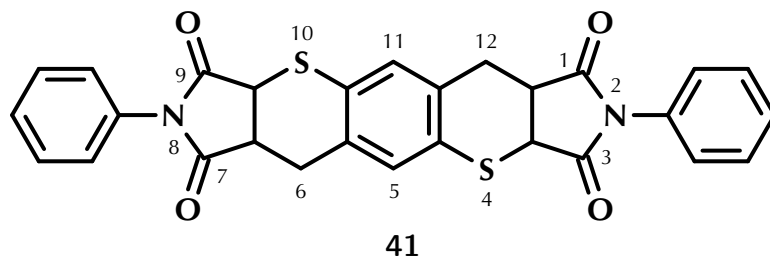


Abbildung 2.65: Cycloadditionsprodukt von N-Phenylmaleinimid an
2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18**

dukt **41** war sehr schlecht löslich, so daß die Aufarbeitung und Reinigung nur unter Schwierigkeiten und mit sehr niedriger Ausbeute (4%) möglich war. Die ungünstigen Löslichkeitseigenschaften und die geringe Ausbeute ermöglichten nur eine unvollständige Charakterisierung (¹H-NMR-Spektrum und FD-MS); die hierbei erhaltenen spektroskopischen Daten bestätigen die Struktur von **41**.

Addukte an 2*H*,3*H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

Da das 2*H*,3*H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10** mit deutlich größerer Ausbeute als das gewinkelte Isomere 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11** hergestellt werden kann, war es möglich mit diesem eine größere Anzahl an verschiedenen Dienophilen umzusetzen. Allerdings bestanden bei allen nachfolgend beschriebenen Cycloaddukten, aufgrund der teilweise nur sehr geringen Ausbeuten und der oftmals nur geringen Haltbarkeit dieser Verbindungen, z. T. erhebliche Probleme bei der Analytik, so daß einzelne Charakterisierungsmethoden entweder wegen ungenügender Substanzmengen oder vorzeitiger Zersetzung der Verbindungen nicht durchführbar waren.

1*H*,10*H*-Benzo[2,1-*d*:5,6-*d'*]bis[1,3]oxathiin-3,3,8,8-tetracarbonsäuretetraethylester **42**

2,3,9,10-Tetrahydro-1*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester **44** [63]

1*H*,8*H*-Thieto[3,2-*f*]thiochromen-6,7-dicarbonsäuredimethylester **46**

Der Mesoxalsäurediethylester reagiert, in Analogie zum Naphthothiet **26** (siehe Abschnitt 2.4.1, S. 78 f), auch mit dem Benzobisthiet **10** chemo- und regioselektiv zum

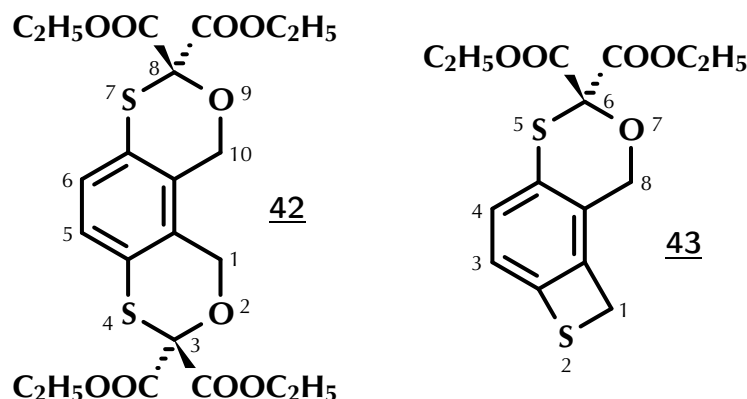


Abbildung 2.66: Monoaddukt **43** und Bisaddukt **42** von Mesoxalsäurediethylester an $2H,3H$ -Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

zweifachen DIELS-ALDER-Cycloaddukt mit 1,3-Oxathiin-Struktur; neben dem mit niedriger Ausbeute (24 %) erhaltenen Bisaddukt **42** wurde auch noch eine geringe Menge des Monoaddukts $1H,8H$ -Thieto[3,2-*f*]benzo[*d*][1,3]oxathiin-6,6-dicarbonsäurediethylester **43** isoliert (siehe Abbildung 2.66). Das Monoaddukt **43** enthält noch einen nicht umgesetzten Thietring, dessen Methylengruppe ein Singulettsignal mit der typischen Verschiebungslage von 4.24 ppm liefert. Die Bildung von 1,3-Oxathiin-Ringen in beiden Verbindungen zeigt sich durch die charakteristische Verschiebungslage von 4.70 ppm (8-H, **43**) bzw. 4.88 ppm (1-H, 10-H, **42**) der Methylenprotonen in den anellierten Oxathiinen. Aufgrund der Symmetrie des Mesoxalsäurediethylesters erhält man nur ein Bisaddukt und keine Diastereomere.

Auch bei der Addition von Fumarsäuredimethylester an das Benzobisthiet **10** erfolgte kein vollständiger Reaktionsumsatz zum Bisaddukt **44**, sondern es wurde noch zusätzlich das Monoaddukt 7,8-Dihydro- $1H,6H$ -thieto[3,2-*f*]thiochromen-6,7-dicarbonsäuredimethylester **45** isoliert. Das Monoaddukt **45** wird wieder durch die spezifische Verschiebungslage des Methylensinguletts im Thietring charakterisiert. Die stereoselektive DIELS-ALDER-Reaktion des Fumarsäureesters zeigt sich anhand der großen vicinalen Kopplungskonstanten (~ 8 Hz) für die Dublettsignale der Protonen 3-H und 8-H (**44**), sowie 6-H (**45**), die die *trans*-Anordnung der Estergruppen verifizieren. Beim Bisaddukt **44** erkennt man an der typischen Verdopplung einiger Signale auch wieder die erwartete Bildung zweier Diastereomere.

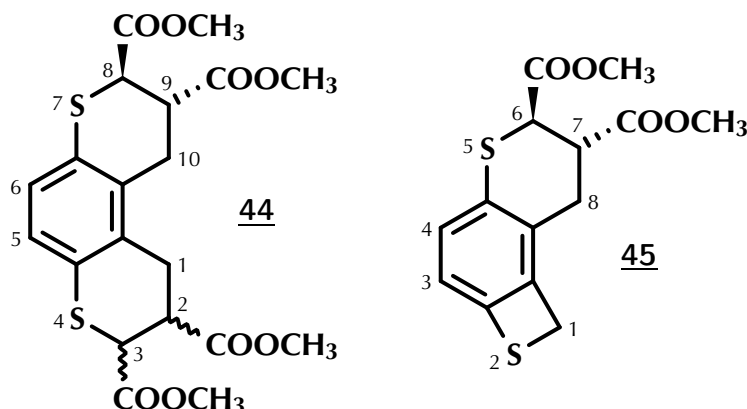


Abbildung 2.67: Monoaddukt **45** und Bisaddukt **44** von Fumarsäuredimethylester an *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**; beim Bisaddukt **44** werden zwei Diastereomere gebildet.

Bei der Cycloaddition von Acetylendicarbonsäuredimethylester an Benzobisthiet **10** konnte selbst nach längerer Reaktionsdauer (10 h) ausschließlich das Monoaddukt **46** isoliert werden, wobei hier theoretisch sogar die Möglichkeit zur Ausbildung von Oligo- oder Polyaddukten bestanden hätte, da auch der Acetylendicarbonsäureester selbst ein potentielles Bisdienophil darstellt; allerdings ist es selbst mit dem deutlich reaktiveren *2H*-Benzo[*b*]thiet **1** unter forcierten Reaktionsbedingungen nicht gelungen die zweite Dienophil-Funktionalität des Acetylendicarbonsäureesters zur Reaktion zu bringen (siehe Abschnitt **2.4.2.1**, S. 84 ff). Den Verbleib des „unveränderten“ zweiten Thiet-

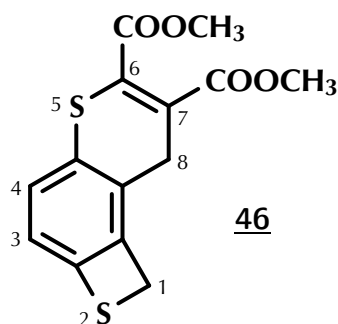


Abbildung 2.68: DIELS-ALDER-Monoaddukt von Acetylendicarbonsäuredimethylester an *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

ringes im Reaktionsprodukt erkennt man an der für Thiene charakteristischen Lage des Singulettsignals bei 4.41 ppm (1-H). Wenn die Ausbeute dieser Reaktion nicht so niedrig ausfallen würde (27%, 10 mg), wäre das Monoaddukt **46** sicherlich ein interessantes Edukt für eine weitere DIELS-ALDER-Reaktion zu einem „asymmetrischen“ Bisaddukt.

2,3,12,13-Tetrakis(hexyloxy)-5,5a,9a,10,15,15a,16,17,17a,18-decahydro-5,18:10,15-diepoxy-6,9-dithiaheptaphen **47 [63]**

2,3,12,13-Tetrabromo-1,4,11,14-tetrahexyl-5,5a,9a,10,15,15a,16,17,17a,18-decahydro-5,18:10,15-diepoxy-6,9-dithiaheptaphen **48 [63]**

Für die beiden Addukte von *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10** an die „Naphthalin-epoxide“ war aufgrund der verschiedenen möglichen Reaktionsgeometrien (siehe Abbildung 2.56, S. 81) wieder mit dem Auftreten von Diastereomeren zu rechnen, welche sich tatsächlich auch in beiden Fällen zeigten und sogar separiert werden konnten. Die bei beiden DIELS-ALDER-Addukten isolierbaren Ausbeuten und die Produktstabilitäten erschwerten bzw. verhinderten die vollständige spektroskopische Untersuchung der beiden Substanzen.

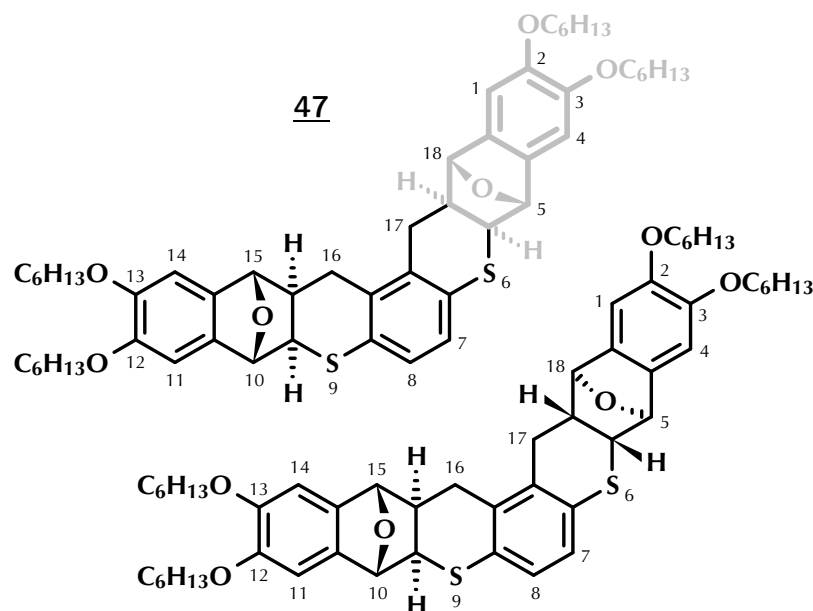


Abbildung 2.69: *syn*- und *anti*-Isomere des „Naphthalin-epoxid“-Addukts **47** an *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

Das Cycloadditionsprodukt **47** (siehe Abbildung 2.69) von Benzobisthiet **10** an 1,4-Epoxy-6,7-bis(hexyloxy)-1,4-dihydronaphthalin wurde nur mit mäßiger Ausbeute (48 %, 81 mg) erhalten und konnte säulenchromatographisch in Form zweier Diastereomere isoliert werden, die sich in der Anordnung der Epoxy-Brücken (*syn/anti*) zueinander unterscheiden, die erhaltenen spektroskopischen Daten sind nahezu identisch ($^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$), wobei die vorhandenen marginalen Unterschiede z. T. messungsbedingt sein dürften.

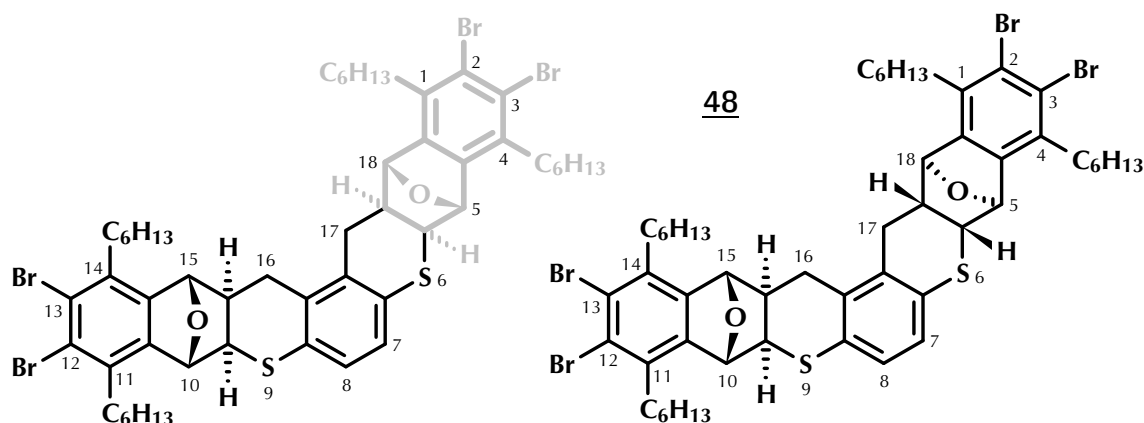


Abbildung 2.70: *syn*- und *anti*-Isomere des „Naphthalinepoxid“-Addukts **48** an 2*H*,3*H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10**

Für das Benzobisthiet-Addukt **48** (siehe Abbildung 2.70) mit 6,7-Dibrom-1,4-epoxy-5,8-dihexyl-1,4-dihydronaphthalin lag die Ausbeute im Vergleich zu Addukt **47** dagegen nur noch etwa bei der Hälfte (23 %, 56 mg), trotzdem ist es gelungen die beiden *syn*- und *anti*-Diastereomere zu trennen. Beim Cycloadditionsprodukt **48** war aufgrund der schlechten Ausbeute und der eingangs erwähnten Stabilitätsproblematik nur noch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung der beiden isolierten Diastereomere möglich.

Auch hier unterschieden sich die jeweils zwei isolierten Diastereomere, wie schon beim Diastereomerenpaar von **38** (siehe S. 90 ff), in ihrem Aggregatzustand (Feststoff oder hochviskoses Öl), wobei auch in diesem Fall keinem der beiden isolierten Diastereomere auf Basis der spektroskopischen Daten eine der beiden Konfigurationen *syn* bzw. *anti* zugeordnet werden konnte. Anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren läßt sich für alle vier Isomere der Verbindungen **47** und **48** wieder ein streng π -Seiten-selektiver Reaktionsverlauf feststellen; für die Protonen an den Epoxy-Brücken (5-H, 10-H, 15-H, 18-H)

erhält man in allen Fällen nur Singulettssignale, womit eindeutig die *exo*-Verknüpfung der neugebildeten Ringe belegt ist (vergleiche hierzu Abbildung 2.57, S. 81).

Addukte an 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11

3,4,8,9-Tetrahydro-2*H*,7*H*-benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetraethylester 49

3,4,8,9-Tetrahydro-2*H*,7*H*-benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester 50 [63]

Das 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11 konnte bislang aufgrund der sehr niedrigen Eduktflüchtigkeit und seiner geringen Stabilität nur unter großen Schwierigkeiten und mit schlechten Ausbeuten synthetisiert werden. Daher wurden für das Bisthiet 11 nur Fumarsäureester als Additionspartner untersucht; warum dabei sowohl der Ethyl- als auch der Methylester zum Einsatz kamen, hat einen einfachen Grund, den unterschiedlichen Aggregatzustand der beiden Ester. Der erste präparative Nachweis des Bisthiets 11 erfolgte über eine Abfangreaktion mit Fumarsäurediethylester, dazu wurde bei der Thietsynthese die Produktkühlfalle mit einem Überschuss des flüssigen Fumarsäurediethylester „beschichtet“, nach beendeter Blitz-Vakuum-Pyrolyse wurde

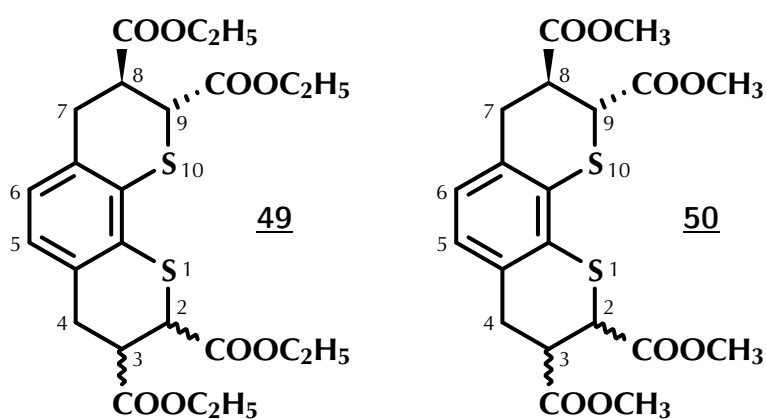


Abbildung 2.71: Cycloadditionsprodukte von Fumarsäuredimethylester und -diethylester an 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11; es entstehen jeweils zwei Diastereomere, in Abhängigkeit von der Reaktionsgeometrie im zweiten Additionsschritt.

der Inhalt der Kühlfalle mit Toluol in einen Reaktionskolben überführt, dann wurde zur Reaktionsvervollständigung weiter wie bei den anderen Additionsreaktionen verfahren. Die hierbei erhaltene Menge an Bisaddukt **49** (1 mg) reichte jedoch nur für eine teilweise Charakterisierung ($^1\text{H-NMR}$ und FD-MS) aus. Nachdem es gelungen war die Thietsynthese so weit zu optimieren, daß präparativ verwertbare Mengen Bisthiet **11** erhältlich waren, wurde die Reaktion noch einmal mit dem festen Fumarsäuredimethylester wiederholt, dessen stöchiometrische Verwendung, gerade bei sehr kleinen Ansätzen, erheblich einfacher ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verifizieren die Dublettsignale der Protonen 2-H bzw. 9-H über ihre vicinale Kopplungskonstante (8,3 Hz) die *trans*-Stellung und damit den stereoselektiven Reaktionsverlauf unter Konfigurationserhalt der Estergruppen. Anhand der teilweise vorhandenen Signalverdopplungen kann man die erwartete Bildung zweier Diastereomere erkennen. Die Spektren des Addukts **50** wurden zuerst in Aceton- d_6 gemessen, da hier im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutliche Unterschiede der Signallagen im Vergleich mit **49** bestanden, wurde die Messung nochmal in CDCl_3 wiederholt, die gemessenen Daten beider Verbindungen stimmten jetzt soweit zu erwarten überein.

Wegen der geringen Ausbeuten bei der Herstellung von 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]-bisthiet **11** und der Instabilität von **11**, wurden keine weiteren Additionsverbindungen hergestellt; die grundsätzliche Fähigkeit von Bisthiet **11** zur Reaktion mit Dienophilen ist mit diesen Beispielreaktionen ausreichend belegt. Nach allen bisherigen Erfahrungen bei der Herstellung von Thietcycloaddukten sollte aber mit entsprechendem zeitlichen Aufwand die Synthese weiterer Addukte möglich sein.

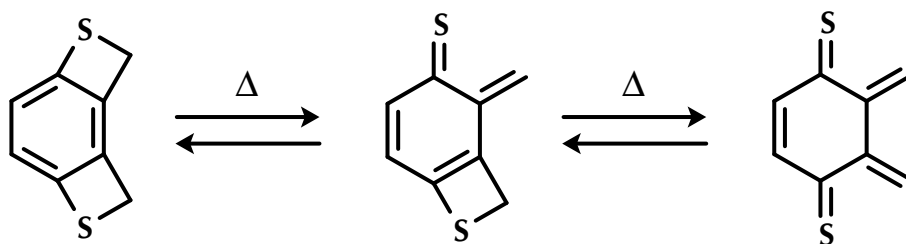


Abbildung 2.73: Bildung der Thiochinonmethid-Systeme bei Benzobisthieten mit gewinkelter Anellierung am Beispiel des *2H,3H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]-bisthiets **10**

mit elektronisch „abgesättigter Struktur“ entstehen würden, deren Bildungsenthalpien durch einen thermischen Prozeß aufzubringen sein sollten. Abbildung 2.73 zeigt stellvertretend für beide gewinkelten Bisthiete am Beispiel des Benzobisthiets **10** die hypothetische Bildung des Mono- und des Bisthiochinonmethids.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese verschiedener arenoanellierter Thiete und Bisthiete (Naphthothiete und Benzobisthiete), sowie deren Umsetzung zu Thioheterocyclen mit Hilfe von DIELS-ALDER-Reaktionen. Die verschiedenen Naphthothiete (siehe Abbildung 3.1) — mit Ausnahme des Naphtho[1,8-*bc*]thiet — waren schon durch die Arbeiten von A. MAYER [51, 52, 54] bekannt, bei den Benzobisthieten (siehe Abbildung 3.1) dagegen gab es bislang nur das linear anellierte 2*H*,5*H*-Benzo-

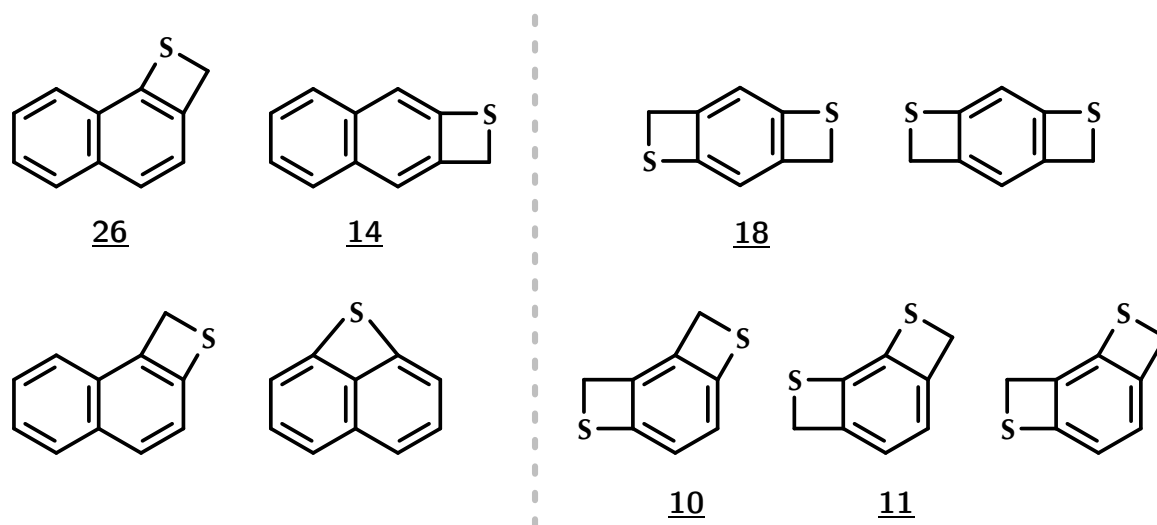


Abbildung 3.1: Die vier verschiedenen Anellierungsmöglichkeiten für Naphthothiete und die fünf verschiedenen Anellierungsmöglichkeiten für Benzobisthiete

[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18**, welches ebenfalls erstmals durch A. MAYER [51, 58] hergestellt werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen **26–11** und ihre Reaktionsprodukte untersucht.

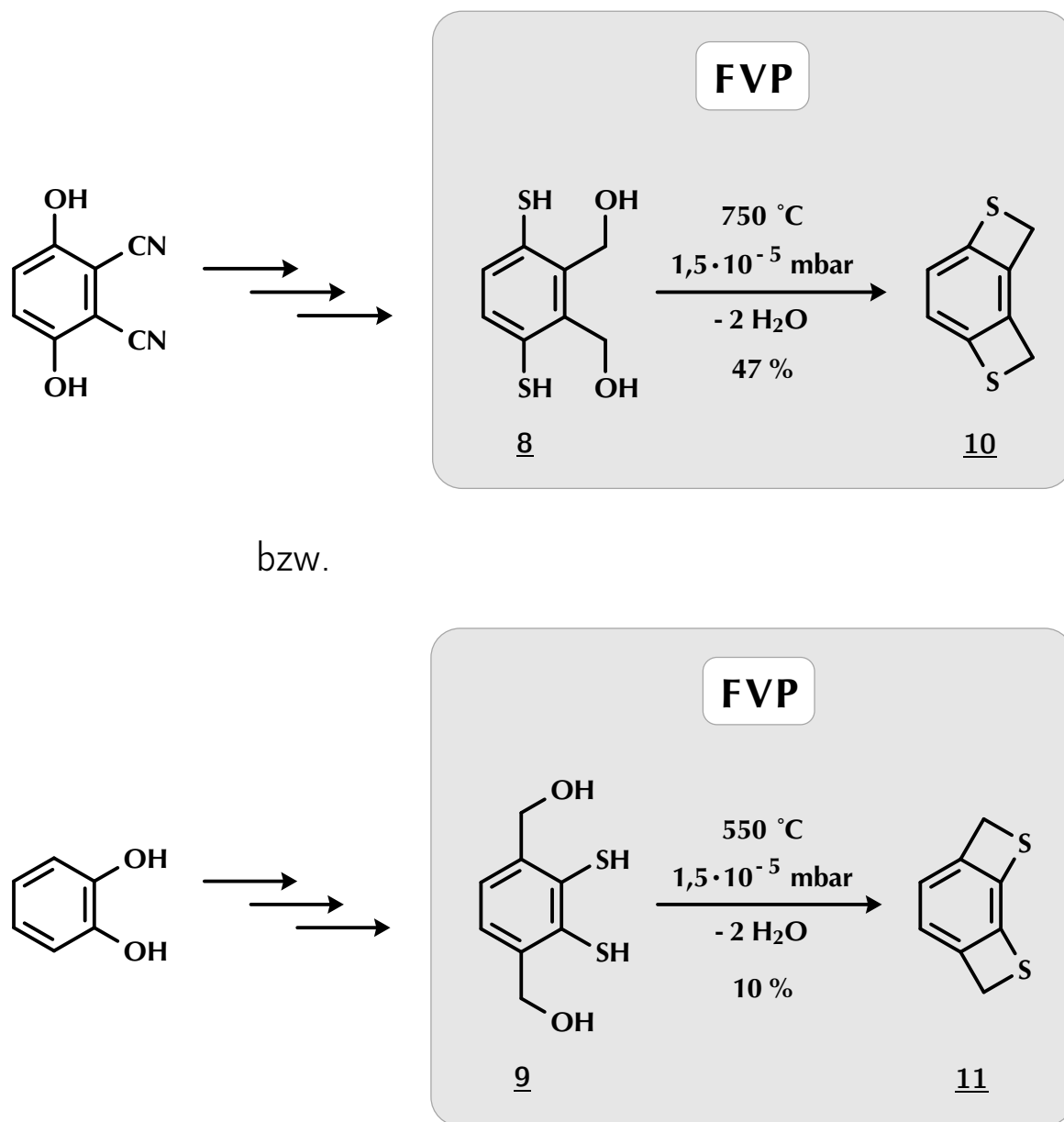


Abbildung 3.2: Synthese der beiden gewinkelten Benzobisthiete 2*H*,3*H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10** und 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11**. (Die vollständigen Reaktionssequenzen für beide Synthesen zeigen die Abbildungen 2.29 (S. 39) und 2.30 (S. 41).)

Die Synthese zweier Vertreter aus der Reihe der Benzobisthiete ist in dieser Arbeit erstmals gelungen (siehe Abbildung 3.2); es handelt sich um die beiden

Tabelle 3.1: ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der Benzobiethiete **18**, **10** und **11**
(δ -Werte in CDCl_3)

	^1H -NMR		^{13}C -NMR			
	CH_{ar} (s, 2 H)	CH_2 (s, 4 H)	C_{qar}	CH_{ar}	CH_2	
18	6.57	4.22	138.6	137.0	116.6	36.1
10	6.87	4.16	137.9	133.3	121.5	34.7
11	6.59	4.27	139.8	133.1	119.1	37.8

symmetrischen gewinkelten Moleküle $2H,3H$ -Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet **10** und $1H,4H$ -Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet **11**. Die NMR-spektroskopischen Eigenschaften dieser drei Bisthiete (siehe Tabelle 3.1) sind erwartungsgemäß sehr ähnlich; im Falle der beiden gewinkelten Bisthiete **10** und **11** war es sogar möglich auch die Verschiebungswerte der quartären Signale mit Hilfe von Hetero-NOE-Experimenten eindeutig den betreffenden Molekülpositionen zuzuordnen (siehe Abschnitt 2.2.1, S. 36 ff bzw. Abbildungen 2.35 und 2.36, S. 49).

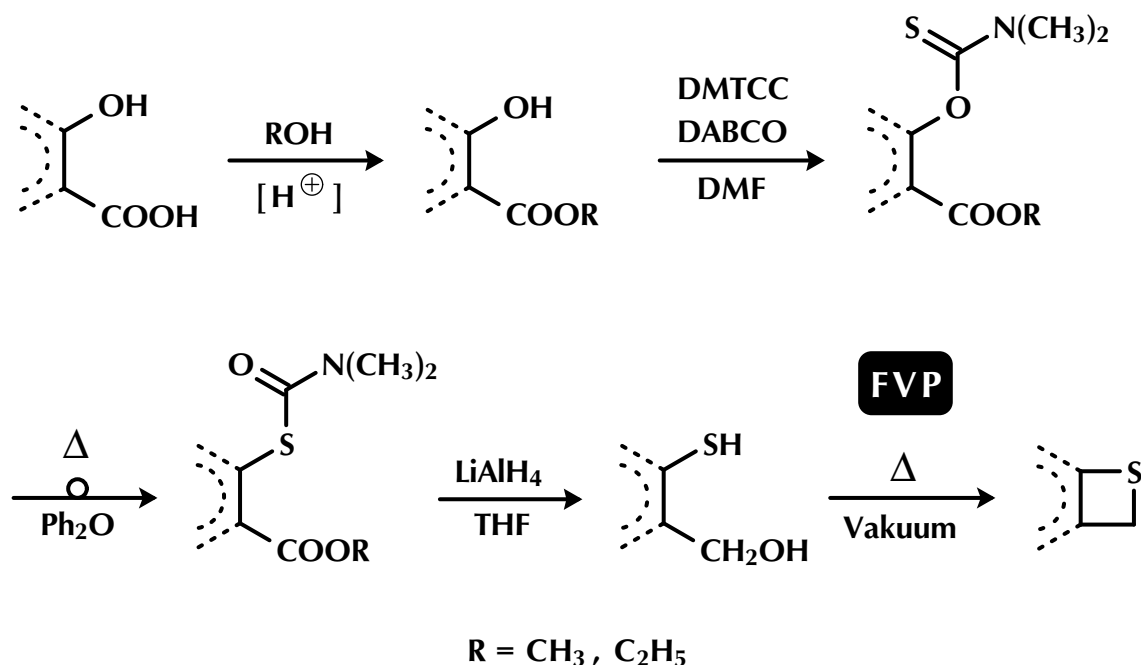
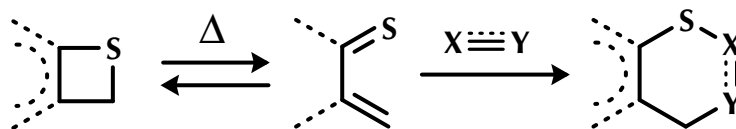


Abbildung 3.3: Allgemeine Syntheseroute für die Darstellung von Arenothieten

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Thietsynthesen erfolgten über eine Route, die von einer 2-Hydroxyarencarbonsäure ausgeht. Der entsprechende 2-Hydroxyarencarbonsäureester wird in die N,N-Dimethylthiocarbamoyloxy-Verbindung übergeführt, die dann in einer NEWMAN-KWART-Umlagerung in die N,N-Dimethylcarbamoylthio-Verbindung übergeht. Reduktion mit LiAlH_4 liefert das entsprechende 2-Mercaptoarenmethanol, das unter optimierten Blitzvakuumpyrolyse-Bedingungen die Zielverbindung ergibt (siehe Abbildung 3.3).



**Die verschiedenen Dienophil-Typen $\text{X}\equiv\text{Y}$
zeigt Tabelle 3.2**

Abbildung 3.4: Cycloadditionsreaktionen an unterschiedliche Arenothiete nach DIELS-ALDER. (Mit vorgelagerter Valenzisomerisierung zu den Thiochinonmethiden.)

Die beiden neuen Benzobisthiete **10** und **11** sind vielversprechende Edukte für die Synthese von Thioheterocyclen, weiterhin sind sie auch prinzipiell interessant als Bis-heterodienkomponenten für den Aufbau von Oligo- und Poly-DIELS-ALDER-Addukten mit Bandstruktur. Als Beleg für ihr synthetisches Potential wurden jeweils exemplarisch die Modellverbindungen **27–50** dargestellt. Arenothiete setzen sich mit zahlreichen Doppel- und Dreifachbindungssystemen um. Dabei entstehen S-Heterocyclen, die

Tabelle 3.2: Verschiedene Doppel- und Dreifachbindungssysteme $\text{X}\equiv\text{Y}$, die mit Arenothieten zu S-Heterocyclen umgesetzt werden können

	X	Y
30, 42, 43	CR_2	O
29, 31	CR_2	NR
27, 28, 32, 33, 38–41, 44, 45, 47–50	CR_2	CR_2
36, 37, 46	CR	CR

im Sechsring noch weitere Heteroatome (N, P, O, S) enthalten können (siehe Abbildung 3.4 und Tabelle 3.2).

Fast alle diese Heterocyclen sind neu und wurden im „Experimentellen Teil“ ausführlich analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Die einzelnen Strukturen sind in der Liste am Ende der Arbeit (siehe S. 175 ff) enthalten.

Alle hier untersuchten Thietreaktionen basieren auf der thermischen Valenzisomerisierung der Thiete zu hochreaktiven Thiochinonmethiden (siehe Abbildung 3.4), daher besteht auch ein Interesse an Verbindungen, die, möglichst schon bei moderaten Temperaturen in Lösung, wie auch die Thiete selbst, in der Lage sind diese Thiochinonmethide zu generieren.

Für alternative Synthesemöglichkeiten der Arenothiete selbst kann man sich an den verschiedenen Wegen zur Synthese von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** (siehe Abbildung 2.1, S. 8) orientieren und versuchen diese auf die Darstellung anderer Thiete zu übertragen. Als Verbesserungsversuche für die Thietsynthese oder auch als Versuche, die Thiete zu „umgehen“ und durch „Thietäquivalente“ zu ersetzen, d. h. Verbindungen die ebenfalls in der Lage sind die letztendlich gewünschten Thiochinonmethid-Systeme zu generieren, kamen folgende Ansätze in Frage:

- Herstellung von cyclischen Monothiocarbonaten als thietäquivalente Verbindungen¹
- Synthese über die Pyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen
- Syntheseversuch über Sulfonylchloride

Besonders geeignet hierfür erscheinen **cyclische Monothiocarbonate**, von denen schon bekannt war, daß sie — bei ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Thiete (siedendes Toluol) — unter CO₂-Extrusion in die reaktive Thiochinonmethid-Spezies zerfallen können, welche dann *in situ* mit Dienophilen abgefangen werden kann [51,59]. Für die Arylhydroxymethylthiol-Vorstufen der beiden gewinkelten Bisthiete **10** und **11** ist zwar die Synthese dieser cyclischen Monothiocarbonate **19** und **21** gelungen (siehe Abschnitt **2.3**, S. 62), aber der präparative Aufwand und die damit erzielten Ausbeuten stehen in einem so ungünstigen Verhältnis, daß sie als Alternative zur pyrolytischen Darstellung der Thiete ausscheiden.

¹Aus cyclischen Monothiocarbonaten ist sowohl mittels Blitzvakuumpyrolyse die Herstellung der Thiete, als auch, unter Umgehung derselben, direkt durch Lösungsthermolyse die Erzeugung von Thiochinonmethiden möglich [51, 59].

Interessanterweise war gerade eine weitere neue Methode erfolgreich, bei der man von vornherein aufgrund der aliphatischen Substituenten am ehesten mit unerwünschten Nebenreaktionen gerechnet hätte, nämlich die **Blitzvakuumpyrolyse cyclischer O,S-Acetale**, die aus Aceton und den entsprechenden Hydroxymethylarylthiolen erhalten wurden, und aus denen sich dann bei den Pyrolysebedingungen wieder unter Aceton-Extrusion die entsprechenden Thiete bildeten (siehe Abbildung 3.5 und Abschnitt **2.2.3**, S. 54). Allerdings waren in den beiden von mir untersuchten Fällen **12** und **13** die erzielten Ergebnisse sehr unterschiedlich, was sowohl mit der beobachteten, sehr verschiedenen Flüchtigkeit, als auch mit der thermischen Stabilität der betreffenden Acetale zusammenhängt. Die O,S-Acetale eignen sich offensichtlich nur im Einzelfall zur pyrolytischen Darstellung der Arenothiete in hoher Ausbeute, aber nicht als universeller Ersatz der betreffenden Arylhydroxymethylthiole.

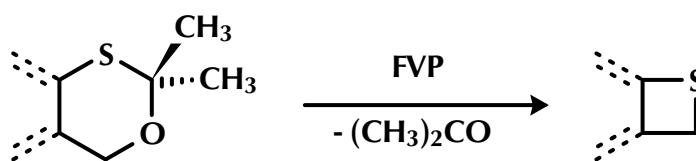


Abbildung 3.5: Darstellung aromatisch anellierter Thiete durch Blitzvakuumpyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen

Der Versuch durch **Blitzvakuumpyrolyse aus einem „Sulfenylchlorid“** das korrespondierende Thiet herzustellen, führte leider zu keinem befriedigenden Ergebnis (siehe Abschnitt **2.2.4**, S. 57); es konnten nur nicht näher charakterisierbare Zersetzungsprodukte erhalten werden.

Als Fazit bleibt: Die oben beschriebene Syntheseroute über die „Hydroxymethylarylthiole“ liefert, bis auf wenige Ausnahmen, in fast allen Fällen mit Abstand die befriedigendsten Resultate und ist daher die präparativ am besten geeignete Methode zur Darstellung der Arenothiete.

Die beiden noch fehlenden Glieder der Benzobisthiet-Reihe sollten sich in analoger Weise wie die drei bisher bekannten Vertreter herstellen lassen, wenn es gelingt geeignete Einstiegsverbindungen für die Synthesesequenz zu finden.

Für den Aufbau von Bandstrukturen erscheint die in Abbildung 3.6 beschriebene Methode besonders erfolgversprechend.

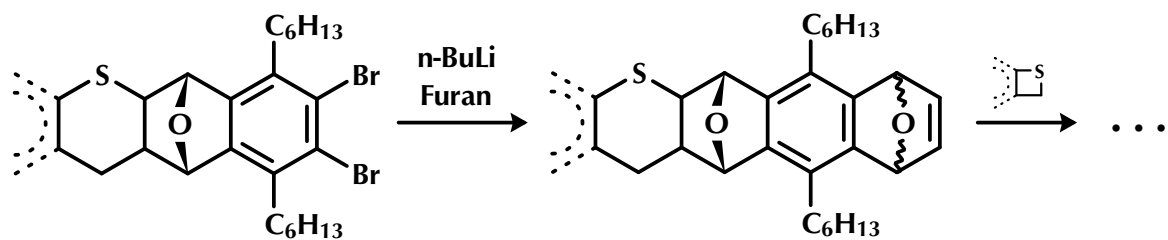


Abbildung 3.6: Möglicher sukzessiver Aufbau von Bändern durch repetitive Umwandlung von DIELS-ALDER-Addukten in „Epoxid-Dienophile“ und anschließende Reaktion mit einem entsprechenden Arenothiet

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Die Charakterisierung der synthetisierten Substanzen erfolgte nach folgenden Methoden:

- **^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie:**

Die gemessenen δ -Werte beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS), wobei das Lösungsmittelsignal als interner Standard verwendet wurde. Die Numerierung der Atome für die Zuordnung der Signale entspricht der IUPAC-Nomenklatur [27].

Alle Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Als Meßfrequenzen kamen 200 MHz oder 400 MHz (^1H -NMR), sowie 50 MHz bzw. 100 MHz (^{13}C -NMR) zur Anwendung.

Soweit bei den jeweiligen Spektren nichts zusätzlich vermerkt ist, wurden alle ^{13}C -NMR-Spektren protonenbreitbandenkoppelt aufgenommen, teilweise wurden zusätzlich Spinecho- bzw. DEPT-Spektren gemessen. Weitere Spezialexperimente, wie NOE-Messungen etc., sind bei der Diskussion der Spektren im „SYNTHETISCHEN TEIL“ der Arbeit (siehe Kapitel 2) angegeben.

Verwendete NMR-Spektrometer: Bruker AC 200
Bruker AM 400

- **IR-Spektroskopie:**

Beckman Acculab 4

Sämtliche Proben wurden als KBr-Preßlinge gemessen.

- **EI-Massenspektroskopie:**

Varian MAT CH 7 A

(70 eV Ionisierungsenergie, Direkteinlaß)

- **FD-Massenspektroskopie:**

Finnigan MAT 95

(Emitterheizrate: 10 mA/min, Saugspannung: 3 bzw. 4 kV,

Beschleunigungsspannung: 5 kV)

- Die **Schmelzpunktbestimmungen** erfolgten mit einem elektrisch beheizten Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. Alle gemessenen Werte wurden **unkorrigiert** angegeben.
- **Elementaranalysen** wurden vom mikroanalytischen Labor der chemischen Institute der Universität Mainz durchgeführt.
- Die **Hochdruckreaktionen** wurden in einer NovaSwiss-Apparatur der Firma Nova Werke AG (Effretikon, Schweiz) durchgeführt. In ihrem beheizbaren Autoklav kann man über ein hydraulisches Handpumpensystem mit Spezialöl einen Druck von ca. 7 kbar aufbauen. Für die in Teflon-Schläuche eingeschweißten Proben steht ein maximales Probenvolumen von 40 ml zur Verfügung.

Bei allen Angaben zur Zusammensetzung von **Lösungsmittelgemischen** handelt es sich um Volumenverhältnisse.

Die **Lösungsmittel** wurden, soweit erforderlich, nach Lehrbuch-Methoden gereinigt bzw. getrocknet (z. B. Literatur 5).

Wenn **Petrolether** verwendet wurde, so handelte es sich, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, immer um Petrolether mit einem Siedebereich von 40–70 °C.

Die **Reinigung der Produkte** erfolgte nach Standardmethoden, dabei wurde für säulenchromatographische Reinigungen Kieselgel 60–230 mesh der Fa. Merck verwendet.

Die Kontrolle von Reaktionsverläufen und von säulenchromatographischen Trennungen erfolgte dünnschichtchromatographisch mit kieselgelbeschichteten Aluminiumfolien 60 F₂₅₄ der Fa. Merck.

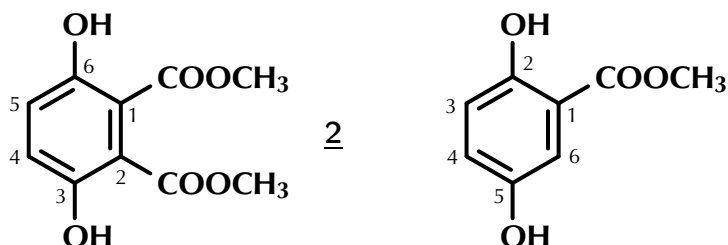
4.2 Thietsynthesen

Bei allen nachfolgend beschriebenen Thietsynthesen kommt das Verfahren der **Blitz-Vakuum-Pyrolyse** im jeweils letzten Reaktionsschritt zur Anwendung. Der allgemeine Aufbau und die Funktionsweise einer solchen **Pyrolyse-Apparatur** ist in Kapitel 2.1.3 (Abbildung 2.13, S. 21) beschrieben bzw. abgebildet.

4.2.1 Thiete durch Pyrolyse von Hydroxymethylthiolen

4.2.1.1 Herstellung der Vorstufen

4.2.1.1.1 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylester 2 [33]



Die Synthese des 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylesters 2 erfolgt zweistufig; in einem ersten Schritt wird 2,3-Dicyanohydrochinon zur 3,6-Dihydroxyphthalsäure hydrolysiert und diese dann zum entsprechenden Diester umgesetzt, wobei die schlecht zu reinigende Phthalsäure nur als Rohprodukt isoliert wird.

- a.) 40 g (0,25 mol) 2,3-Dicyanohydrochinon werden durch 1,75 stündiges Kochen in 50 % iger KOH (320 g KOH und 320 ml Wasser) unter Rückfluß verseift, es bildet sich eine tiefrote klare Lösung. (Die in der Vorschrift [33] angegebene Verseifungszeit von 15 min. hat sich als nicht ausreichend erwiesen.) Der freiwerdende Ammoniak wird mit einem leichten Stickstoff-Strom über einen Blasenähler ausgetrieben. Der Reaktionsansatz wird vorsichtig in einen Überschuß kalter verdünnter H_2SO_4 (ca. 1 l Eis + 160 ml konz. H_2SO_4) eingerührt, dabei fällt ein K_2SO_4 -Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Essigester nachgewaschen wird. Die klare saure Lösung wird 3–4 Tage in einem Kutscher-Steudel-Extraktor mit Essigester extrahiert, dabei wird auch K_2SO_4 mit in die Vorlage geschleppt, welches mit der Produktlösung eine Suspension bildet. Nach absaugen des K_2SO_4 -Niederschlags wird die EE-Phase zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet das Pro-

dukt gründlich (!) im Ölpumpenvakuum; es enthält viel Essigsäure, die durch Hydrolyse aus Essigester entstanden ist. Man erhält 31,95 g 3,6-Dihydroxyphthalsäure als braunen Feststoff.

- b.) 31,95 g der rohen „Disäure“ läßt man mit 100 ml Methanol und 10 ml konz. H_2SO_4 3 Tage unter Rückfluß kochen. Anschließend gießt man auf Eis und schüttelt viermal mit CH_2Cl_2 aus, wäscht einmal mit wenig ges. NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO_4 , destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet im Vakuum. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie gereinigt (Kieselgel, PE/EE 7:2, $12\text{ cm} \times 10\text{ cm} \varnothing$). Man erhält 3,69 g (9% d. Th. (bezogen auf 2,3-Dicyanohydrochinon)) des, auf teilweise Decarboxylierung zurückzuführenden, Monoesters 2,5-Dihydroxybenzoesäuremethylester und 19,90 g (35% d. Th. (bezogen auf 2,3-Dicyanohydrochinon)) 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylester 2.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , *Dicarbonsäuredimethylester 2*)

$\delta = 8.77$ (s, 2 H, OH); 7.04 (s, 2 H, 4-H, 5-H); 3.87 (s, 6 H, OCH_3).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , *Monocarbonsäuremethylester*)

$\delta = 10.39$ (s, 1 H, 2-OH); 7.25 (d, 1 H, 6-H); 6.99 (dd, 1 H, 4-H); 6.84 (d, 1 H, 3-H); 5.48 (s, 1 H, 5-OH); 3.89 (s, 3 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , *Monocarbonsäuremethylester*)

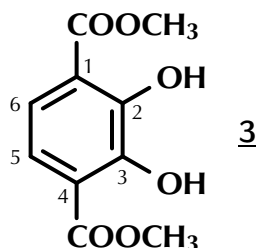
$\delta = 170.2$ (1 C_q , C=O); 155.4/147.8 (2 C_{qar} , C-2, C-5); 124.1/118.4/114.8 (3 CH_{ar} , C-3, C-4, C-6); 112.1 (1 C_{qar} , C-1); 52.4 (1 C, OCH_3).

EI-MS (70 eV, *Dicarbonsäuredimethylester 2*)

$m/z = 226$ (34%, $\text{M}^{+\bullet}$); 194 (100, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$); 162 (93, $[\text{M} - 2\text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$); 134 (41, $[\text{M} - 2\text{CH}_3\text{OH}, -\text{CO}]^{+\bullet}$); 106 (11, $[\text{M} - 2\text{CH}_3\text{OH}, -2\text{CO}]^{+\bullet}$).

EI-MS (70 eV, *Monocarbonsäuremethylester*)

$m/z = 168$ (37%, $\text{M}^{+\bullet}$); 136 (100, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$); 108 (21, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}, -\text{CO}]^{+\bullet}$).

4.2.1.1.2 2,3-Dihydroxyterephthalsäuredimethylester **3** [102]

Die Synthese des Esters **3** erfolgt ebenfalls zweistufig; zuerst wird aus Brenzkatechin in einer KOLBE-SCHMITT-SYNTHESE [5, S. 334 ff] die 2,3-Dihydroxyterephthalsäure hergestellt und diese dann ohne Aufarbeitung direkt mit Methanol zum 2,3-Dihydroxyterephthalsäuredimethylester **3** umgesetzt.

- a.) 55,06 g (0,5 mol) Brenzkatechin werden bei Raumtemperatur unter Rühren in 500 ml Methanol aufgelöst, anschließend wird der Kolben mehrmals vorsichtig mit einer Membranpumpe evakuiert und mit Argon belüftet, dann gibt man 40,0 g (1 mol) NaOH auf einmal zur Lösung dazu, wobei sich diese bis zum Sieden erwärmt. Die tiefdunkelgrüne Lösung läßt man bei Raumtemperatur über Nacht rühren, dann destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand gründlich über Nacht (Ölbad $\sim 115^\circ\text{C}$, Membranpumpenvakuum). Das Phenolat wird im Mörser zerkleinert und der entstandene graugrüne Staub wird nochmal bis zur Gewichtskonstanz weitergetrocknet. Das getrocknete Phenolat wird in einen Autoklav gefüllt, dann preßt man ca. 50 bar CO_2 auf und erhitzt auf $\sim 195^\circ\text{C}$, dabei steigt der Druck kurzzeitig auf ca. 60 bar an und fällt dann kontinuierlich bis auf ca. 40 bar ab, dann preßt man nochmal CO_2 auf den Autoklaven auf. Nach 2–3 Tagen, wenn keine Druckabnahme mehr erkennbar ist, bricht man die Reaktion ab. Das bräunlichgrüne, pulvrige Rohprodukt wird mit heißer halbkonzentrierter HCl ausgewaschen, mit heißem Wasser nachgewaschen, trockengesaugt und im Trockenschrank bei 110°C getrocknet. Man erhält 37,15 g Rohprodukt als schwarzbraunes Pulver.
- b.) Zu 37,15 g Rohsäure gibt man 120 ml wasserfreies Methanol und 10 ml konz. H_2SO_4 und kocht unter Rühren einen Tag am Rückfluß, dann gießt man den Ansatz auf Eis, saugt den festen Rückstand ab und extrahiert das wässrige Filtrat mit CH_2Cl_2 . Die CH_2Cl_2 -Extrakte werden mit wenig gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet, dann destilliert man das Lösungsmittel ab und trocknet den Rückstand im Vakuum. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt chromatographisch

(Kieselgel, CH_2Cl_2 , 12 cm \times 10 cm \varnothing), wobei man 19,22 g (17 % d. Th.(bezogen auf Brenzkatechin)) schmutziggelben kristallinen Diester **3** erhält.

Spektroskopische Daten

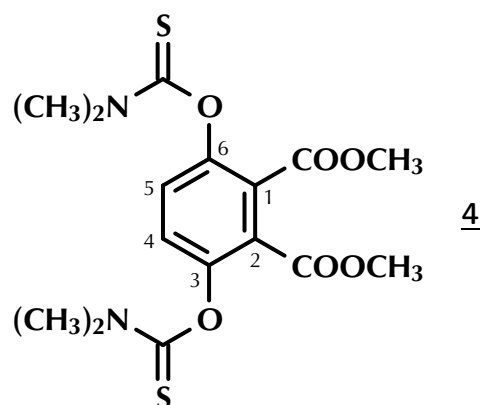
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

$\delta = 10.90$ (s, 2 H, OH); 7.30 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 3.96 (s, 6 H, OCH_3).

EI-MS (70 eV)

$m/z = 226$ (33 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 194 (62, $[\text{M} - \text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$); 162 (100, $[\text{M} - 2 \text{CH}_3\text{OH}]^{+\bullet}$);
134 (33, $[\text{M} - 2 \text{CH}_3\text{OH}, -\text{CO}]^{+\bullet}$); 106 (18, $[\text{M} - 2 \text{CH}_3\text{OH}, -2 \text{CO}]^{+\bullet}$).

4.2.1.1.3 3,6-Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyloxy)phthalsäuredimethylester **4**



Die Durchführung der Reaktion erfolgt, unter Berücksichtigung einiger Verbesserungen, in Analogie zur Vorschrift von A. MAYER [51] (siehe auch Literatur 25,45,46,67).

Zu 25,0 g (0,11 mol) 3,6-Dihydroxyphthalsäuredimethylester **2**, 63,83 g (0,57 mol) DABCO und 70,33 g (0,57 mol) DMTCC gibt man 500 ml trockenes DMF, dann läßt man unter Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur rühren. Es bildet sich nach kurzer Zeit eine klare gelbe Lösung, die durch den Auflösungsprozess etwas abkühlt. Nach etwa 10 min beginnt die Lösung trüb zu werden und Suspensionsbildung setzt ein. Nach 2 Tagen bricht man die Reaktion ab und gießt die Suspension unter Rühren in eine Mischung aus ca. 500 ml Eis und 500 ml Wasser, dabei fällt ein hellgelber feiner Niederschlag aus. Diesen Niederschlag saugt man ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser,

dann saugt man ihn trocken und trocknet das Produkt bei ca. 105 °C im Trockenschrank. Das Produkt ist sehr sauber, kann aber bei Bedarf aus einer Mischung von CHCl_3 und n-Hexan oder aus Essigester umkristallisiert werden. Man erhält 43,10 g (97 % d. Th.) des Produktes **4** als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 171 °C.

Elementaranalyse

	% C	% H	% N	% S	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ M = 400,47
ber.	47,99	5,03	7,00	16,01	
gef.	47,96	5,03	7,01	16,07	

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

$\delta = 7.24$ (s, 2 H, 4-H, 5-H); 3.76 (s, 6 H, OCH_3); $3.38/3.28$ (s, je 6 H, NCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

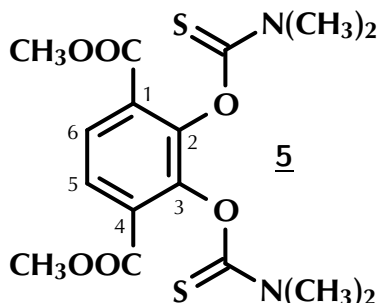
$\delta = 186.3$ (1 C_q , C=S); 164.4 (1 C_q , C=O); 149.0 (2 C_{qar} , C-3, C-6); 127.4 (2 CH_{ar} , C-4, C-5); 126.7 (2 C_{qar} , C-1, C-2); 52.5 (2 C, OCH_3); $43.2/38.7$ (4 C, NCH_3).

FD-MS

$m/z = 400$ (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 200 (1, M^{2+}).

IR (KBr)

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3400, 2940, 1710, 1530, 1460, 1390, 1290, 1270, 1250, 1220, 1165, 1110, 995, 940, 870, 830, 810, 800, 760, 685.$

4.2.1.1.4 2,3-Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyloxy)terephthalsäuredimethylester 5

Die Reaktion erfolgt analog 4.2.1.1.3.

20,0 g (88 mmol) 2,3-Dihydroxyterephthalsäuredimethylester 3, 59,46 g (0,53 mol) DABCO und 65,51 g (0,53 mol) DMTCC werden zusammengegeben, dann gibt man 250 ml trockenes DMF zu und läßt bei Raumtemperatur unter Argon rühren. Es bildet sich nach kurzer Zeit eine klare gelbe Lösung, die aber nach ca. 10 min durch beginnende Suspensionsbildung trüb wird. Man läßt den Ansatz über Nacht rühren und gießt dann die Suspension auf eine Mischung aus jeweils 500 ml Eis und Wasser, dabei fällt das Produkt aus. Das Produkt wird abgesaugt, gründlich mit Wasser nachgewaschen und trockengesaugt. Anschließend trocknet man das Produkt bei 105 °C bis zur Massenkonstanz. Man erhält 31,87 g (90 % d. Th.) des Di-O-Esters 5 als hellgelbes Pulver mit einem Schmelzpunkt von 146 °C.

Elementaranalyse

	% C	% H	% N	% S	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₆ S ₂ M = 400,47
ber.	47,99	5,03	7,00	16,01	
gef.	48,01	5,09	6,89	15,93	

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ = 7.92 (s, 2H, 5-H, 6-H); 3.83 (s, 6H, OCH₃); 3.42/3.31 (s, 12H, NCH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

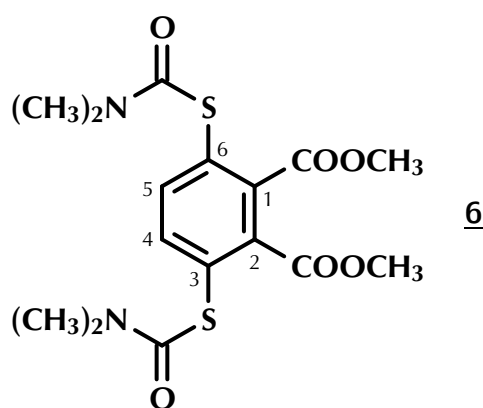
δ = 186.1 (2 C_q, C=S); 163.5 (2 C_q, C=O); 146.9 (2 C_{qar}, C-2, C-3); 128.6 (2 C_{qar}, C-1, C-4); 127.8 (2 CH_{ar}, C-5, C-6); 52.4 (2 C, OCH₃); 43.3/39.0 (4 C, NCH₃).

FD-MS

$m/z = 400$ (100 %, $M^{+\bullet}$); 200 (2, M^{2+}).

IR (KBr)

$\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3400, 2940, 1720, 1535, 1425, 1390, 1290, 1270, 1210, 1150, 1100, 1030, 990, 895, 810, 790, 760.$

4.2.1.1.5 3,6-Bis(N,N-dimethylcarbamoylthio)phthalsäuredimethylester 6

Die Umlagerung erfolgt analog zur Literatur 25, 45, 46, 67.

Zu 20,0 g (50 mmol) Di-O-ester 4 gibt man 300 ml Diphenylether (je 1 g umzulagernde Substanz 15 ml Lösungsmittel), dann heizt man zügig unter Argon-Atmosphäre in einem Ölbad oder mittels elektrischer Heizhaube auf 235–240 °C auf, wobei mit einem Innenthermometer die Temperatur kontrolliert wird. Während des Aufheizens löst sich das Edukt bei ca. 120 °C Innentemperatur vollständig auf, danach wird eine Referenzprobe genommen (Siliconseptum, Glasspritze). Die Kontrolle des Reaktionsverlaufs erfolgt dünnschichtchromatographisch (PE/EE 1 : 2). Sobald das Edukt 4 vollständig abgebaut und die Produktbildung abgeschlossen ist, entfernt man die Heizung und läßt abkühlen. Anschließend destilliert man den Diphenylether im Vakuum ab. Das braune Rohprodukt, welches durch enthaltene Verunreinigungen (Crack-Produkte) sehr unangenehm riecht, kann auf mehrere Weisen gereinigt werden: Umkristallisieren aus Essigester, Ausfällen mit Petrolether aus Essigesterlösung und chromatographisch. Die chromatographische Methode (Kieselgel, PE/EE 1 : 3) ergibt den besten Reinigungseffekt; man erhält 12,65 g (63 % d. Th.) des Produkts 6 als hellgelben, kristallinen Feststoff (F.: 156 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% N	% S	$C_{16}H_{20}N_2O_6S_2$ M = 400,47
ber.	47,99	5,03	7,00	16,01	
gef.	48,07	5,00	6,92	16,02	

Spektroskopische Daten

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

δ = 7.64 (s, 2 H, 4-H, 5-H); 3.82 (s, 6 H, OCH_3); 3.02 (s, 12 H, NCH_3).

 ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$)

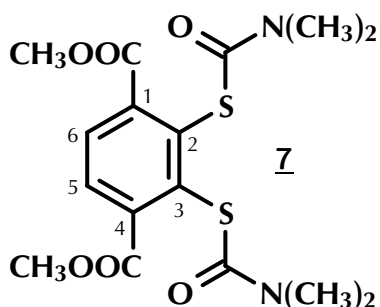
δ = 166.4 (2 C_q , C=O (Thiocarbamat)); 164.7 (2 C_q , C=O (Ester)); 138.4 (2 CH_{ar} , C-4, C-5); 137.0 (2 C_{qar} , C-3, C-6); 129.5 (2 C_{qar} , C-1, C-2); 52.6 (2 C, OCH_3); 37.0 (4 C, NCH_3).

FD-MS

m/z = 400 (100 %, $M^{+\bullet}$).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3 400, 3 060, 2 940, 1 730, 1 710, 1 650, 1 430, 1 355, 1 270, 1 240, 1 150, 1 120, 1 100, 1 090, 970, 960, 905, 855, 790, 700, 685, 650.

4.2.1.1.6 2,3-Bis(N,N-dimethylcarbamoylthio)terephthalsäuredimethylester 7

Die Umlagerung erfolgt analog 4.2.1.1.5 bei einer Temperatur von 205 °C. Dabei ist es wichtig die dünn-schichtchromatographische Reaktionskontrolle mit PE/EE 1 : 1 durchzuführen, da sonst die sich gegen Reaktionsende bildenden Zersetzungsprodukte nicht

sichtbar werden, und der Reaktionsabbruch evtl. zu spät erfolgt; die Reaktion ist nach ca. 45 min beendet. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt chromatographisch (Kieselgel, PE/EE 1:2, 12 cm × 10 cm Ø). Man erhält aus 12,0 g (30 mmol) Di-O-Ester 5 7,54 g (63 % d. Th.) des Di-S-Esters 7 als gelblichen Feststoff (F.: 96 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% N	% S	$C_{16}H_{20}N_2O_6S_2$ M = 400,47
ber.	47,99	5,03	7,00	16,01	
gef.	48,04	5,07	6,98	16,03	

Spektroskopische Daten

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

δ = 7.77 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 3.81 (s, 6 H, OCH_3); 3.04/2.98 (s, 12 H, NCH_3 , überlappend, breit).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$)

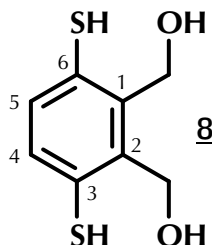
δ = 161.6/160.0 (4 C_q , $C=O$); 134.9/131.3 (4 $C_{q,ar}$, C-1, C-2, C-3, C-4); 124.8 (2 CH_{ar} , C-5, C-6); 47.3 (2 C, OCH_3); 31.9 (4 C, NCH_3).

FD-MS

m/z = 400 (100 %, $M^{+\bullet}$).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3 400, 2 940, 1 720, 1 655, 1 445, 1 360, 1 345, 1 280, 1 250, 1 190, 1 150, 1 100, 1 080, 955, 905, 825, 770, 685.

4.2.1.1.7 3,6-Dimercaptobenzol-1,2-dimethanol 8

Die Reduktion erfolgt analog einer Vorschrift von A. MAYER [51].

Man legt 0,95 g (25 mmol) LiAlH_4 in 60 ml wasserfreiem THF vor und kühlt unter Ar-Atmosphäre mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Dazu tropft man unter Rühren eine Suspension von 2,0 g (5 mmol) des Di-S-esters 6 in 60 ml wasserfreiem THF unter Temperaturkontrolle mit einem Innenthermometer zu. Nach vollständiger Zugabe läßt man noch für 3 h unter Rückfluß kochen. (Das Reaktionsende kann dünnschichtchromatographisch (PE/EE 1 : 3) kontrolliert werden.) Anschließend kühlt man wieder mit Eis/Kochsalz und bricht die Reaktion durch vorsichtiges Zutropfen von jeweils 20 ml Essigester und Wasser ab, danach gibt man 150 ml 2 n H_2SO_4 und läßt einige Minuten rühren. Man extrahiert 4 \times mit Essigester, wäscht die vereinigten EE-Extrakte 2 \times mit ges. NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO_4 , destilliert das Lösungsmittel ab und trocknet im Ölpumpenvakuum. Man erhält 0,99 g ($\sim 100\%$ d. Th.) gelben Feststoff (F.: 98°C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ M = 202,29
ber.	47,50	4,98	31,70	
gef.	47,75	5,04	31,62	

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 7.24$ (s, 2 H, 4-H, 5-H); 4.83 (s, 6 H, CH_2 & OH oder SH); 4.38 (s, 2 H, OH oder SH).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6)

$\delta = 7.21$ (s, 2 H, 4-H, 5-H); 5.06 (s, 4 H, OH & SH); 4.59 (s, 4 H, CH_2).

^{13}C -NMR (50 MHz, Aceton- d_6)

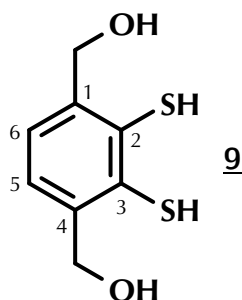
$\delta = 140.3$ (2 C_{qar} , C-1, C-2); 131.5 (2 CH_{ar} , C-4, C-5); 131.2 (2 C_{qar} , C-3, C-6); 60.6 (2 C, CH_2).

EI-MS (70 eV)

$m/z = 202$ (14%, $\text{M}^{+\bullet}$); 184 (15, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$); 166 (100, $[\text{M} - 2 \text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$).

IR (KBr)

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3270, 2880, 2520, 1440, 1195, 1150, 1010, 995, 805$.

4.2.1.1.8 2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol 9

Die Reduktion erfolgt analog **4.2.1.1.7** aus 4,0 g (10 mmol) des Di-S-Esters **7** und 1,90 g (50 mmol) LiAlH_4 in 250 ml wasserfreiem THF. Nach vollständiger Zugabe der Edukt-Suspension läßt man 1 h unter Rückfluß kochen und kontrolliert die Reaktion dünnschichtchromatographisch (PE/EE 1:2) auf Vollständigkeit. Reaktionsabbruch und Aufarbeitung erfolgen wieder analog (20 ml EE, 20 ml H_2O und 200 ml 2 n H_2SO_4). Man erhält 2,0 g (99 % d. Th.) 2,3-Dimercaptobenzol-1,4-dimethanol **9** als gelben Feststoff (F.: 115°C). Der Thiolgeruch des Produkts ist nach dem Trocknen fast verschwunden.

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ M = 202,29
ber.	47,50	4,98	31,70	
gef.	47,43	4,98	31,71	

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 7.26$ (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.66 (s, 8 H, CH_2 & SH & OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 140.6$ (2 C_{qar} , C-1, C-4); 131.7 (2 C_{qar} , C-2, C-3); 126.0 (2 CH_{ar} , C-5, C-6); 64.6 (2 C, CH_2).

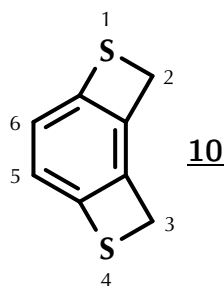
EI-MS (70 eV)

$m/z = 202$ (5 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 184 (12, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$); 166 (100, $[\text{M} - 2 \text{H}_2\text{O}]^{+\bullet}$); 121 (41); 91 (29); 77 (30).

IR (KBr)

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3230, 2880, 2830, 2520, 1420, 1380, 1345, 1195, 1105, 1060, 1045, 980, 805.$

4.2.1.2 Synthese von 2H,3H-Benzo[1,2-b:4,3-b']bisthiet 10 [63]



Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolyse:

Quarzrohr: 100 cm \times 3 cm \varnothing
Temperatur: 750 °C
Edukttemperatur: \sim 75 °C
Druck: $1,5 \times 10^{-5}$ mbar
Pyrolysedauer: 2 Tage

Man erhält aus 39 mg (0,19 mmol) 3,6-Dimercapto-1,2-phenylendimethanol 8 15 mg (47 % d. Th.) 2H,3H-Benzo[1,2-b:4,3-b']bisthiet 10 als beigefarbenen Feststoff. Die Substanz ist nahezu rein, läßt sich aber bei Bedarf mittels Säulenchromatographie

(Kieselgel, PE/EE 60:1) noch weiter reinigen, wobei man einen gelben, kristallinen Feststoff erhält, der bei 122°C unter Zersetzung schmilzt.

Eine Vergrößerung der Eduktmenge resultiert zwar insgesamt in einer größeren Produktmenge, führt aber trotzdem zu niedrigeren relativen Ausbeuten. (Größere Verluste durch Kondensationsreaktionen des Edukts.)

Elementaranalyse

	% C	% H	C ₈ H ₆ S ₂ M = 166,26
ber.	57,79	3,64	
gef.	57,26	3,81	

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ = 6.87 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.16 (s, 4 H, 2-H, 3-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

δ = 137.9 (2 C_{qar}, C-4a, C-6a); 133.3 (2 C_{qar}, C-2a, C-2b); 121.5 (2 C, C-5, C-6); 34.7 (2 C, C-2, C-3).

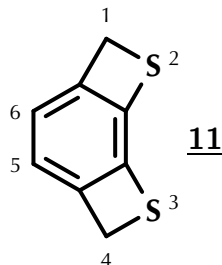
EI-MS (70 eV)

m/z = 166 (100 %, M^{+•}); 134 (11, [M – S]^{+•}); 121 (22, [M – CHS]⁺).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3 400, 2 980, 2 920, 1 570, 1 410, 1 385, 1 180, 1 090, 915, 875, 840, 790.

4.2.1.3 Synthese von 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11 [63]



Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolyse:

Quarzrohr:	100 cm × 3 cm Ø
Temperatur:	550 °C
Edukttemperatur:	~ 75 °C
Druck:	$1,5 \times 10^{-5}$ mbar
Pyrolysedauer:	2 Tage

Man erhält aus 202 mg (1 mmol) 2,3-Dimercapto-1,4-phenylendimethanol 9 17 mg (10 % d. Th.) 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11.

Das erhaltene Rohprodukt kann direkt für Additionsreaktionen verwendet werden; für analytische Zwecke läßt sich das Rohprodukt säulenchromatographisch auf Kieselgel reinigen (PE/Toluol 4 : 1), die Reinigung ist allerdings stark verlustbehaftet.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)

δ = 6.59 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.27 (s, 4 H, 1-H, 4-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

δ = 139.8 (2 C_{q ar}, C-4a, C-6a); 133.1 (2 C_{q ar}, C-2a, C-2b); 119.1 (2 C, C-5, C-6); 37.8 (2 C, C-1, C-4).

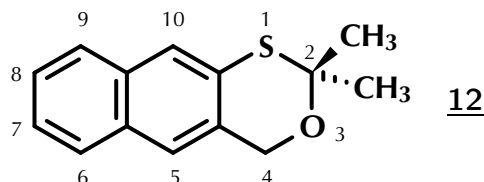
FD-MS

m/z = 166 (100 %, M^{+•}).

4.2.2 Thiete durch Pyrolyse von cyclischen O,S-Acetalen

4.2.2.1 Herstellung der cyclischen O,S-Acetale

4.2.2.1.1 4*H*-2,2-Dimethylnaphtho[2,3-*d*][3,1]oxathiin 12



Man löst 1,00 g (5,26 mmol) 3-Mercapto-2-naphthalinmethanol [54] in 50 ml Aceton und gibt 100 mg eines sauren Ionenaustauschers (DOWEX 50 W) dazu, dann läßt man 3 Tage bei Raumtemperatur rühren. Danach destilliert man das Lösungsmittel ab und löst den Rückstand in Petrolether (40–70 °C) auf, diese Lösung saugt man warm über wenig basisches Aluminiumoxid ab und spült das Aluminiumoxid gründlich mit warmem Petrolether nach. Das Filtrat wird zur Beseitigung von Aluminiumoxid nochmal über einen Faltenfilter gegeben, anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhält 1,02 g (84 % d. Th.) des Produkts 12 als farblosen kristallinen Feststoff (F.: 113 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	C ₁₄ H ₁₄ OS M = 230,32
ber.	73,01	6,13	13,92	
gef.	73,01	6,04	13,98	

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆)

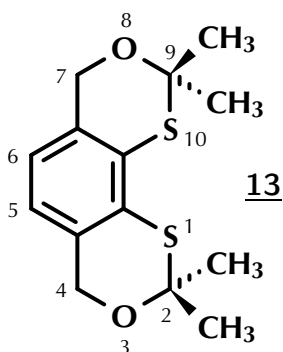
δ = 7.80 (m, 2 H, 6-H, 9-H); 7.71/7.69 (s, je 1 H, 5-H, 10-H); 7.45 (m, 2 H, 7-H, 8-H); 5.00 (s, 2 H, 4-H); 1.68 (s, 6 H, 2 × CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, Aceton-d₆)

δ = 133.9/132.4/132.1/131.3 (4 C_{qar}, C-4a, C-5a, C-9a, C-10a); 128.4/127.3/127.0/126.2/126.1/125.0 (6 CH_{ar}, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10); 83.5 (1 C_q, C-2); 65.1 (1 C, C-4); 30.4 (2 C, 2 × CH₃).

EI-MS (70 eV)

$m/z = 230$ (21 %, $M^{+\bullet}$); 172 (100, $[M - C_3H_6O]^{+\bullet}$); 128 (26, $[M - C_4H_6OS]^{+\bullet}$).

4.2.2.1.2 4*H*,7*H*-2,2,9,9-Tetramethylbenzo[2,1-*d*:3,4-*d'*]bis[1,3]oxathiin **13**

Man läßt eine Lösung von 400 mg (2,0 mmol) 2,3-Dimercapto-1,4-phenylendimethanol **9** (siehe 4.2.1.1.8) in 50 ml Aceton zusammen mit 50 mg saurem Ionenaustauscher (DOWEX 50 W) 3 Tage bei Raumtemperatur rühren, dann destilliert man das überschüssige Aceton ab. Den Rückstand nimmt man in PE/EE 5:1 auf und saugt zur Abtrennung des Ionenaustauschers über wenig basisches Aluminiumoxid ab, nach gründlichem Nachwaschen des Aluminiumoxids gibt man das Filtrat nochmal über einen Faltenfilter. Das O,S-Acetal **13** erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels als hochviskoses Öl (353 mg, 63 % d. Th.).

Elementaranalyse

	% C	% H	$C_{14}H_{18}O_2S_2$ M = 282,42
ber.	59,54	6,42	
gef.	59,46	6,24	

Spektroskopische Daten

 1H -NMR (200 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 6.86$ (s, 2H, 5-H, 6-H); 4.84 (s, 4H, 4-H, 7-H); 1.63 (s, 12H, $4 \times CH_3$).

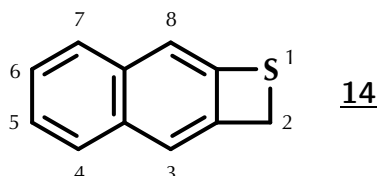
 ^{13}C -NMR (50 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 131.2/129.7$ ($4 C_{\text{ar}}$, C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); 122.2 ($2 CH_{\text{ar}}$, C-5, C-6); 83.3 ($2 C_{\text{q}}$, C-2, C-9); 64.6 ($2 C$, C-4, C-7); 29.9 ($4 C$, $4 \times CH_3$).

FD-MS

$m/z = 282$ (100 %, $M^{+\bullet}$).

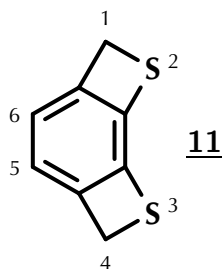
4.2.2.2 Pyrolyse der cyclischen O,S-Acetale

4.2.2.2.1 2*H*-Naphtho[2,3-*b*]thiet 14

Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolyse:

Quarzrohr: 100 cm × 3 cm Ø
 Temperatur: 600 °C
 Edukttemperatur: ~ 45 °C
 Druck: $1,5 \times 10^{-5}$ mbar
 Pyrolysedauer: 2 Tage

Man erhält aus 100 mg (0,434 mmol) O,S-Acetal 12 73 mg (98 % d. Th.) des Naphthothiets 14 als farblosen Feststoff. Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur [54] überein.

4.2.2.2.2 1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 11

Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolyse:

Quarzrohr: 100 cm × 3 cm Ø
 Temperatur: 600 °C
 Edukttemperatur: 50–60 °C
 Druck: $1,4 \times 10^{-5}$ mbar
 Pyrolysedauer: 3 Tage

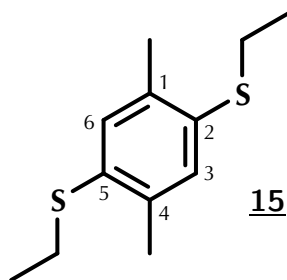
127 mg (0,45 mmol) des Diacetals **13** werden unter den obengenannten Bedingungen pyrolysiert, dabei erhält man 1 mg ($\sim 1\%$ d. Th.) Benzobisthiet **11** als Produkt.

Das Edukt **13** zersetzt sich teilweise zu einer unlöslichen Substanz, die in ihrer Beschaffenheit einer gelblichen transparenten Folie ähnelt. Beim CHCl_3 -löslichen Anteil des verbliebenen Pyrolyserückstands handelt es sich um reines Edukt **13** ($^1\text{H-NMR}$, 200 MHz, CDCl_3).

Die spektroskopischen Daten des Produkts stimmen mit den Vergleichsdaten (siehe **4.2.1.3**, S. 126) überein.

4.2.3 Versuch zur Synthese von Thieten über Sulfonylchloride

4.2.3.1 2,5-Bis(ethylthio)-1,4-dimethylbenzol **15**



Die Synthese des Bisthioethers **15** erfolgt zweistufig in Analogie zu den Vorschriften bei A. MAYER und R. ADAMS ET AL. [1,3,51]; zuerst wird $\text{Cu}^1\text{SC}_2\text{H}_5$ frisch hergestellt, dann wird dieses mit 2,5-Dibrom-p-xylyl zur Verbindung **15** umgesetzt.

1. Synthese des $\text{Cu}^1\text{SC}_2\text{H}_5$:

35,77 g (0,25 mmol) Cu_2O und 35,21 g (0,57 mmol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ werden in 750 ml Ether gegeben und unter Argonatmosphäre 18 h unter Rühren (KPG-Rührer!) zum Rückfluß erhitzt. (Die Suspension ändert während dieser Zeit ihre Farbe von tiefrot nach hellbraun.) Anschließend gibt man 200 ml trockenes Ethanol hinzu und erhitzt nochmal unter Rühren für 4–5 h zum Rückfluß. Dann saugt man ab, wäscht den Rückstand gründlich mit Methanol und Ether und trocknet diesen dann bei 30–40 °C (Wasserbad) an der Ölpumpe. Man erhält 60,90 g (98 % d. Th.) $\text{Cu}^1\text{SC}_2\text{H}_5$ als bräunlich-gelben staubfeinen Feststoff.

2. Synthese des Bisthioethers **15** :

Man löst 55,0 g 2,5-Dibrom-p-xylyl in 250 ml destilliertem farblosen Chinolin, gibt 60,0 g $\text{Cu}^1\text{SC}_2\text{H}_5$ und 80 ml Pyridin dazu. Dann erhitzt man unter Rühren

zum Rückfluß (Argonatmosphäre). (Die Innentemperatur steigt langsam bis auf 165–168 °C und die Mischung wird nach ca. 1 h homogen.) Nach ~ 8 h Rückfluß bei 165 °C läßt man auf ~ 100 °C abkühlen und gießt dann den Ansatz unter Rühren auf eine Mischung aus 1,5 kg Eis und 400 ml conc. HCl und läßt über Nacht stehen. Man saugt den Niederschlag ab und extrahiert anschließend das wässrige Filtrat mit Ether (1 × 400 ml und 2 × 200 ml), dann werden die Ether-Extrakte gewaschen (2 × 100 ml 10 % ige HCl, 1 × 100 ml Wasser, 2 × 100 ml conc. NH₃, 1 × 100 ml Wasser), mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Die festen Cu-Abfälle werden für einen Tag in einem Soxhlet-Extraktor mit Chloroform extrahiert. Man erhält insgesamt 44,1 g Rohprodukt als dunkelbraunen, kristallinen, niedrigschmelzenden Feststoff. Die weitere Reinigung erfolgt über Vakuumdestillation (Kp. (0,01 Torr): 85–110 °C; Abtrennung der Cu-Verunreinigungen) und anschließende Chromatographie (Kieselgel, Petrolether). Man erhält insgesamt 25,15 g (53 % d. Th.) des Bisthioethers **15** als farblosen kristallinen Feststoff (F.: 46 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	C ₁₂ H ₁₈ S ₂ M = 226,41
ber.	63,66	8,01	28,32	
gef.	63,73	7,97	28,43	

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ = 7.08 (s, 2 H, 3-H, 6-H); 2.88 (q, 4 H, 2 × CH₂-CH₃); 2.33 (s, 6 H, 2 × CH₃); 1.31 (t, 6 H, 2 × CH₂-CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃)

δ = 135.6 (2 C_{qar}, C-2, C-5); 132.9 (2 C_{qar}, C-1, C-4); 130.0 (2 CH_{ar}, C-3, C-6); 27.3 (2 C, CH₂-CH₃); 19.9 (2 C, CH₃); 14.2 (2 C, CH₂-CH₃).

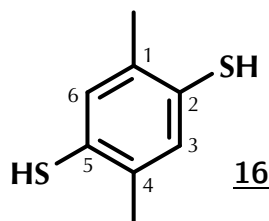
EI-MS (70 eV)

m/z = 226 (100 %, M^{+•}); 197 (48, [M - C₂H₅]⁺).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2960, 2920, 2900, 2860, 1475, 1440, 1430, 1370, 1350, 1270, 1250, 1100, 1090, 980, 860, 805.

4.2.3.2 2,5-Dimercapto-1,4-dimethylbenzol 16



Die Reaktionsführung erfolgt analog Literaturvorschriften [2, 28, 51].

Zu 150 ml Ammoniak bei -78°C gibt man vorsichtig eine Lösung von 10,0 g (44,2 mmol) des Bisthioethers 15 in 50 ml wasserfreiem Ether, worauf sich eine weißliche Suspension bildet. Zu dieser Suspension gibt man 4,5 g (196 mmol) Natrium in kleinen Stücken zu, wobei man vor jeder neuen Zugabe bis zum Verschwinden der blauen Farbe wartet; bei der letzten Portion bleibt die Blaufärbung länger als 1 h erhalten. Das überschüssige Natrium wird durch vorsichtige Zugabe von NH_4Cl vernichtet; die blaue Farbe verschwindet und man erhält eine gelbliche Suspension. Man entfernt jetzt das Kühlbad und läßt das Ammoniak im leichten Stickstoff-Strom verdampfen. Der Rückstand wird in Eis/Wasser aufgenommen und mit konz. HCl angesäuert. Es bildet sich eine weiße Suspension, die dreimal mit Ether extrahiert wird. Die Etherphasen werden mit MgSO_4 getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert, man erhält 5,70 g (76 % d. Th.) zitronengelbe Kristalle des Bisthiols 16 (F.: 121°C , *Lit.* [28, S. 175]: 126°C).

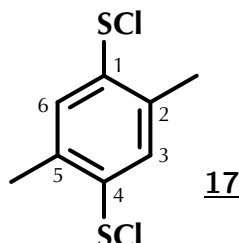
Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ = 7.07 (s, 2 H, 3-H, 6-H); 3.19 (s, 2 H, 2 \times SH); 2.23 (s, 6 H, 2 \times CH_3).

EI-MS (70 eV)

m/z = 170 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 137 (51); 91 (37).

4.2.3.3 2,5-Dimethylbenzol-1,4-bis(sulfenylchlorid) 17

Die Chlorierung von 16 erfolgt in Anlehnung an F. FEHÉR und A. MAYER [23, 51].

Eine Lösung von 3,62 g (21,3 mmol) 2,5-Dimercapto-1,4-dimethylbenzol 16 in 150 ml wasserfreiem CCl_4 wird mit Eis/ NaCl auf -15 — -20 °C gekühlt; es entsteht eine gelbe Suspension. In diese leitet man getrocknetes Chlor (über H_2SO_4) ein, dabei verfärbt sich diese über orange nach kräftig orange-rot und der Niederschlag löst sich langsam auf. Sobald die Lösung klar ist (45–60 min) bricht man die Cl_2 -Einleitung ab und destilliert das Lösungsmittel, HCl , sowie überschüssiges Chlor im Vakuum ab. Man erhält 5,1 g (nahezu quantitativ) des Bissulfenylchlorids 17 als dunkelrotes Öl.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)

$\delta = 7.52$ (s, 2 H, 3-H, 6-H); 2.45 (s, 6 H, $2 \times \text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)

$\delta = 137.9/136.5$ (4 C_{qar} , C-1, C-4 und C-2, C-5); 133.4 (2 CH_{ar} , C-3, C-6); 19.3 (2 C , CH_3).

EI-MS (70 eV)

$m/z = 238$ (32 %, $\text{M}^{+\bullet}$, Cl_2 -Muster); 203 (29, $[\text{M} - \text{Cl}]^+$); 171 (100, $[\text{M} - \text{SCl}]^+$); 136 (24); 91 (29); 45 (80).

4.2.3.4 Pyrolyse des Sulfenylchlorids 17

Die Pyrolyse des Sulfenylchlorids 17 wurde in mehreren Ansätzen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die jeweiligen Bedingungen werden nachfolgend in Tabellen aufgeführt.

Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolysen:

1. Quarzrohr: 100 cm × 3 cm Ø
Temperatur: 500 °C
Edukttemperatur: RT
Druck: 8×10^{-4} mbar
Pyrolysedauer: 1 Tag
2. Quarzrohr: 100 cm × 3 cm Ø
Temperatur: 750 °C
Edukttemperatur: RT
Druck: 8×10^{-4} mbar
Pyrolysedauer: 1 Tag
3. Quarzrohr: 100 cm × 3 cm Ø
Temperatur: 1000 °C
Edukttemperatur: ~ 0 °C
Druck: 8×10^{-4} mbar
Pyrolysedauer: 1 Tag

Keine der drei untersuchten Pyrolysebedingungen zeigt einen einheitlichen Reaktionsverlauf; es werden die nachfolgenden Ergebnisse erhalten:

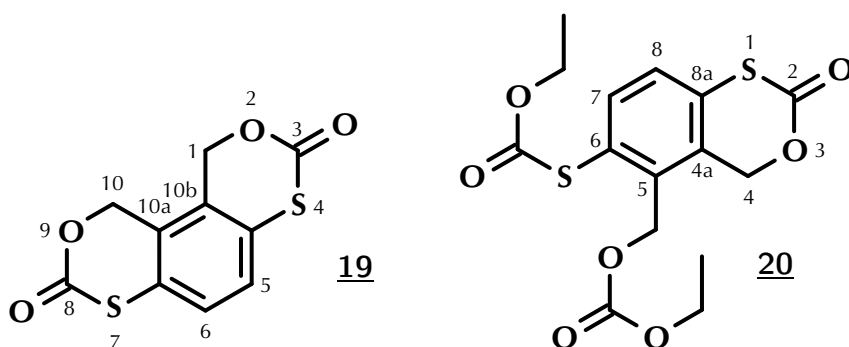
1. 250 mg (1,04 mmol) Bissulfonylchlorid **17** ergeben 55 mg eines nicht näher charakterisierten Produktgemisches als gelbes unangenehm riechendes Öl und 8 mg einer hellbraunen in CDCl_3 schwerlöslichen Substanz, bei der es sich vermutlich um ein Oligomer des Eduktes **17** handelt, und die eine Komponente des obigen Produktgemisches darstellt. Das Produktgemisch enthält kein Edukt mehr und auch die Bildung von Bisthiet **18** läßt sich durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließen, da der für das Bisthiet typische Bereich des Spektrums keine Signale zeigt.
2. Aus der Pyrolyse von 297 mg (1,24 mmol) Bissulfonylchlorid **17** erhält man 30 mg bräunlich-gelben Feststoff. Zusätzlich beobachtet man die Abscheidung von schwarzen Zersetzungsprodukten innerhalb der beheizten Zone des Pyrolyserohres. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des Produkts zeigt zwar unter anderem die typischen Bisthiet-Singulett-Signale bei $\delta = 4.21$ und 6.57 , aber nicht im richtigen Intensitätsverhältnis von 2:1, sondern im Verhältnis von

9,3:1. Weitere intensive Singulett-Signale im Aromaten- und Aliphatenbereich, die keiner eindeutigen Struktur zugeordnet werden konnten, zeigen, daß auch bei diesen Pyrolysebedingungen die Bildung von Bisthiet **18** nicht der bevorzugte Reaktionskanal ist. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des restlichen Eduktes zeigt eine weitgehende Zersetzung desselben.

3. Die Pyrolyse von 450 mg (1,88 mmol) Bissulfenylchlorid **17** ergibt nur ca. 10 mg einer dunkelbraunen schmierigen Substanz als Reaktionsprodukt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts zeigt einen Untergrund von sehr breiten Signalen, die auf polymere Reaktionsprodukte hinweisen, die einzelnen scharfen Signale können keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden. Das Spektrum enthält zwar ein Singulett-Signal bei 4.21 ppm, einem für die Methylengruppe in Thietringen typischen Wert, aber das zugehörige Signal für die aromatischen Protonen fehlt vollständig, weshalb die Bildung der Zielverbindung *2H,5H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet **18** mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Es scheint sich bei diesen Reaktionsbedingungen um eine präparativ völlig unbrauchbare, thermische Zersetzung zu handeln. Der Pyrolyserückstand (97 mg „Restedukt“) liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch weitgehend als Bissulfenylchlorid **17** vor.

4.3 Synthese von cyclischen Carbonaten als Thietäquivalente

4.3.1 Synthese von *1H,10H*-Benzo[2,1-*d*:5,6-*d'*]bis[1,3]oxathiin-3,8-dion **19**



Die Synthese erfolgt analog der von A. MAYER beschriebenen Methode [51, S. 152]. 205 mg (1 mmol) 3,6-Dimercapto-1,2-phenylendimethanol **8** werden in 40 ml wasser-

freiem THF gelöst, dann gibt man 316 mg (4 mmol) Pyridin zu und kühlt die klare, farblose Lösung unter Rühren unter Argon auf 0 °C. Anschließend tropft man langsam (ca. 30–40 min) die klare farblose Lösung von 198 mg (1 mmol) Chlorameisensäuretrichlormethylester in 30 ml THF zu. Schon nach Zugabe weniger Tropfen beginnt sich die Lösung zu trüben und es bildet sich eine weiße Suspension, diese läßt man nach vollständiger Zugabe noch 45 min bei 0 °C rühren und danach weitere 1,5 h bei Raumtemperatur. (Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch mit EE/Ethanol 4:1 und PE/EE 5:1 bzw. 3:2.) Man bricht die Reaktion durch Zugabe von 20 ml Ethanol ab und gießt den Ansatz dann in 100 ml Wasser; ein flockiger weißer Niederschlag bleibt ungelöst. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert, dabei verbleibt der Niederschlag in der wässrigen Phase. Nach trocknen mit MgSO₄ destilliert man das Lösungsmittel ab und erhält ~ 250 mg eines gelblichen Feststoffs, der süßlich aromatisch riecht und ein Gemisch aus mindestens fünf verschiedenen Verbindungen ist. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 5:1 → 2:1, 7 cm × 6 cm Ø). Es lassen sich zwei Verbindungen rein isolieren; dies sind 12 mg (3 % d. Th.) einer Substanz, deren spektroskopische Daten in Einklang mit Struktur **20** stehen, sowie 26 mg (10 % d. Th.) des cyclischen Dicarbonats **19** als gelblicher, kristalliner Feststoff.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, Benzobisoxathiindion **19)**

δ = 7.51 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 5.65 (s, 4 H, 1-H, 10-H (CH₂)).

¹³C-NMR (50 MHz, Aceton-d₆, Benzobisoxathiindion **19)**

δ = 165.9 (2 C_q, C-3, C-8 (C=O)); 132.1/128.6 (4 C_{q ar}, C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); 128.0 (2 CH_{ar}, C-5, C-6); 68.4 (2 C, C-1, C-10 (CH₂)).

EI-MS (70 eV, Benzobisoxathiindion **19)**

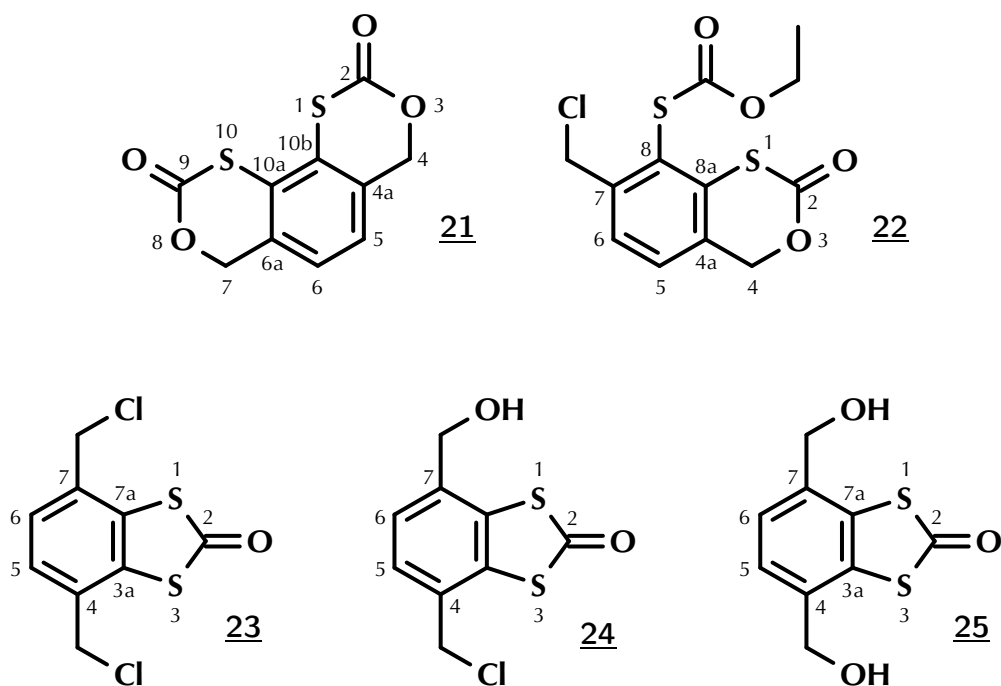
m/z = 254 (26 %, M^{+•}); 166 (100, [M – 2 CO₂]^{+•}).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Benzoxathiinon **20)**

δ = 7.61/7.34 (AB, je 1 H, 7-H, 8-H); 5.45 (s, 4 H, CH₂ (benzylisch)); 4.21 (m, 4 H, CH₂ (Ethyl)); 1.29 (m, 6 H, CH₃).

EI-MS (70 eV, Benzoxathiinon **20)**

m/z = 372 (12 %, M^{+•}); 183 (15); 166 (100).

4.3.2 Synthese von 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*d*:6,5-*d'*]bis[1,3]oxathiin-2,9-dion 21

Zur Darstellung des cyclischen Biscarbonates 21 wurden mehrere Reaktionsvarianten versucht; im einzelnen waren dies Umsetzungen des „Dithiols“ 9 mit Chlorameisensäuretrichlormethylester („Diphosgen“) in Anwesenheit von Pyridin bzw. 4-DMAP als Base, wobei die Reaktionsführung analog der Vorschrift von A. MAYER [51, S. 152] erfolgte, sowie die Umsetzung mit Kohlensäure-bis(trichlormethyl)ester („Triphosgen“) in Gegenwart von Pyridin. Die Reaktionsführung erfolgte in allen Fällen unter Argon.

a.) Umsetzung mit Diphosgen und Pyridin:

Man löst 110 mg (0,54 mmol) Dithiol 9 in 45 ml wasserfreiem THF, gibt 171 mg (2,16 mmol) Pyridin zu und kühlt unter rühren auf 0°C. Dann tropft man langsam (~45 min) eine Lösung von 107 mg (0,54 mmol) Diphosgen in 25 ml THF zu. Nach ca. 15 min setzt die Bildung einer weißen Suspension ein. Wenn die Diphosgen-Zugabe abgeschlossen ist läßt man noch 45 min bei 0°C rühren und anschließend weitere 1,5–2 h bei Raumtemperatur. (Reaktionskontrolle: DC EE/Ethanol 4:1.) Reaktionsabbruch erfolgt durch Zugabe von 15 ml Ethanol, dabei bildet sich eine klare Lösung. Das Lösungsmittel wird vollständig abdestilliert und der Rückstand,

der eine Mischung mehrerer Produkte ist, wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 5 : 1 \rightarrow 1 : 1, 7 cm \times 6 cm \varnothing). Es lassen sich nur 15 mg (10 % d. Th.) eines der Produkte rein isolieren (weiße faserige Kristallnadeln, intensiver Geruch), deren spektroskopische Daten mit Struktur **23** übereinstimmen.

b.) **Umsetzung mit Diphosgen und 4-DMAP:**

Die Reaktion erfolgt völlig analog, jedoch mit 202 mg (1 mmol) Dithiol **9**, 198 mg (1 mmol) Diphosgen und 489 mg (4 mmol) 4-DMAP in 70 ml THF. Allerdings bildet sich diesmal von Anfang an eine gelblich-weiße Suspension. (*Reaktionskontrolle:* wie oben.) Beim Abbrechen mit 30 ml Ethanol bildet sich eine klare gelbliche Lösung, die man auf 100 ml Wasser gießt und dann dreimal mit Chloroform extrahiert. Man trocknet die Extrakte mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel, PE/EE 20 : 1 \rightarrow 5 : 1, 8 cm \times 7 cm \varnothing). Man erhält 102 mg (38 % d. Th.) 4,7-Bis(chlormethyl)-1,3-benzodithiol-2-on **23** (weißer kristalliner Feststoff) und 22 mg (7 % d. Th.) 7-Chlormethyl-8-ethoxycarbonylthio-4*H*-3,1-benzoxathiin-2-on **22** als weißen kristallinen Feststoff.

c.) **Umsetzung mit Triphosgen und Pyridin:**

208 mg (0,7 mmol) Triphosgen werden in 25 ml wasserfreiem THF gelöst und auf -70°C gekühlt, in die klare farblose Lösung tropft man langsam (30–45 min) die klare gelbe Lösung von 202 mg (1 mmol) Dithiol **9** und 672 mg (8,5 mmol) Pyridin in 25 ml THF. Anschließend läßt man unter Rühren über Nacht auf Raumtemperatur aufwärmen, kocht für 2 h unter Rückfluß und bricht die Reaktion durch Zugabe von 25 ml ges. NH₄Cl-Lösung ab. Man extrahiert viermal mit Essigester und wäscht die Extrakte je einmal mit wenig 1 N HCl, ges. NaHCO₃- und ges. NaCl-Lösung, trocknet mit MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt ist ein Stoffgemisch und wird chromatographisch getrennt (Kieselgel, PE/EE 5 : 1 \rightarrow 2 : 1, 7 cm \times 6 cm \varnothing). Man erhält 6 mg (2 % d. Th.) 4,7-Bis(chlormethyl)-1,3-benzodithiol-2-on **23** (weißer, süßlich riechender Feststoff), 14 mg (6 % d. Th.) 4-Chlormethyl-7-hydroxymethyl-1,3-benzodithiol-2-on **24** (muffig riechende, weiße, sphärische Kristalle)¹ und 13 mg (5 % d. Th.) 4*H*,7*H*-Benzo[1,2-*d*:6,5-*d'*]bis[1,3]oxathiin-2,9-dion **21** als weißen, muffig riechenden Feststoff.

¹Bei Verwendung eines Triphosgen-Unterschusses erhält man fast ausschließlich 4,7-Bis(hydroxymethyl)-1,3-benzodithiol-2-on **25** als Produkt.

Spektroskopische Daten**¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, *Benzobisoxathiindion 21*)** $\delta = 7.58$ (s, 2 H, 5-H, 6-H); 5.54 (s, 4 H, 4-H, 7-H (CH₂)).**¹³C-NMR (50 MHz, Aceton-d₆, *Benzobisoxathiindion 21*)** $\delta = 164.0$ (2 C_q, C-2, C-9 (C=O)); $131.6/129.4$ (4 C_{q ar}, C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); 126.8 (2 CH_{ar}, C-5, C-6); 72.4 (2 C, C-4, C-7 (CH₂)).**FD-MS (*Benzobisoxathiindion 21*)** $m/z = 254$ (100 %, M^{+•}).**EI-MS (70 eV, *Benzobisoxathiindion 21*)** $m/z = 254$ (14 %, M^{+•}); 210 (18, [M - CO₂]^{+•}); 166 (100, [M - 2 CO₂]^{+•}); 149 (25); 121 (14); 56 (31).**¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, *Benzoxathiinon 22*)** $\delta = 7.62/7.55$ (AB, je 1 H, 5-H, 6-H); 5.23 (s, 2 H, 4-H); 4.84 (s, 2 H, CH₂Cl); 4.20 (q, 2 H, OCH₂CH₃); 1.26 (t, 3 H, CH₃).**¹³C-NMR (50 MHz, Aceton-d₆, *Benzoxathiinon 22*)** $\delta = 155.3$ (2 C_q, C=O); $133.9/133.4/132.4$ (4 C_{q ar}, C-4a, C-7, C-8, C-8a); $129.1/128.7$ (2 CH_{ar}, C-5, C-6); $68.3/65.0$ (2 C, CH₂O); 45.7 (1 C, CH₂Cl); 14.4 (1 C, CH₃).**EI-MS (70 eV, *Benzoxathiinon 22*)** $m/z = 318$ (10 %, M^{+•}); 263 (19); 182 (21); 138 (100).**¹H-NMR (200 MHz, Aceton-d₆, *Benzodithiol 23*)** $\delta = 7.61$ (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.84 (s, 4 H, CH₂Cl).**¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, *Benzodithiol 23*)** $\delta = 7.36$ (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.56 (s, 4 H, CH₂Cl).**¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, *Benzodithiol 23*)** $\delta = 133.6/132.5$ (4 C_{q ar}, C-3a, C-4, C-7, C-7a); 127.9 (2 CH_{ar}, C-5, C-6); 44.9 (2 C, CH₂Cl).

FD-MS (*Benzodithiol 23*)

$m/z = 264$ (100 %, $M^{+\bullet}$ (Cl_2 -Muster)).

EI-MS (70 eV, *Benzodithiol 23*)

$m/z = 264$ (47 %, $M^{+\bullet}$ (Cl_2 -Muster)); 236 (84, $[M - CO]^{+\bullet}$); 201 (100, $[M - CClO]^+$); 166 (30, $[M - CCl_2O]^{+\bullet}$); 149 (24); 121 (33).

1H -NMR (200 MHz, Aceton- d_6 , *Benzodithiol 24*)

$\delta = 7.54/7.47$ (d, je 1 H, 5-H, 6-H (AB-System)); 4.81 (s, 2 H, CH_2Cl); 4.69 (d, 2 H, CH_2OH).

FD-MS (*Benzodithiol 24*)

$m/z = 246$ (100 %, $M^{+\bullet}$).

1H -NMR (200 MHz, Aceton- d_6 , *Benzodithiol 25*)

$\delta = 7.42$ (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.66 (s, 4 H, CH_2OH).

^{13}C -NMR (50 MHz, Aceton- d_6 , *Benzodithiol 25*)

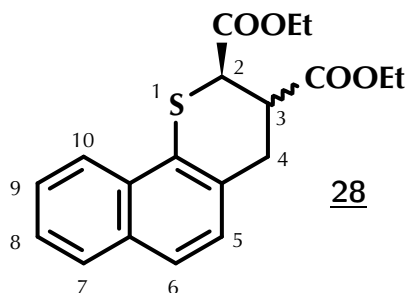
$\delta = 192.2$ (1 C_q , C=O); 137.1/131.7 (2 $C_{q,ar}$, C-3a, C-4, C-7, C-7a); 126.3 (2 CH_{ar} , C-5, C-6); 64.1 (2 C, CH_2OH).

EI-MS (70 eV, *Benzodithiol 25*)

$m/z = 228$ (100 %, $M^{+\bullet}$); 200 (86, $[M - CO]^{+\bullet}$); 182 (38); 166 (26); 156 (45).

IR (KBr, *Benzodithiol 25*)

$\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 3\ 200, 1\ 690, 1\ 645, 1\ 435, 1\ 400, 1\ 115, 1\ 065, 1\ 055, 1\ 015, 900, 780.$

4.4.1.2 *cis/trans*-2*H*-3,4-Dihydronaphtho[1,2-*b*]thiopyran-2,3-dicarbon-
säurediethylester **28** [79]

Die Reaktion von 110 mg (0,64 mmol) Naphthothiet **26** mit 121 mg (0,70 mmol) Maleinsäurediethylester ergibt nach Reinigung des Rohprodukts mit einem PE/EE-Gradienten (40 : 1 \rightarrow 10 : 1) 59 mg (27 % d. Th.) der Verbindung **28** als farbloses viskoses Öl. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt für **28** eine 38 : 62 *cis/trans*-Mischung.

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ M = 344,43
ber.	66,26	5,85	9,31	
gef.	66,21	5,86	9,36	

Spektroskopische Daten

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , *trans*-Verbindung)

δ = 7.18–8.11 (m, 6 H, H_{ar}); 4.44 (d, 1 H, 2-H); 4.21 (m, 4 H, 2 OCH_2); 3.26–3.41 (m, 2 H, 3-H, 4-H); 3.09 (dd, 1 H, 4-H); 1.26 (t, 6 H, 2 CH_3).

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , *cis*-Verbindung)

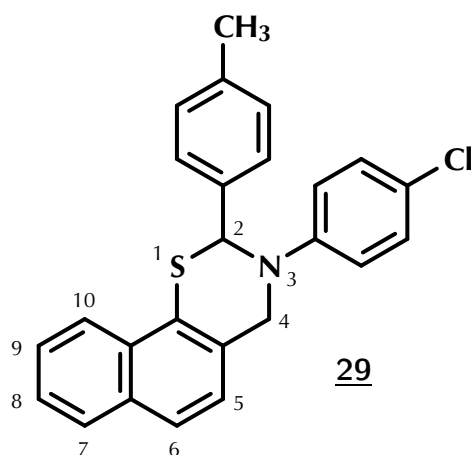
δ = 7.18–8.11 (m, 6 H, H_{ar}); 4.38 (d, 1 H, 2-H); 4.21 (m, 4 H, 2 OCH_2); 3.69 (dd, 1 H, 4-H); 3.26–3.41 (m, 2 H, 3-H, 4-H); 1.26 (t, 6 H, 2 CH_3).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3)

$\delta = 170.5/172.6$ (CO, *trans*); $170.0/171.5$ (CO, *cis*); $127.8/128.9/130.1/130.6/131.5/131.5/132.3/132.6$ (C_{qar} , *cis* und *trans* überlagert); $123.0/123.2/124.7/125.3/125.7/126.0/126.2/127.3/128.3/128.3/129.7/129.7$ (CH_{ar} , *cis* und *trans* überlagert); $61.1/61.3/61.8$ (OCH_2 , *cis* und *trans* überlagert); $42.5/44.0$ (C-2, C-3, *trans*); $40.8/41.3$ (C-2, C-3 *cis*); 32.9 (C-4, *trans*); 29.0 (C-4, *cis*); $13.9/14.0$ (CH_3).

FD-MS

$m/z = 344$ (100%, $\text{M}^{+\bullet}$).

4.4.1.3 3-(4-Chlorphenyl)-2,3-dihydro-2-(4-methylphenyl)-2H-naphtho[2,1-e][1,3]thiazin 29 [79]


N-(4-Chlorphenyl)-4-methylbenzaldimin (148 mg, 0,65 mmol) und Naphthothiet **26** (101 mg, 0,59 mmol) ergeben nach Chromatographie mit PE/Toluol 4 : 1 ein hochviskoses Öl (100 mg, 42 % d. Th.), welches im Vakuum langsam auskristallisiert (F.: 126 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% Cl	% N	% S	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{ClNS}$ M = 401,96
ber.	74,70	5,02	8,82	3,48	7,98	
gef.	74,77	5,00	9,03	3,26	8,09	

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ = 8.21 (m, 1 H, 10-H); 7.81 (m, 1 H, 7-H); 7.58 (m, 1 H, 6-H); 7.55 (m, 2 H, 8-H, 9-H); 7.20 (m, 1 H, 5-H); 7.18/7.55 (AA'BB', 4 H, 2-Aryl); 7.01/7.19 (AA'BB', 4 H, 3-Aryl); 6.31 (s, 1 H, 2-H); 4.46 (s, 2 H, 4-H); 2.36 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ = 147.6/137.9/137.1/132.7/131.0/127.7 (6 C_{qar}); 129.3/129.1/128.4/127.9/126.2/125.9/125.5/124.6/123.2/119.4 (10 CH_{ar}); 67.6 (C-2); 47.9 (C-4); 21.0 (CH_3).

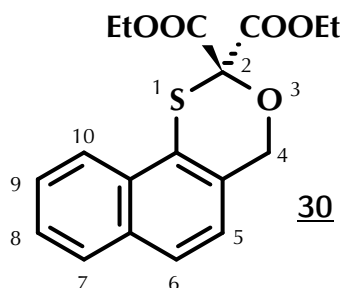
FD-MS

m/z = 401 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2 380, 1 580, 1 480, 1 375, 1 250, 1 210, 800, 785, 765, 745.

4.4.1.4 2H,4H-Naphtho[1,2-d][1,3]oxathiin-2,2-dicarbonsäurediethylester **30** [79]



Aus 97 mg (0,56 mmol) Naphthothiet **26** und 107 mg (0,62 mmol) Mesoxalsäurediethylester erhält man nach Reinigung mit PE/EE 10:1 das Produkt **30** (135 mg, 69 % d. Th.), einen blaßgelben Feststoff der bei 85 °C schmilzt.

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$ M = 346,40
ber.	62,41	5,24	9,26	
gef.	62,43	5,27	9,25	

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ = 8.17 (m, 1 H, 10-H); 7.79 (m, 1 H, 7-H); 7.67 (d, 1 H, 6-H); 7.44–7.56 (m, 2 H, 8-H, 9-H); 7.25 (d, 1 H, 5-H); 5.02 (s, 2 H, 4-H); 4.21 (q, 4 H, 2 CH_2); 1.16 (t, 6 H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ = 166.2 (CO); 133.0/132.3/131.2/127.7 (4 C_{qar}); 128.4/126.6/126.4/126.3/123.9/123.2 (6 CH_{ar}); 85.5 (C-2); 68.4 (C-4); 62.8 (OCH_2); 13.7 (CH_3).

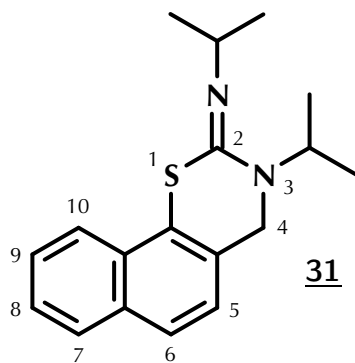
FD-MS

m/z = 346 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2970, 1750, 1730, 1300, 1270, 1255, 1240, 1210, 1085, 1035, 810, 755.

4.4.1.5 3,4-Dihydro-3-(2-propyl)-2*H*-naphtho[2,1-*e*][1,3]thiazin-2-(2-propyl)imin 31



Aus der Reaktion von 136 mg (0,79 mmol) Naphthothiet 26 mit 88 mg (0,70 mmol) $\text{N,N}'$ -Diisopropylcarbodiimid erhält man ein Rohprodukt, welches sich mit einem PE/EE-Gradienten (20 : 1 \rightarrow 5 : 1) reinigen läßt. Man erhält 27 mg (13 % d. Th.) des Cycloaddukts 31 als farbloses Öl.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ = 8.19 (m, 1 H, 10-H); 7.83 (m, 1 H, 7-H); 7.70 (d, 1 H, 6-H); 7.58–7.44 (m, 2 H, 8-H, 9-H); 7.32 (d, 1 H, 5-H); 4.79 (m, 1 H, 2-Propyl-H („Imin“)); 4.19 (s, 2 H, 4-H); 4.00 (m, 1 H, 2-Propyl-H („Amin“)); 1.18 (t, 12 H, 4 CH_3).

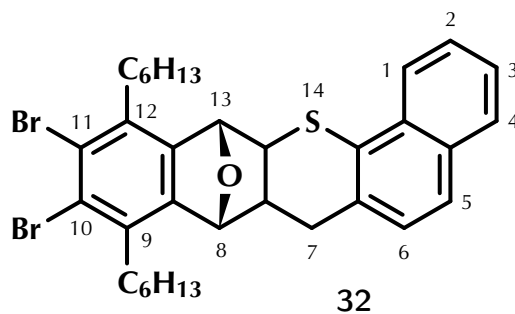
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

δ = 133.8/132.9/130.3/128.5 (4 C_{qar}); 128.5/126.6/126.5/126.0/123.9/123.5 (6 CH_{ar}); 51.4 (C-4); 47.2/45.9 (2-Propyl-CH, „Amin“ & „Imin“); 24.6/19.6 (4 C, CH_3).

FD-MS

m/z = 298 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$).

4.4.1.6 10,11-Dibrom-8,13-epoxy-9,12-dihexyl-7a,8,13,13a-tetrahydro-7H-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 32



Die Reaktion von 42 mg (0,24 mmol) Naphthothiet 26 und 126 mg (0,27 mmol) 6,7-Dibrom-1,4-epoxy-5,8-dihexyl-1,4-dihydronaphthalin² ergibt nach Chromatographie mit PE/EE 60 : 1 das Produkt 32 (123 mg, 78 % d. Th.) als hochviskoses Öl, das langsam auskristallisiert. Eine weitere Reinigung kann bei Bedarf durch Umkristallisieren aus Petrolether (40–70 °C) erfolgen und ergibt bei 120 °C schmelzende farblose Kristalle.

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{OS}$ M = 642,53
ber.	61,69	5,96	4,99	
gef.	61,68	5,98	4,98	

²Das Naphthalinepoxid kann nach der Vorschrift von B. ROSE [61, 77] hergestellt werden.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

δ = 8.32 (m, 1 H, 1-H); 7.80 (m, 1 H, 4-H); 7.65 (d, 1 H, 5-H); 7.56–7.41 (m, 2 H, 2-H, 3-H); 7.34 (d, 1 H, 6-H); 5.37 (s, 1 H, 13-H); 5.29 (s, 1 H, 8-H); 3.32 (d, 1 H, 13a-H); 3.29–3.05 (m, 2 H, 7-H); 2.80 (m, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$); 2.38 (m, 1 H, 7a-H); 1.56–1.37 (m, 16 H, $(\beta\text{-}\epsilon)\text{-CH}_2$); 0.93 (m, 6 H, 2 CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3)

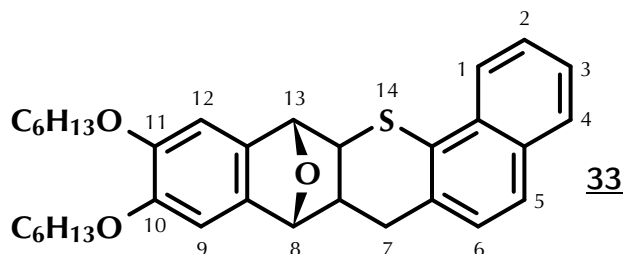
δ = 144.2/143.0 (2 C_{qar} , C-8a, C-12a); 137.5/134.4/134.0/132.8/132.4/131.8 (6 C_{qar}); 128.3/126.6/126.2/126.2/125.5/124.1 (6 CH_{ar}); 84.7/84.3 (C-8, C-13); 48.9/48.3 (C-7a, C-13a); 36.4 (C-7); 35.1 ($\alpha\text{-CH}_2$); 31.5/29.4/29.3/22.6 ($(\beta\text{-}\epsilon)\text{-CH}_2$); 14.1 (CH_3).

FD-MS

m/z = 642 (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$, Br_2 -Muster).

IR (KBr)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3380, 2940, 2910, 2840, 1445, 910, 835, 810, 740.

4.4.1.7 8,13-Epoxy-10,11-bis(hexyloxy)-7a,8,13,13a-tetrahydro-7H-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 33

147 mg (0,85 mmol) Naphthothiet 26 und 336 mg (0,98 mmol) 1,4-Epoxy-6,7-bis(hexyloxy)-1,4-dihydronaphthalin³ in 30 ml Toluol ergeben nach chromatographischer Reinigung mit PE/EE 15 : 1 ein Rohprodukt, das durch Umkristallisation aus Petrolether (40–70 °C) weiter gereinigt werden kann. Man erhält 240 mg (54 % d. Th.) farblose glänzende Kristallnadeln, die verfilzte Nester bilden und einen Schmelzpunkt von 118 °C haben.

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	C ₃₃ H ₄₀ O ₃ S M = 516,74
ber.	76,70	7,80	6,21	
gef.	76,65	7,82	6,25	

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ = 8.32 (d, 1 H, 1-H); 7.79 (d, 1 H, 4-H); 7.62 (d, 1 H, 5-H); 7.55–7.39 (m, 2 H, 2-H, 3-H); 7.32 (d, 1 H, 6-H); 6.87 (s, 2 H, 9-H, 12-H); 5.31 (s, 1 H, 13-H); 5.21 (s, 1 H, 8-H); 3.94 (m, 4 H, 2 OCH₂); 3.30 (d, 1 H, 13a-H); 3.25–3.03 (m, 2 H, 7-H); 2.34 (m, 1 H, 7a-H); 1.78 (m, 4 H, 2 \times β -CH₂); 1.48–1.32 (m, 12-H, je 2 \times γ, δ, ϵ -CH₂); 1.89 (t, 6 H, 2 CH₃).

³siehe Fußnote 2 auf Seite 146

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3)

$\delta = 148.5/148.4$ (2 C_{qar} , C-10, C-11); $138.2/138.2/136.8/132.7/132.4/132.2$ (6 C_{qar});
 $128.3/126.6/126.1/126.0/125.3/124.1$ (6 CH_{ar}); $106.9/106.7$ (2 CH_{ar} , C-9, C-12);
 $85.1/85.0$ (C-8, C-13); 69.9 (OCH_2); $49.9/49.3$ (C-7a, C-13a); 36.6 (C-7);
 $31.5/29.3/25.7/22.6$ ($(\beta-\epsilon)\text{-CH}_2$); 14.0 (CH_3).

EI-MS (70 eV)

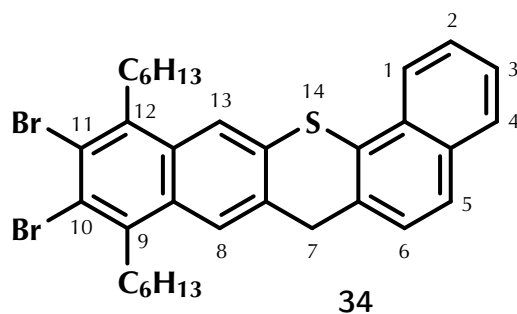
$m/z = 516$ (0,2 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 319 (24); 318 (100, $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}]^{+\bullet}$, retro-DIELS-ALDER);
 234 (11); 198 (13); 197 (18, $[\text{M} - \text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{O}_3]^+$, retro-DIELS-ALDER); 150 (52);
 43 (43).

IR (KBr)

$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3380, 2940, 2900, 2840, 1480, 1450, 1420, 1300, 1210, 1080, 835, 805,$
 $655, 635.$

4.4.1.8 Dehydratisierungsprodukte der Naphthalinepoxid-Addukte

Die Epoxydibenzothioxanthe **32** und **33** werden zusammen mit p-Toluolsulfonsäure in trockenem Toluol gelöst und solange unter Rückfluß erhitzt, bis die dünnschicht-chromatographische Reaktionskontrolle eine vollständige Konversion zum Dehydratisierungsprodukt ergibt.

4.4.1.8.1 10,11-Dibrom-9,12-dihexyl-7H-dibenzo[b,h]thioxanthen **34**

Aus 95 mg (0,15 mmol) Epoxid **32** und 100 mg (0,53 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gelöst in 30 ml Toluol erhält man nach chromatographischer Reinigung (PE/EE 40 : 1) des Rohprodukts ein leuchtend gelbes viskoses Öl (65 mg, 71 % d. Th.).

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$C_{33}H_{36}Br_2S$ M = 624,52
ber.	63,47	5,81	5,13	
gef.	63,61	5,75	4,96	

Spektroskopische Daten

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

δ = 8.33 (d, 1 H, 1-H); 8.14 (s, 1 H, 13-H); 7.92 (s, 1 H, 8-H); 7.81 (d, 1 H, 4-H); 7.71 (d, 1 H, 5-H); 7.61–7.47 (m, 2 H, 2-H, 3-H); 7.47 (d, 1 H, 6-H); 4.19 (s, 2 H, 7-H); 3.25 (m, 4 H, $2 \times \alpha$ - CH_2); 1.57–1.26 (m, 16 H, je $2 \times (\beta$ - ϵ)- CH_2); 0.97 (m, 6 H, $2 CH_3$).

 ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$)

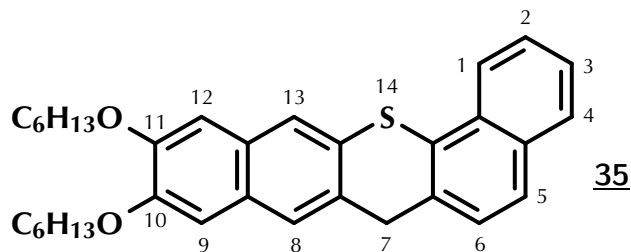
δ = 138.4/138.1/135.8/133.3/132.7/132.5/130.7/130.7/130.5/130.2 ($10 C_{\text{qar}}$); 128.4/126.8/126.5/126.4/125.7/123.9/123.2/122.6 ($8 CH_{\text{ar}}$); 125.5/125.2 ($2 C_{\text{qar}}$, C-10, C-11); 40.2 (C-7); 34.9 (α - CH_2); 31.6/29.6/29.3/22.7 ($(\beta$ - ϵ)- CH_2); 14.1 (CH_3).

FD-MS

m/z = 624 (100 %, $M^{+\bullet}$, Br_2 -Muster); 544 (7, $[M - Br]^{+\bullet}$).

IR (Film auf NaCl-Platte)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3370, 2955, 2925, 2855, 1610, 1485, 1465, 1365, 1075, 753.

4.4.1.8.2 10,11-Bis(hexyloxy)-7H-dibenzo[*b,h*]thioxanthen 35

Die Reaktion von 130 mg (0,25 mmol) Epoxid 33 und 105 mg (0,55 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 30 ml Toluol führt nach Reinigung mit PE/EE 20:1 zu 46 mg (37 % d. Th.) gelbem Feststoff (F.: 166 °C).

Elementaranalyse

	% C	% H	% S	$C_{33}H_{38}O_2S$ M = 498,72
ber.	79,47	7,68	6,43	
gef.	79,47	7,78	6,30	

Spektroskopische Daten

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$)

δ = 8.35 (d, 1 H, 1-H); 7.84 (s, 1 H, 13-H); 7.82 (d, 1 H, 4-H); 7.69 (d, 1 H, 5-H); 7.62 (s, 1 H, 8-H); 7.60–7.49 (m, 2 H, 2-H, 3-H); 7.44 (d, 1 H, 6-H); 7.06/7.03 (s, je 1 H, 9-H, 12-H); 4.12 (s, 2 H, 7-H); 4.08 (m, 4 H, $2 \times OCH_2$); 1.88 (m, 4 H, $2 \times \beta-CH_2$); 1.55–1.26 (m, 12 H, je $2 \times \gamma, \delta, \epsilon-CH_2$); 0.92 (t, 6 H, $2 CH_3$).

 ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$)

δ = 149.6/149.5 ($2 C_{\text{qar}}$, C-10, C-11); 134.2/133.2/128.3/126.5/126.4/126.3/124.3/123.8 (CH_{ar}); 132.4/131.2/130.9/129.1/128.1/125.5/124.1 (C_{qar}); 107.4/107.0 (C-9, C-12); 68.8 (OCH_2); 40.0 (C-7); 31.6/29.1/25.7/22.6 ($(\beta-\epsilon)-CH_2$); 14.0 (CH_3).

FD-MS

m/z = 499 (35 %); 498 (100, $M^{+\bullet}$).

IR (KBr)

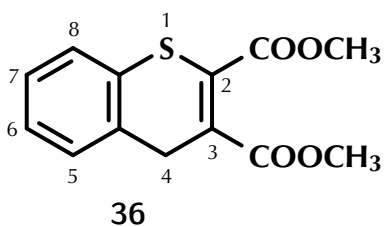
$\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ = 3380, 2950, 2910, 2850, 1495, 1460, 1400, 1250, 1235, 1155, 880, 815, 750.

4.4.2 Modellverbindungen für Bandstrukturen

4.4.2.1 Versuche zur Darstellung von 2*H*-Benzo[*b*]thiet-Bisaddukten an Acetylendicarbonsäureester

Das 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** kann nach einer Vorschrift von A. MAYER [51] synthetisiert werden.

4.4.2.1.1 Addition von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** bei Normaldruck [41]

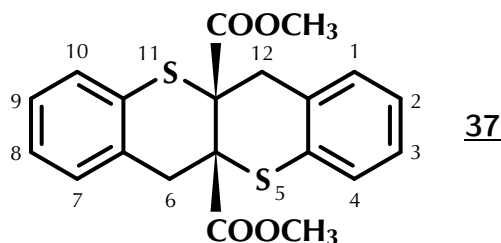


Die Addition von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** und Acetylendicarbonsäuredimethylester wird mit zwei unterschiedlichen Stöchiometrien durchgeführt:

- a.) 104 mg (0,85 mmol) 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** und 146 mg (1,03 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester,
- b.) 239 mg (1,96 mmol) 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** und 140 mg (0,98 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester.

In beiden Fällen werden die Additionskomponenten in 5 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 4 h unter Argon zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Rohprodukt mit Toluol auf Kieselgel (7 cm × 5 cm Ø) chromatographiert.

In beiden stöchiometrischen Varianten wird nur ein Produkt gefunden, bei dem es sich, wie ein Vergleich der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren ergibt, um den in Literaturstelle 41 beschriebenen 4*H*-Benzo[*b*]thiopyran-2,3-dicarbonsäuredimethylester **36** handelt. Ein Bisaddukt von zwei Molekülen 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** an den Acetylendicarbonsäureester wird nicht beobachtet.

4.4.2.1.2 Addition von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** bei Hochdruck

Die Addition von 2*H*-Benzo[*b*]thiet **1** und Acetylendicarbonsäuredimethylester unter Hochdruck wird mehrmals mit unterschiedlich großem Benzothiet-Überschuß (1,4 : 1, 2,5 : 1 und 3 : 1) durchgeführt, es kann jedoch keine Auswirkung auf die Produktzusammensetzung festgestellt werden. Nachfolgend wird die Variante mit einem Benzothiet zu Acetylendicarbonsäureester Verhältnis von 3 : 1 beschrieben.

336 mg (2,75 mmol) Benzothiet **1** und 132 mg (0,93 mmol) Acetylendicarbonsäureester werden in 15 ml wasserfreiem Toluol aufgelöst, diese Lösung wird dann in einen Teflon-Schlauch eingeschweißt und dieser dann in die Hochdruckapparatur eingebracht. Anschließend wird die Reaktionsmischung für 5 Tage bei einem Druck von 6,95 kbar auf eine Temperatur von 90 °C erhitzt. Dabei verfärbt sich die vorher farblose Reaktionslösung intensiv gelb, bleibt jedoch klar. Die Lösung wird aus dem Teflon-Schlauch entnommen, das Toluol abdestilliert und der gelb-orange feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie (Toluol/EE 19 : 1, Kieselgel, 35 cm × 2 cm Ø) gereinigt, wobei 52 mg (15 % d. Th.) Monoaddukt **36** und 257 mg Benzothiet-Oligomere als Nebenprodukt anfallen.

Im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum kann nur die Bildung des Monoaddukts **36** erkannt werden; das FD-MS-Spektrum zeigt jedoch auch ein Signal bei *m/z* = 386, der Masse des Bisaddukts **37**. Das heißt bei der Hochdruckvariante der Additionsreaktion kommt es zur Bildung von *Spuren* des gewünschten Bisaddukts 6*H*,12*H*-5*a*,11*a*-Dihydrodibenzo[*b,g*]thiopyrano[3,2-*b*]thiopyran-5*a*,11*a*-dicarbonsäuredimethylester **37**.

Spektroskopische Daten (Monoaddukt **36**)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)

δ = 7.34–7.19 (m, 4 H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H); 3.84/3.78 (s, je 3 H, OCH₃); 3.65 (s, 2 H, 4-H).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3)

$\delta = 165.3/165.0$ (2 C_q , $\text{C}=\text{O}$); 137.4 (1 C_{qar} , $\text{C}-8\text{a}$); $132.5/130.5/127.5$ (3 C_{qar} , $\text{C}-2$, $\text{C}-3$, $\text{C}-4\text{a}$); $128.5/127.8/127.1/126.2$ (4 CH_{ar} , $\text{C}-5$, $\text{C}-6$, $\text{C}-7$, $\text{C}-8$); $53.0/52.5$ (2 C , OCH_3); 33.7 (1 C , $\text{C}-4$).

FD-MS

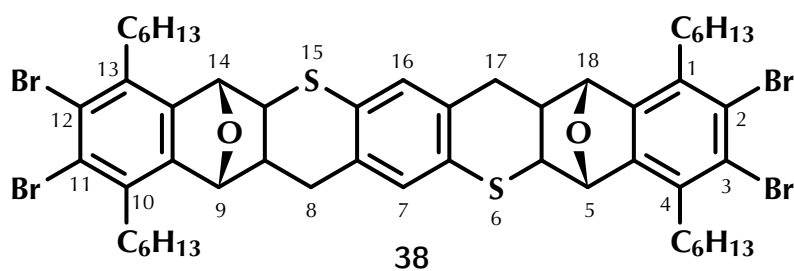
$m/z = 386$ (12 %, $\text{M}^{+\bullet}$, *Spuren von Bisaddukt 37*); 264 (100, $\text{M}^{+\bullet}$).

**4.4.2.2 Synthese von Diels-Alder-Addukten von
2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet 18**

Das verwendete 2*H*,5*H*-Benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bisthiet 18 wurde nach der Vorschrift von A. MAYER [51, 58] hergestellt.

Bei allen Additionsreaktionen an Benzobisthiet 18 kann es notwendig sein, das Benzobisthiet 18 schon mehrere Stunden vor der Reaktion in Toluol zu geben und zu rühren, um eine möglichst vollständige Auflösung zu erreichen und damit potentielle Selbstadditionsreaktionen des Benzobisthiets 18 so weit als möglich zu reduzieren.

**4.4.2.2.1 2,3,11,12-Tetrabrom-5,18:9:14-diepoxy-1,4,10,13-tetrahexyl-
5,5a,8a,9,14,14a,17a,18-octahydro-6,15-dithia-8*H*,17*H*-
heptacen 38 [77]**



30 mg (0,18 mmol) Benzobisthiet 18 und 187 mg (0,40 mmol) 6,7-Dibrom-1,4-diepoxy-5,8-dihexyl-1,4-dihydronaphthalin⁴ werden in 30 ml wasserfreiem Toluol gelöst und dann 9,5 h auf 100 °C erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt dünn-schichtchromatographisch mit PE/EE 20 : 1. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Rohprodukt

⁴siehe Fußnote 2 auf Seite 146

mit PE/EE 40:1 auf einer kurzen Kieselgelsäule (8 cm × 7 cm Ø) chromatographiert, dadurch gelingt es das Produkt in zwei Diastereomere (*syn*- und *anti*-Isomer) aufzuspalten. Es lassen sich 75 mg *Diastereomer 1* und 51 mg *Diastereomer 2* als farbloser Feststoff bzw. Öl erhalten, was einer Gesamtausbeute von 126 mg (63 % d. Th.; *Lit.* [77]: 66 % d. Th. als *syn/anti*-Gemisch) entspricht.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 1*)

δ = 7.20 (s, 2 H, 7-H, 16-H); 5.23/5.17 (s, je 2 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H); 3.28 (d, 2 H, 5a-H, 14a-H); 3.01/2.89 (dd, je 2 H, 8-H, 17-H); 2.76 (m, 8 H, α -CH₂); 2.29 (m, 2 H, 8a-H, 17a-H); 1.53 (m, 8 H, β -CH₂); 1.45–1.32 (m, 24 H, γ , δ , ϵ -CH₂); 0.89 (m, 12 H, 4 × CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 2*)

δ = 7.20 (s, 2 H, 7-H, 16-H); 5.25/5.18 (s, je 2 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H); 3.25 (d, 2 H, 5a-H, 14a-H); 3.00/2.90 (dd, je 2 H, 8-H, 17-H); 2.75 (m, 8 H, α -CH₂); 2.26 (m, 2 H, 8a-H, 17a-H); 1.51 (m, 8 H, β -CH₂); 1.40–1.31 (m, 24 H, γ , δ , ϵ -CH₂); 0.89 (m, 12 H, 4 × CH₃).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 1*)

δ = 144.1/142.9 (4 C_{qar}, C-1, C-4, C-10, C-13); 138.1/134.4/134.0/132.8/128.6 (8 C_{qar} & 2 CH_{ar}, C-4a, C-6a, C-7, C-7a, C-9a, C-13a, C-15a, C-16, C-16a, C-18a); 126.7/126.4 (4 C_{qar}, C-2, C-3, C-11, C-12); 84.9/84.2 (4 C, C-5, C-9, C-14, C-18); 48.4/46.8 (4 C, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a); 35.1 (2 C, C-8, C-17); 31.6/29.5/29.4/22.6 (20 C, α - ϵ -CH₂); 14.2 (4 C, 4 × CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 2*)

δ = 144.2/143.1 (4 C_{qar}, C-1, C-4, C-10, C-13); 138.2/134.4/134.1/132.9/128.5 (8 C_{qar} & 2 CH_{ar}, C-4a, C-6a, C-7, C-7a, C-9a, C-13a, C-15a, C-16, C-16a, C-18a); 126.7/126.4 (4 C_{qar}, C-2, C-3, C-11, C-12); 84.9/84.2 (4 C, C-5, C-9, C-14, C-18); 48.4/47.0 (4 C, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a); 35.1 (2 C, C-8, C-17); 31.5/29.5/29.3/22.5 (20 C, α - ϵ -CH₂); 14.0 (4 C, 4 × CH₃).

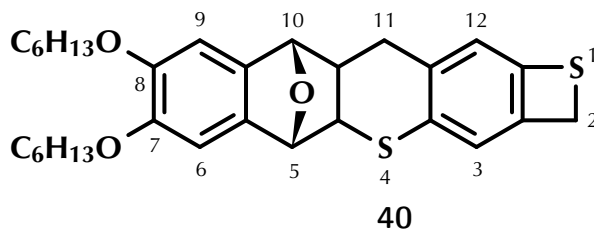
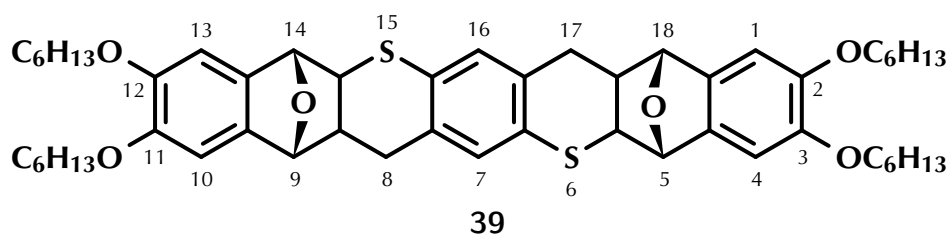
FD-MS (*Diastereomer 1*)

$m/z = 1107$ (100%, $M^{+\bullet}$, Br_4 -Muster); 1029 (16, $[M - Br]^+$, Br_3 -Muster); 949 (3, $[M - Br_2]^+$).

FD-MS (*Diastereomer 2*)

$m/z = 1107$ (100%, $M^{+\bullet}$, Br_4 -Muster); 1029 (24, $[M - Br]^+$, Br_3 -Muster); 949 (4, $[M - Br_2]^+$).

4.4.2.2.2 5,18:9,14-Diepoxy-2,3,11,12-tetrakis(hexyloxy)-
5,5a,8a,9,14,14a,17a,18-octahydro-6,15-dithia-8*H*,17*H*-heptacen 39



Eine Lösung von 30 mg (0,18 mmol) Benzobisthiet 18 und 125 mg (0,36 mmol) 1,4-Epoxy-6,7-bis(hexyloxy)-1,4-dihydronaphthalin⁵ in 30 ml wasserfreiem Toluol werden 14 h lang auf 100 °C erhitzt. Der sich aus der Reaktionsmischung absetzende voluminöse Niederschlag wird abfiltriert und verworfen, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand dann mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/EE 30 : 1, 40 cm × 3 cm Ø) vorgereinigt. Nach einer weiteren Chromatographie mit PE/EE 10 : 1 (Kieselgel, 40 cm × 3 cm Ø) erhält man 44 mg (28 % d. Th.) des Bisaddukts 39.

In einem weiteren Ansatz konnte auch eine geringe Menge (8 mg) des Monoaddukts 5,10-Epoxy-7,8-bis(hexyloxy)-4a,5,10,10a-tetrahydro-4-thia-2*H*,11*H*-naphthaceno-[2,3-*b*]thiet 40 isoliert werden.

⁵siehe Fußnote 2 auf Seite 146

Elementaranalyse

	% C	% H	$C_{52}H_{70}O_6S_2$ M = 855,26
ber.	73,03	8,25	
gef.	73,20	8,37	

Spektroskopische Daten

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, Monoaddukt)

δ = 6.87/6.83 (s, je 1 H, 3-H, 12-H); 6.83 (s, 2 H, 6-H, 9-H); 5.15/5.10 (s, je 1 H, 5-H, 10-H); 4.21 (s, 2 H, 2-H); 3.92 (t, 4 H, $2 \times OCH_2$); 3.22 (d, 1 H, 4a-H); 2.96 (m, 2 H, 11-H); 2.18 (m, 1 H, 10a-H); 1.76 (m, 4 H, β - CH_2); 1.50–1.23 (m, 12 H, γ, δ, ϵ - CH_2); 0.87 (t, 6 H, $2 \times CH_3$).

 ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, Monoaddukt)

δ = 148.7/148.5 ($2 C_{qar}$, C-7, C-8); 141.1/140.7/138.3/137.5/137.0/130.5 ($6 C_{qar}$, C-2a, C-3a, C-5a, C-9a, C-11a, C-12a); 123.7/120.9 ($2 CH_{ar}$, C-3, C-12); 107.1/106.9 ($2 CH_{ar}$, C-6, C-9); 85.1/84.9 ($2 C$, C-5, C-10); 70.0 ($2 C$, $2 \times OCH_2$); 49.6/48.1 ($2 C$, C-4a, C-10a); 36.3/36.1 ($2 C$, C-2, C-11); 31.5/29.3/25.7/22.5 ($8 C$, β - ϵ - CH_2); 13.9 ($2 C$, $2 \times CH_3$).

 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, Bisaddukt)

δ = 7.15 (s, 2 H, 7-H, 16-H); 6.83 (s, 4 H, 1-H, 4-H, 10-H, 13-H); 5.16/5.11 (s, je 2 H, 5-H, 9-H, 14-H, 18-H); 3.92 (t, 8 H, $4 \times OCH_2$); 3.22 (d, 2 H, 5a-H, 14a-H); 2.92 (m, 4 H, 8-H, 17-H); 2.18 (m, 2 H, 8a-H, 17a-H); 1.74 (m, 8 H, β - CH_2); 1.46–1.24 (m, 24 H, γ, δ, ϵ - CH_2); 0.87 (t, 12 H, $4 \times CH_3$).

 ^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, Bisaddukt)

δ = 148.5/148.3 ($4 C_{qar}$, C-2, C-3, C-11, C-12); 138.5/138.1/136.7/133.0/128.4 ($8 C_{qar}$ & $2 CH_{ar}$, C-4a, C-6a, C-7, C-7a, C-9a, C-13a, C-15a, C-16, C-16a, C-18); 106.8/106.6 ($4 CH_{ar}$, C-1, C-4, C-10, C-13); 85.1/84.8 ($4 C$, C-5, C-9, C-14, C-18); 69.8 ($4 C$, $4 \times OCH_2$); 49.3/47.9 ($4 C$, C-5a, C-8a, C-14a, C-17a); 35.2 ($2 C$, C-8, C-17); 31.5/29.3/25.7/22.6 ($16 C$, β - ϵ - CH_2); 14.0 ($4 C$, $4 \times CH_3$).

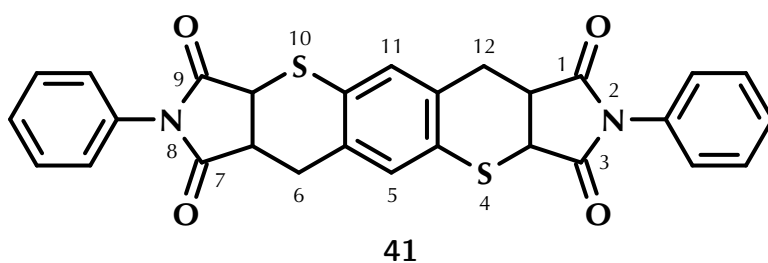
FD-MS (Monoaddukt)

$m/z = 510$ (100 %, $M^{+\bullet}$).

FD-MS (Bisaddukt)

$m/z = 855$ (27 %, $M^{+\bullet}$); 510 (100, $[M - C_{22}H_{32}O_3]^{+\bullet}$, retro-DIELS-ALDER zum Monoaddukt).

4.4.2.2.3 1,3,3a,6a,7,9,9a,12a-Octahydro-2,8-diphenyl-2H,6H,8H,12H-benzo[1,2-f:4,5-f']bis(thiopyrano[2,3-c]pyrrol-1,3,7,9-tetraon 41



80 mg (0,48 mmol) Benzobisthiet **18** und 250 mg (1,44 mmol) N-Phenylmaleinimid, gelöst in 60 ml wasserfreiem Toluol, werden 13 h unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Ein entstandener weißer Niederschlag wird abfiltriert und verworfen, vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand dann chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Toluol/EE 9 : 1 → 5 : 1 → 2 : 1, 7 cm × 5 cm Ø). Das Addukt **41** ist aufgrund seiner ungünstigen Löslichkeitseigenschaften nur teilweise zu reinigen; man erhält 10 mg (4 % d. Th.) des Produkts **41**.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3)

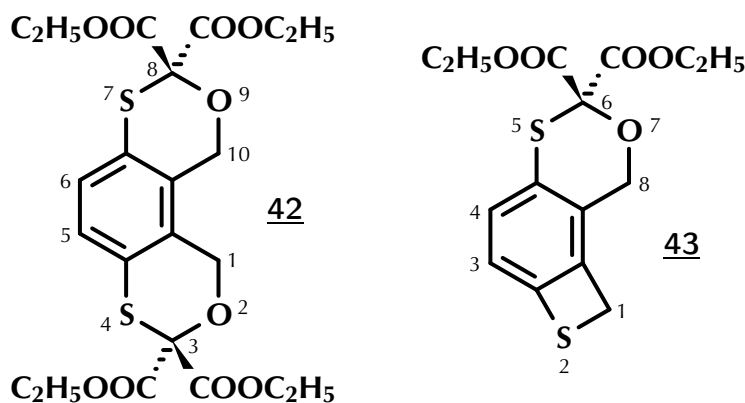
$\delta = 7.48\text{--}7.27$ (m, 10 H, 2 × Phenyl); 7.06 (m, 2 H, 5-H, 11-H); 4.28 (d, 2 H, 3a-H, 9a-H); 3.74 (m, 2 H, 6a-H, 12a-H); 3.29/2.95 (m, je 2 H, 6-H, 12-H).

FD-MS

$m/z = 512$ (100 %, $M^{+\bullet}$).

4.4.2.3 Synthese von Diels-Alder-Addukten von 2*H*,3*H*-Benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiet 10

4.4.2.3.1 1*H*,10*H*-Benzo[2,1-*d*:5,6-*d'*]bis[1,3]oxathiin-3,3,8,8-tetracarbonsäuretetraethylester 42



Man löst 28 mg (0,17 mmol) Bisthiet 10 und 65 mg (0,37 mmol) Mesoxalsäurediethylester in 30 ml trockenem Toluol und erhitzt unter Rühren 4,5 h zum Rückfluß. Nach abdestillieren des Toluols reinigt man das Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit PE/EE 5 : 1 (14 cm × 4 cm Ø, Kieselgel) und erhält 8 mg (14 % d. Th.) des Monoaddukts 1*H*,8*H*-Thieto[3,2-*f*]benzo[*d*][1,3]oxathiin-6,6-dicarbonsäurediethylester 43 als gelbliches Öl, sowie 90 mg mit Mesoxalsäurediethylester verunreinigtes Bisaddukt 42. Dieses läßt sich durch eine weitere Chromatographie reinigen (PE/EE 3 : 1, Kieselgel, 12 cm × 4 cm Ø); man erhält 21 mg (24 % d. Th.) Bisaddukt 42 als farbloses Öl.

Beide Addukte sind wenig stabil und zeigen schon bald Zersetzungserscheinungen, wodurch die Analytik erschwert wird.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Monoaddukt)

δ = 7.23/6.95 (d, je 1 H, 3-H, 4-H); 4.70 (s, 2 H, 8-H); 4.24 (s, 2 H, 1-H); 4.24 (q, 4 H, OCH₂); 1.23 (t, 6 H, CH₃).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, Bisaddukt)

δ = 7.28 (s, 2 H, 5-H, 6-H); 4.88 (s, 4 H, 1-H, 10-H); 4.25 (q, 8 H, OCH₂); 1.24 (t, 12 H, CH₃).

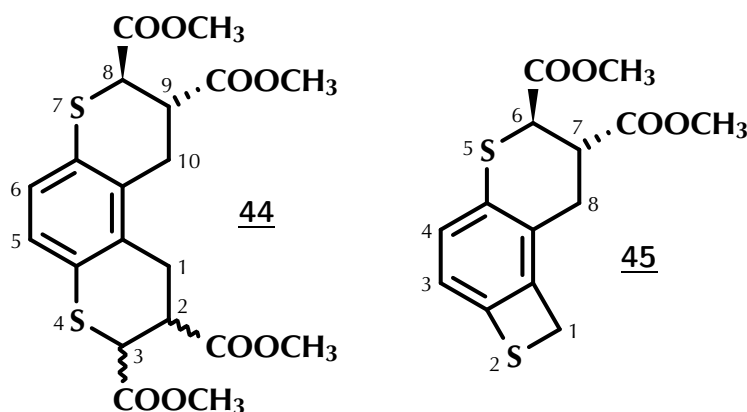
^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , *Bisaddukt*)

$\delta = 166.2$ (4 C_q , C=O); 131.7/129.8 (4 C_{qar} , C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); 128.3 (2 C, C-5, C-6); 84.7 (2 C_q , C-3, C-8); 63.5 (2 C, C-1, C-10); 63.1 (4 C, OCH_2); 13.9 (4 C, CH_3).

FD-MS (*Bisaddukt*)

$m/z = 514$ (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$).

4.4.2.3.2 2,3,9,10-Tetrahydro-1*H*,8*H*-benzo[1,2-*b*:4,3-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester 44 [63]



Man erhitzt eine Lösung von 36,5 mg (0,22 mmol) Benzobisthiet 10 und 70 mg (0,48 mmol) Fumarsäuredimethylester in 30 ml wasserfreiem Toluol für 6,5 h auf 100 °C. Anschließend destilliert man das Toluol ab und reinigt das Rohprodukt chromatographisch auf einer Kieselgelsäule (PE/EE 5 : 1 → 7 : 2, 12 cm × 4 cm Ø). Man erhält 12 mg (18 % d. Th.) des Monoaddukts 7,8-Dihydro-1*H*,6*H*-thieto[3,2-*f*]thiochromen-6,7-dicarbonsäuredimethylester 45 als gelbliches Öl und 22 mg (22 % d. Th.) des Bisaddukts 44 als farblosen Feststoff. Beim Bisaddukt 44 handelt es sich um das Diastereomeregemisch.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , *Monoaddukt*)

$\delta = 7.08/6.82$ (d, je 1 H, 3-H, 4-H); 4.29 (d, 1 H, 6-H); 4.22 (s, 1 H, 1-H); 3.74/3.72 (s, je 3 H, OCH_3); 3.25 (m, 1 H, 7-H); 2.97/2.68 (dd, je 1 H, 8-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Monoaddukt)

$\delta = 172.8/171.3$ (2 C_q, C=O); $137.1/129.6$ (C_{qar}, C-2a, C-4a, C-8a, C-8b, Signale teilweise verdeckt); $127.8/120.0$ (2 CH_{ar}, C-3, C-4); $53.0/52.6$ (2 C, OCH₃); $43.9/41.9$ (2 C, C-6, C-7); 34.9 (1 C, C-1); 26.0 (1 C, C-8).

FD-MS (Monoaddukt)

$m/z = 312$ (100 %); 310 (33, M^{+•}).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, Bisaddukt → 2 Diastereomere)

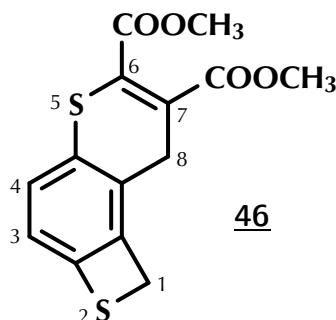
$\delta = 7.01/6.98$ (s, je 2 H, 5-H, 6-H); $4.31/4.28$ (d, je 2 H, 3-H, 8-H); $3.75/3.74/3.73/3.72$ (s, je 6 H, OCH₃); $3.32/3.32$ (m, je 2 H, 2-H, 9-H); $3.21/2.90$ (m, je 4 H, 1-H, 10-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, Bisaddukt → 2 Diastereomere)

$\delta = 172.9/172.8/171.2/171.2$ (4 C_q, C=O); $133.3/132.8/129.5/129.0$ (4 C_{qar}, C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); $126.1/125.8$ (2 C, C-5, C-6); $53.0/52.7$ (4 C, OCH₃); $43.5/43.3/43.1/42.7$ (4 C, C-2, C-3, C-8, C-9); $28.2/27.7$ (2 C, C-1, C-10).

FD-MS (Bisaddukt)

$m/z = 454$ (100 %, M^{+•}).

4.4.2.3.3 1H,8H-Thieto[3,2-f]thiochromen-6,7-dicarbon säuredimethylester 46

20 mg (0,12 mmol) Bisthiet 10 und 69 mg (0,49 mmol) Acetylendicarbon säuredimethylester werden in 30 ml wasserfreiem Toluol aufgelöst und 10 h unter Rühren auf 90 °C erhitzt, anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand auf einer Kieselgel-Säule (7 cm × 4 cm Ø) mit PE/EE 10 : 1 chromatographiert. Man erhält 10 mg (27 % d. Th.) des Monoaddukts 46; das Bisaddukt wurde nicht gefunden.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 7.29/7.02$ (d, je 1 H, 3-H, 4-H, $^3J = 8$ Hz, AB-System); 4.41 (s, 2 H, 1-H); 3.80/3.75 (s, je 3 H, 2 OCH_3); 3.53 (s, 2 H, 8-H).

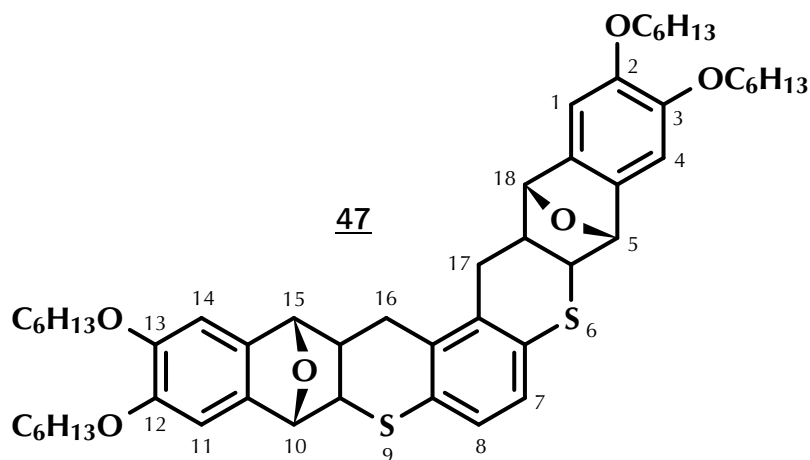
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Aceton- d_6)

$\delta = 165.7/165.5$ (2 C_q , C=O); 138.3/138.2/128.2/128.1/127.1/126.0 (4 $\text{C}_{q\text{ar}}$ & 2 $\text{C}_{q\text{olefinisch}}$, C-2a, C-4a, C-6, C-7, C-8a, C-8b); 127.4/120.8 (2 CH_{ar} , C-3, C-4); 53.3/53.0 (2 C, OCH_3); 35.8 (1 C, C-1); 28.1 (1 C, C-8).

EI-MS (70 eV)

$m/z = 308$ (43 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 249 (43, $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$); 190 (64, $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4]^{\bullet+}$); 45 (100).

4.4.2.3.4 2,3,12,13-Tetrakis(hexyloxy)-5,5a,9a,10,15,15a,16,17,17a,18-decahydro-5,18:10,15-diepoxy-6,9-dithiaheptaphen 47 [63]



Eine Lösung von 33 mg (0,20 mmol Benzobisthiet 10 und 150 mg (0,44 mmol) 1,4-Epoxy-6,7-bis(hexyloxy)-1,4-dihydronaphthalin⁶ in 30 ml trockenem Toluol wird 8 h unter rühren zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit PE/EE 15 : 1 \rightarrow 10 : 1 auf einer Kieselgelsäule (8 cm \times 7 cm \varnothing) chromatographiert. Es lassen sich zwei diastereomere Bisaddukte 47 isolieren; 47 mg *Diastereomer 1* als farbloses Öl und 34 mg *Diastereomer 2* als Feststoff. Insgesamt erhält man 81 mg (48 % d. Th.) Bisaddukt 47.

⁶siehe Fußnote 2 auf Seite 146

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , *Diastereomer 1*)

$\delta = 7.12$ (s, 2 H, 7-H, 8-H); 6.87/6.84 (s, je 2 H, 1-H, 4-H, 11-H, 14-H); 5.16/5.13 (s, je 2 H, 5-H, 10-H, 15-H, 18-H); 3.93 (m, 8 H, OCH_2); 3.40/2.82 (dd, je 2 H, 16-H, 17-H); 3.22 (d, 2 H, 5a-H, 9a-H); 2.18 (m, 2 H, 15a-H, 17a-H); 1.76 (m, 8 H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.44–1.28 (m, 24 H, $\gamma, \delta, \epsilon\text{-CH}_2$); 0.88 (m, 12 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , *Diastereomer 1*)

$\delta = 148.6$ (4 C_{qar} , C-2, C-3, C-12, C-13); 138.1/137.4/137.0 (6 C_{qar} , C-4a, C-10a, C-14a, C-16a, C-16b, C-18a); 133.8 (2 C_{qar} , C-6a, C-8a); 127.3 (2 CH_{ar} , C-7, C-8); 107.1/107.0 (4 CH_{ar} , C-1, C-4, C-11, C-14); 85.0/84.9 (4 C, C-5, C-10, C-15, C-18); 70.1/70.0 (4 C, OCH_2); 49.2/48.3 (4 C, C-5a, C-9a, C-15a, C-17a); 31.0 (2 C, C-16, C-17); 31.5/29.4/29.3/25.7/22.5 (16 C, $\beta\text{-}\epsilon\text{-CH}_2$); 13.9 (4 C, CH_3).

FD-MS (*Diastereomer 1*)

$m/z = 855$ (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 427 (1, M^{2+}).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , *Diastereomer 2*)

$\delta = 7.12$ (s, 2 H, 7-H, 8-H); 6.85/6.83 (s, je 2 H, 1-H, 4-H, 11-H, 14-H); 5.16 (s, 4 H, 5-H, 10-H, 15-H, 18-H); 3.92 (m, 8 H, OCH_2); 3.38/2.85 (dd, je 2 H, 16-H, 17-H); 3.19 (d, 2 H, 5a-H, 9a-H); 2.10 (m, 2 H, 15a-H, 17a-H); 1.75 (m, 8 H, $\beta\text{-CH}_2$); 1.44–1.28 (m, 24 H, $\gamma, \delta, \epsilon\text{-CH}_2$); 0.88 (m, 12 H, CH_3).

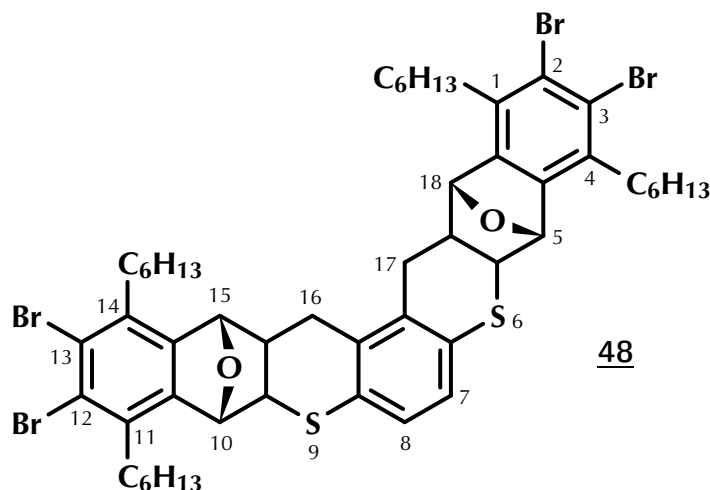
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , *Diastereomer 2*)

$\delta = 148.6$ (4 C_{qar} , C-2, C-3, C-12, C-13); 138.1/137.4/137.1 (6 C_{qar} , C-4a, C-10a, C-14a, C-16a, C-16b, C-18a); 133.8 (2 C_{qar} , C-6a, C-8a); 127.3 (2 CH_{ar} , C-7, C-8); 107.1/107.0 (4 CH_{ar} , C-1, C-4, C-11, C-14); 85.0/84.8 (4 C, C-5, C-10, C-15, C-18); 70.1/70.0 (4 C, OCH_2); 49.3/48.4 (4 C, C-5a, C-9a, C-15a, C-17a); 31.0 (2 C, C-16, C-17); 31.6/29.4/29.3/25.7/22.6 (16 C, $\beta\text{-}\epsilon\text{-CH}_2$); 13.9 (4 C, CH_3).

FD-MS (*Diastereomer 2*)

$m/z = 855$ (100 %, $\text{M}^{+\bullet}$); 427 (1, M^{2+}).

4.4.2.3.5 2,3,12,13-Tetrabromo-1,4,11,14-tetrahexyl-
5,5a,9a,10,15,15a,16,17,17a,18-decahydro-5,18:10,15-diepoxy-6,9-
dithiaheptaphen **48** [63]



Eine Lösung von 37 mg (0,22 mmol) Benzobisthiet **10** und 230 mg (0,49 mmol) 6,7-Dibrom-1,4-epoxy-5,8-dihexyl-1,4-dihydronaphthalin⁷ in 30 ml wasserfreiem Toluol läßt man 18 h bei 100–110 °C rühren. Danach destilliert man das Toluol ab und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch auf Kieselgel (PE/EE 50 : 1, 9 cm × 7 cm Ø). Es lassen sich zwei diastereomere Bisadditionsprodukte isolieren; 19 mg *Diastereomer 1* als farbloser Feststoff und 37 mg *Diastereomer 2* als viskoses farbloses Öl, dies entspricht einer Gesamtausbeute von 56 mg (23 % d. Th.) Bisaddukt **48**.

Spektroskopische Daten

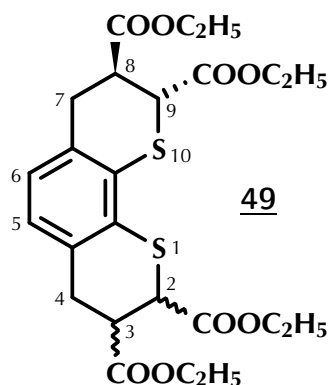
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 1*)

δ = 7.17 (s, 2 H, 7-H, 8-H); 5.25/5.23 (s, je 2 H, 5-H, 10-H, 15-H, 18-H); 3.39/2.91–2.70 (m, 4 H, 16-H, 17-H); 3.26 (d, 2 H, 5a-H, 9a-H); 2.91–2.70 (m, 8 H, α -CH₂); 2.23 (m, 2 H, 15a-H, 17a-H); 1.63–1.31 (m, 32 H, β - ϵ -CH₂); 0.92 (m, 12 H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *Diastereomer 2*)

δ = 7.17 (s, 2 H, 7-H, 8-H); 5.25/5.21 (s, je 2 H, 5-H, 10-H, 15-H, 18-H); 3.32/3.01 (dd, je 2 H, 16-H, 17-H); 3.24 (d, 2 H, 5a-H, 9a-H); 2.89–2.69 (m, 8 H, α -CH₂); 2.26 (m, 2 H, 15a-H, 17a-H); 1.61–1.31 (m, 32 H, β - ϵ -CH₂); 0.90 (m, 12 H, CH₃).

⁷siehe Fußnote 2 auf Seite 146

4.4.2.4 Synthese von Diels-Alder-Addukten von
1*H*,4*H*-Benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiet 114.4.2.4.1 3,4,8,9-Tetrahydro-2*H*,7*H*-benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetraethylester 49

Bedingungen für die Blitz-Vakuum-Pyrolyse:

Quarzrohr:	100 cm × 3 cm Ø
Temperatur:	750 °C
Edukttemperatur:	60–70 °C
Druck:	$3,0 \times 10^{-5}$ mbar
Pyrolysedauer:	2 Tage

Die Reaktion wird im Stil einer Abfangreaktion durchgeführt, d. h. es wird eine Blitz-Vakuum-Pyrolyse mit 250 mg (1,24 mmol) 2,3-Dimercapto-1,4-phenylendimethanol 9, wie unter **2.1.3** (S. 17) beschrieben, durchgeführt, bei der in der Produktkühlfalle ein Film von ca. 300 mg Fumarsäurediethylester aufgebracht wird. Nach Beendigung der Pyrolysereaktion wird das Bisthiet/Fumarsäurediethylester-Gemisch mit trockenem Toluol in einen Kolben gespült und zur Vervollständigung der Reaktion noch 3,5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Toluols wird das Rohprodukt auf Kieselgel chromatographiert (PE/EE 5 : 1 → 4 : 1). Es läßt sich 1 mg des Bisaddukts 49 isolieren.

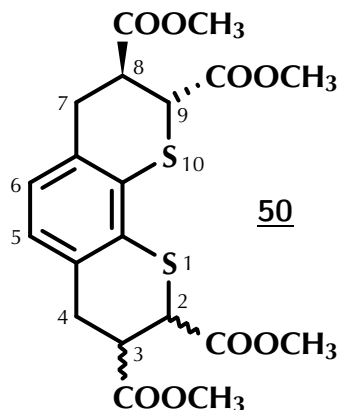
Spektroskopische Daten

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 2 Diastereomere)

δ = 6.89/6.89 (s, je 2 H, 5-H, 6-H); 4.34/4.32 (d, je 2 H, 2-H, 9-H, ³J = 8,3 Hz);
4.18/4.18 (m, je 8 H, OCH₂); 3.27–3.05, m, 8 H/2.92–2.78, m, 4 H (3-H, 4-H,
7-H, 8-H); 1.26/1.26 (m, je 12 H, CH₃).

FD-MS

m/z = 510 (100 %, M⁺•).

4.4.2.4.2 3,4,8,9-Tetrahydro-2*H*,7*H*-benzo[2,1-*b*:3,4-*b'*]bisthiopyran-2,3,8,9-tetracarbonsäuretetramethylester **50** [63]

77 mg (0,46 mmol) Benzobisthiet **11** (Rohprodukt!) und 107 mg (0,74 mmol) Fumarsäuredimethylester werden in 30 ml wasserfreiem Toluol gelöst und unter Rühren 4,5 h zum Rückfluß erhitzt, dann destilliert man das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE/EE 7 : 2, Kieselgel, 8 cm × 7 cm Ø). Man erhält 24 mg (14 % d. Th.) als farbloses viskoses Öl.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆, 2 Diastereomere)

δ = 7.01/7.01 (s, je 2 H, 5-H, 6-H); 4.40/4.40 (m, je 2 H, 2-H, 9-H); 3.73/3.73/3.69/3.69 (s, je 6 H, OCH₃); 3.21–3.12, m, 8 H/2.93–2.85, m, 4 H (3-H, 4-H, 7-H, 8-H).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 2 Diastereomere)

δ = 6.89/6.89 (s, je 2 H, 5-H, 6-H); 4.37/4.35 (d, je 2 H, 2-H, 9-H); 3.75/3.74/3.72/3.72 (s, je 6 H, OCH₃); 3.35–3.06, m, 8 H/2.93–2.80, m, 4 H (3-H, 4-H, 7-H, 8-H).

¹³C-NMR (100 MHz, Aceton-d₆, 2 Diastereomere)

δ = 173.3/171.4 (4 C_q, C=O); 134.7/134.5 (4 C_{q,ar}, C-4a, C-6a, C-10a, C-10b); 129.8/127.0 (2 CH_{ar}, C-5, C-6); 53.1/52.6 (4 C, OCH₃); 45.1/43.0 (4 C, C-2, C-3, C-8, C-9); 32.9 (2 C, C-4, C-7).

FD-MS

m/z = 454 (100 %, M⁺•).

Literaturverzeichnis

Die Literaturangaben sind alphabetisch nach den Namen der Autoren sortiert. Bei mehreren Autoren wird nach dem ersten Autor sortiert.

- [1] **R. ADAMS UND A. FERRETTI.** *Thioethers from Halogen Compounds and Cuprous Mercaptides. II.* J. Am. Chem. Soc. **81**, 4927–4931 (1959).
- [2] **R. ADAMS UND A. FERRETTI.** *Thioethers. III. Preparation of Aromatic Di- and Tri-mercapto Compounds by Dealkylation of Alkyl Aryl Thioethers.* J. Am. Chem. Soc. **81**, 4939–4940 (1959).
- [3] **R. ADAMS, W. REIFSCHNEIDER UND A. FERRETTI.** *1,2-Bis(*n*-butylthio)-benzene.* Org. Synth., Coll. Vol. **V**, 107–110 (1973).
- [4] **T. ASANO UND W. J. LE NOBLE.** *Activation and Reaction Volumes in Solution.* Chem. Rev. **78**, 407–489 (1978).
- [5] **AUTORENKOLLEKTIV.** *Organikum.* VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 17. Auflage, 1988.
- [6] **H. BABAD UND A. G. ZEILER.** *The Chemistry of Phosgene.* Chem. Rev. **73**, 75–91 (1973).
- [7] **M. BALLAUFF.** *Kettensteife Polymere – Struktur, Phasenverhalten und Eigenschaften.* Angew. Chem. **101**, 261–276 (1989).
- [8] **H. BOCK UND P. RITTMAYER.** *Gasphasen-Reaktionen 67: Zur Darstellung von Benzodithietderivaten durch Thermolyse 1,2-dithiosubstituierter Benzole.* Phosphorus Sulfur Relat. Elem. **35**, 291–307 (1988).
- [9] **D. L. BOGER UND S. M. WEINREB.** *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Band 47 von *Organic Chemistry*. Academic Press, New York, 1987.
- [10] **M. P. CAVA, A. A. DEANA UND K. MUTH.** *Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. XI. Benzo[1,2:4,5]dicyclobutene.* J. Am. Chem. Soc. **82**, 2524–2525 (1960).

- [11] M. P. CAVA UND R. L. SHIRLEY. *Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. X. Naphtho[b]cyclobutene*. J. Am. Chem. Soc. **82**, 654–656 (1960).
- [12] M. P. CAVA, R. L. SHIRLEY UND B. W. ERICKSON. *Condensed Cyclobutane Aromatic Compounds. XVII. Naphtho[a]cyclobutene*. J. Org. Chem. **27**, 755–757 (1962).
- [13] M. J. S. DEWAR. *Aromatizität und pericyclische Reaktionen*. Angew. Chem. **83**, 859–875 (1971).
- [14] M. J. S. DEWAR UND W. THIEL. *Ground States of Molecules. 39. MNDO Results for Molecules Containing Hydrogen, Carbon, Nitrogen, and Oxygen*. J. Am. Chem. Soc. **99**, 4907–4917 (1977).
- [15] O. DIELS UND K. ALDER. *Synthesen in der hydroaromatischen Reihe; I. Mitteilung: Anlagerungen von „Di-en“-kohlenwasserstoffen*. Justus Liebigs Ann. Chem. **460**, 98–122 (1928).
- [16] D. C. DITTMER, P. L.-F. CHANG, F. A. DAVIS, M. IWANAMI, I. K. STAMOS UND K. TAKAHASHI. *Derivatives of Thiacyclobutene (Thiete). VI. Synthesis and Properties of Some Thietes*. J. Org. Chem. **37**, 1111–1115 (1972).
- [17] D. C. DITTMER UND F. A. DAVIS. *Evidence for a Thiete (Thiacyclobutene)*. J. Am. Chem. Soc. **87**, 2064–2065 (1965).
- [18] D. C. DITTMER, K. TAKAHASHI UND F. A. DAVIS. *Thiete (Thiacyclobutene)*. Tetrahedron Lett. **1967**, 4061–4063.
- [19] R. C. DOUGHERTY. *The Relationship between Mass Spectrometric, Thermolytic and Photolytic Reactivity*. Top. Curr. Chem. **45**, 93–138 (1974).
- [20] H. ECKERT UND B. FORSTER. *Triphosgen, ein kristalliner Phosgen-Ersatz*. Angew. Chem. **99**, 922–923 (1987).
- [21] H.-L. ECKES. *Nukleophile Additionen und Cycloadditionen an Benzothiet — Wege zu neuen Heterocyclen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1990.
- [22] J. FALBE UND M. REGITZ (Herausgeber). *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York, 9., erweiterte und neubearbeitete Auflage, 1995.
- [23] F. FEHÉR, F. MALCHAREK UND K. GLINKA. *Beiträge zur Chemie des Schwefels, 103. Synthese der Bis-(chlormercapto)-benzole*. Z. Naturforsch., B.: **26 b**, 67–68 (1971).

- [24] **J. FEUER, W. C. HERNDON UND L. H. HALL.** *A Perturbational MO Method applied to Diels-Alder Reactions with unsymmetrical Dienes and Dienophiles.* Tetrahedron **24**, 2575–2582 (1968).
- [25] **L. FIELD UND P. R. ENGELHARDT.** *Organic Disulfides and Related Substances. XXX. Preparations and Reactions of Mercaptoterephthalic Acids and Derivatives.* J. Org. Chem. **35**, 3647–3655 (1970).
- [26] **I. FLEMING.** *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen.* VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage, 1979. (korrigierter Nachdruck 1988).
- [27] **P. FRESENIUS UND K. GÖRLITZER.** *Organisch-chemische Nomenklatur.* Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 3. Auflage, 1991.
- [28] **T. FREUND.** *Leiterpolymere mit Heteroacenperimeter.* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1994.
- [29] **T. FREUND, K. MÜLLEN UND U. SCHERF.** *Soluble, High Molecular Weight Ladder Polymers Possessing a Poly(phenylene sulfide) Backbone.* Macromolecules **28**, 547–551 (1995).
- [30] **K. FUKUI.** *Theory of Orientation and Stereoselection.* Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1–85 (1970).
- [31] **K. FUKUI.** *Recognition of Stereochemical Paths by Orbital Interaction.* Acc. Chem. Res. **4**, 57–64 (1971).
- [32] **K. FUKUI.** *Grenzorbitale — ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen (Nobel-Vortrag).* Angew. Chem. **94**, 852–861 (1982).
- [33] **R. GEYER UND H. STEINMETZER.** *Neue Fluoreszenz-Redox-Indikatoren.* Wiss. Z. Tech. Hochsch. „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg **2**, 423–430 (1959/60).
- [34] **D. M. GOLDEN, G. N. SPOKES UND S. W. BENSON.** *Pyrolyse bei sehr kleinem Druck (VLPP); eine vielseitige kinetische Methode.* Angew. Chem. **85**, 602–614 (1973).
- [35] **R. GOTTSCHLICH.** *Ersatz für Phosgen bei organischen Synthesen.* Kontakte **1981 (1)**, 14–18.
- [36] **M. HESSE, H. MEIER UND B. ZEEH.** *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.* Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York, 3., überarbeitete Auflage, 1987.
- [37] **G. HÖFLE, W. STEGLICH UND H. VORBRÜGGEN.** *4-Dialkylaminopyridine als hochwirksame Acylierungskatalysatoren.* Angew. Chem. **90**, 602–615 (1978).

- [38] **R. HOFFMANN UND R. B. WOODWARD.** *Das Konzept von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie.* Chem. unserer Zeit **6**, 167–174 (1972).
- [39] **K. N. HOUK.** *Generalized Frontier Orbitals of Alkenes and Dienes. Regioselectivity in Diels-Alder Reactions.* J. Am. Chem. Soc. **95**, 4 092–4 094 (1973).
- [40] **C. KALLINGER, M. HILMER, A. HAUGENEDER, M. PERNER, W. SPIRKL, U. LEMMER, J. FELDMANN, U. SCHERF, K. MÜLLEN, A. GOMBERT UND V. WITTWER.** *A Flexible Conjugated Polymer Laser.* Adv. Mater. **10**, 920–923 (1998).
- [41] **K. KANAKARAJAN UND H. MEIER.** *Cycloaddition Reactions of Benzothiet.* J. Org. Chem. **48**, 881–883 (1983).
- [42] **M. KARPFF.** *Organische Synthese bei hohen Temperaturen: Gasphasen-Strömungsthermolyse.* Angew. Chem. **98**, 413–429 (1986).
- [43] **A. R. KATRITZKY, X. LAN UND J. N. LAM.** *o-(α -Benzotriazolyl-alkyl)phenols: Versatile Intermediates for the Synthesis of Substituted Phenols.* Chem. Ber. **124**, 1 809–1 817 (1991).
- [44] **F.-G. KLÄRNER.** *Chemie unter Hochdruck. Die Steuerung organisch-chemischer Reaktionen mit hohem Druck.* Chem. unserer Zeit **23**, 53–63 (1989).
- [45] **H.-J. KURTH, U. KRAATZ UND F. KORTE.** *Zur Synthese von 1,3-Dimercaptobenzolen aus Resorcinen über die Newman-Kwart-Reaktion.* Chem. Ber. **106**, 2 419–2 426 (1973).
- [46] **H. KWART UND E. R. EVANS.** *The Vapor Phase Rearrangement of Thioncarbonates and Thioncarbammates.* J. Org. Chem. **31**, 410–412 (1966).
- [47] **W. J. LE NOBLE.** *Der Einfluß des Drucks auf organische Reaktionen in Lösung.* Chem. unserer Zeit **17**, 152–162 (1983).
- [48] **M. LÖFFLER UND A.-D. SCHLÜTER.** *Strukturperfekte Leiterpolymere: Gestalt und Umwandlung.* GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium **36**, 1 101–1 107 (1992).
- [49] **M. LÖFFLER, A.-D. SCHLÜTER, K. GESSLER, W. SAENGER, J.-M. TOUSSAINT UND J.-L. BRÉDAS.** *Synthese eines vollständig ungesättigten „molekularen Brettes“.* Angew. Chem. **106**, 2 281–2 284 (1994).
- [50] **Y. MAO UND V. BOEKELHEIDE.** *Benzocyclobutene-o-xyllylene valence tautomerization: Oxygen and sulfur analogs.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77**, 1 732–1 735 (1980).
- [51] **A. MAYER.** *Arenokondensierte Thiete und ihre Anwendung in der organischen Synthese.* Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1995.

- [52] A. MAYER UND H. MEIER. *1H-Naphtho[2,1-b]thiete and 2H-Naphtho[2,3-b]thiete — Synthesis and Reactivity*. Tetrahedron Lett. **35**, 2 161–2 164 (1994).
- [53] A. MAYER UND H. MEIER. *1,4-Epoxyarenes for the Generation of Molecular Ribbons*. J. prakt. Chem. **339**, 679–681 (1997).
- [54] A. MAYER, N. RUMPF UND H. MEIER. *Naphthothiete und ihre Anwendung in der Heterocyclen-Synthese*. Liebigs Ann. **1995**, 2 221–2 226.
- [55] H. MEIER. *Benzothiete a Versatile Reagent in Heterocyclic Syntheses*. J. prakt. Chem. **338**, 383–385 (1996).
- [56] H. MEIER, H.-L. ECKES, H.-P. NIEDERMANN UND H. KOLSHORN. *Eine nicht-stereospezifische Diels-Alder-Reaktion*. Angew. Chem. **99**, 1 040–1 042 (1987).
- [57] H. MEIER UND N. HANOLD. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Band E 11,2 (Organische Schwefel-Verbindungen), Kapitel: *II. Vierring-Systeme mit mindestens einem S-Atom im Ring*, 1 531–1 621. Georg Thieme Verlag, Stuttgart · New York, 1985.
- [58] H. MEIER UND A. MAYER. *2H,5H-Benzo[1,2-b:4,5-b']bisthiet — ein hochreaktives Bisdien-System*. Angew. Chem. **106**, 493–495 (1994).
- [59] H. MEIER UND A. MAYER. *Synthetic Equivalents for Benzo- and Naphthothietes*. Synthesis **1996**, 327–329.
- [60] H. MEIER, A. MAYER UND D. GRÖSCHL. *Benzothietes — Versatile Synthones for the Preparation of Heterocycles*. Sulfur Reports **16**, 23–56 (1994).
- [61] H. MEIER UND B. ROSE. *Synthesis and Stereochemistry of Diepoxynaphthacenes and Tetraepoxyheptacenes*. Liebigs Ann./Recueil **1997**, 663–669.
- [62] H. MEIER, B. ROSE UND D. SCHOLLMAYER. *Band-Shaped Structures by Repetitive Cycloaddition Reactions of Benzo[1,2-b:4,5-b']bisthiete*. Liebigs Ann./Recueil **1997**, 1 173–1 177.
- [63] H. MEIER UND N. RUMPF. *Angular Benzobisthietes*. Tetrahedron Lett. **39**, 9 639–9 642 (1998).
- [64] H. MEIER, M. SCHMIDT UND H.-L. ECKES. *Cycloaddition von Benzothiet an 4-substituierte Styrole*. Chem. Ber. **122**, 1 545–1 550 (1989).
- [65] MERCK/SCHUCHARDT. *Liquid Phosgene Substitute — Trichloromethyl chloroformate (Diphosgene)*. Produktinformation der Fa. E. Merck, Darmstadt. MS Info 86-9.
- [66] W. D. NEUDORFF. *Arbeiten zu Synthese und Eigenschaften gürtelförmiger Fluoranthene*. Dissertation, Freie Universität, Berlin, 2002.

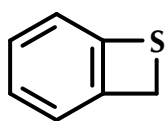
- [67] M. S. NEWMAN UND H. A. KARNES. *The Conversion of Phenols to Thiophenols via Dialkylthiocarbamates*. J. Org. Chem. **31**, 3 980–3 984 (1966).
- [68] K. OKUMA, K. SHIKI UND K. SHIOJI. *Reaction of Thiopivalophenones with Benzyne. Formation of 2H-Benzo[b]thietes*. Chem. Lett. **1998**, 79–80.
- [69] K. OKUMA, K. SHIKI, S. SONODA, Y. KOGA, K. SHIOJI, T. KITAMURA, Y. FUJIWARA UND Y. YOKOMORI. *Reaction of Electronically Stabilized Thiones with Benzyne. The Isolation of Thiobenzophenone–Benzyne and Thiopivalophenone–Benzyne Adducts*. Bull. Chem. Soc. Jpn. **73**, 155–161 (2000).
- [70] K. OKUMA, S. SONODA, Y. KOGA UND K. SHIOJI. *Reaction of sterically congested thiones with benzyne. The first isolation of a thioaldehyde–benzyne adduct*. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1999**, 2 997–3 000.
- [71] K. OKUMA, T. YAMAMOTO, T. SHIROKAWA, T. KITAMURA UND Y. FUJIWARA. *The First Isolation of Benzyne–Thiobenzophenone Adducts*. Tetrahedron Lett. **37**, 8 883–8 886 (1996).
- [72] W. OPPOLZER. *Intramolecular Cycloaddition Reactions of ortho-Quinodimethanes in Organic Synthesis*. Synthesis **1978**, 793–802.
- [73] R. PACKE, V. ENKELMANN UND A.-D. SCHLÜTER. *Synthesis of an angularly annulated DIELS-ALDER ladder polymer*. Makromol. Chem. **193**, 2 829–2 842 (1992).
- [74] L. A. PAQUETTE. *Fused Aromatic Derivatives of Thiete and Thiete Sulfone*. J. Org. Chem. **30**, 629–633 (1965).
- [75] E. PRETSCH, J. SEIBL, W. SIMON UND T. CLERC. *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*. Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 2., überarbeitete und ergänzte Auflage, 1981.
- [76] M. S. RAASCH. *Syntheses with Halogen Derivatives of Thiophene and Benzothiophene*. J. Org. Chem. **45**, 2 151–2 155 (1980).
- [77] B. ROSE. *Synthese neuer Diene und Dienophile zum Aufbau von Bandstrukturen*. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1996.
- [78] N. RUMPF. *Thiete mit anellierten aromatischen Ringen*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1995.
- [79] N. RUMPF, D. GRÖSCHL, H. MEIER, D. C. ONICIU UND A. R. KATRITZKY. *An Alternative Route to 2H-Naphtho[1,2-b]thiete and its Cycloaddition Products*. J. Heterocyclic Chem. **35**, 1 505–1 508 (1998).

- [80] J. SAUER UND R. SUSTMANN. *Mechanistische Aspekte der Diels-Alder-Reaktion: Ein kritischer Rückblick*. Angew. Chem. **92**, 773–801 (1980).
- [81] U. SCHERF UND K. MÜLLEN. *Design and Synthesis of Extended π -Systems: Monomers, Oligomers, Polymers*. Synthesis **1992**, 23–38.
- [82] A.-D. SCHLÜTER. *Aufbruch in die zweite Dimension*. Nachr. Chem. Tech. Lab. **38**, 8–13 (1990).
- [83] A.-D. SCHLÜTER. *Ladder Polymers: The New Generation*. Adv. Mater. **3**, 282–291 (1991).
- [84] A.-D. SCHLÜTER, M. LÖFFLER UND V. ENKELMANN. *Synthesis of a fully unsaturated all-carbon ladder polymer*. Nature **368**, 831–834 (1994).
- [85] M. SCHMIDT, H. MEIER, H.-P. NIEDERMANN UND R. MENGEL. *4H-3,1-Benzoxathiine aus Benzothiet und Carbonylverbindungen*. Chem. Ber. **123**, 1143–1148 (1990).
- [86] A. SCHÖNBERG UND L. V. VARGHA. *Über die (thermische) Umlagerung von Thion-kohlensäure-ester in Thiol-kohlensäure-ester. (16. Mitteil. über organische Schwefelverbindungen.)*. Chem. Ber. **63**, 178–180 (1930).
- [87] R. SCHULZ UND A. SCHWEIG. *Elucidation of thermal reactions by variable temperature photoelectron spectroscopy. A new synthesis of benzothiete and first direct evidence for transient benzothiete ketene*. Tetrahedron Lett. **21**, 343–346 (1980).
- [88] R. SCHWESINGER. *Starke ungeladene Stickstoffbasen*. Nachr. Chem. Tech. Lab. **38**, 1214–1226 (1990).
- [89] G. SEYBOLD. *Die Blitzthermolyse organischer Verbindungen*. Angew. Chem. **89**, 377–385 (1977).
- [90] G. SEYBOLD UND U. JERSAK. *Blitzthermolyse organischer Verbindungen, 5. Eine Apparatur zur Blitzthermolyse*. Chem. Ber. **110**, 1239–1245 (1977).
- [91] A. J. SICREE, F. E. ARNOLD UND R. L. VAN DEUSEN. *New Imidazoquinoline Ladder Polymers*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **12**, 265–272 (1974).
- [92] H. A. STAAB. *Synthesen mit heterocyclischen Amidinen (Azoliden)*. Angew. Chem. **74**, 407–423 (1962).
- [93] R. SUSTMANN. *A Simple Model For Substituent Effects In Cycloaddition Reactions. II. The Diels-Alder Reaction*. Tetrahedron Lett. **1971**, 2721–2724.
- [94] R. SUSTMANN. *Orbital Energy Control of Cycloaddition Reactivity*. Pure Appl. Chem. **40**, 569–593 (1974).

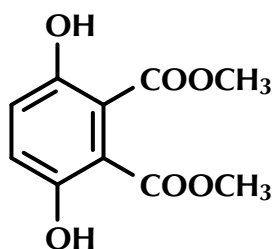
- [95] **S. TASCH, A. NIKO, G. LEISING UND U. SCHERF.** *Highly efficient electroluminescence of new wide band gap ladder-type poly(para-phenylenes).* Appl. Phys. Lett. **68**, 1 090–1 092 (1996).
- [96] **W. J. M. VAN TILBORG UND R. PLOMP.** *Flash vapour-phase pyrolysis of thiophene 1,1-dioxides.* Rec. J. Roy. Netherlands Chem. Soc. **96**, 282–287 (1977).
- [97] **W. J. M. VAN TILBORG UND R. PLOMP.** *Synthesis of Benzothiet from Benzo[b]thiophen 1,1-dioxide.* J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 130–131.
- [98] **E. VOIGT UND H. MEIER.** *Synthese des 2H-1-Thiacyclobutabenzol-Systems.* Angew. Chem. **88**, 94–95 (1976).
- [99] **E. VOIGT UND H. MEIER.** *Zur Photochemie heteroanaloger 3-Diazo-2-oxoindane.* Chem. Ber. **110**, 2 242–2 248 (1977).
- [100] **B. VOLLMERT.** *Grundriß der Makromolekularen Chemie*, Band II. E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe, 1988.
- [101] **S. WEGENER UND K. MÜLLEN.** *New Ladder Polymers via Repetitive DIELS-ALDER Reaction under High Pressure.* Macromolecules **26**, 3 037–3 040 (1993).
- [102] **F. L. WEITL, K. N. RAYMOND UND P. W. DURBIN.** *Synthetic Enterobactin Analogues. Carboxamide-2,3-dihydroxyterephthalate Conjugates of Spermine and Spermidine.* J. Med. Chem. **24**, 203–206 (1981).
- [103] **R. B. WOODWARD UND R. HOFFMANN.** *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie.* Angew. Chem. **81**, 797–869 (1969).
- [104] **L. YU, M. CHEN UND L. R. DALTON.** *Ladder Polymers: Recent Developments in Syntheses, Characterization, and Potential Applications as Electronic and Optical Materials.* Chem. Mater. **2**, 649–659 (1990).
- [105] **M. ZANDER.** *Polycyclische Aromaten.* B. G. Teubner, Stuttgart, 1. Auflage, 1995.

Übersicht der Strukturformeln

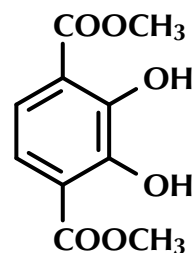
Die *kursiven* bzw. **fetten** Zahlen bei den Formeln verweisen auf die Anfangsseiten der jeweiligen Abschnitte im „*Syntheseteil*“ bzw. im „**Experimentaltteil**“.



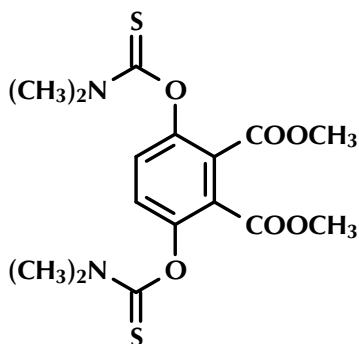
1 84, 152



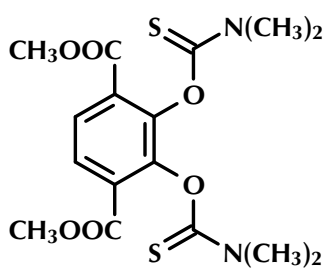
2 36, 113



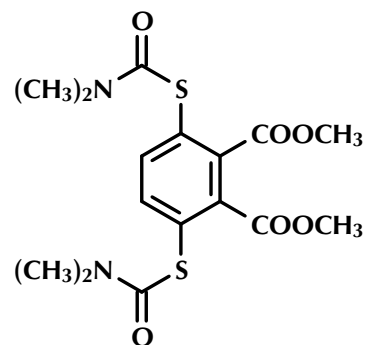
3 36, 115



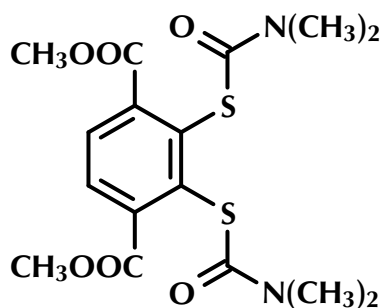
4 36, 116



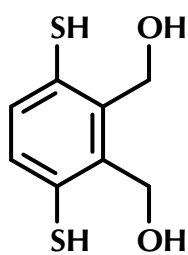
5 36, 118



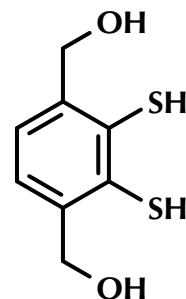
6 36, 119



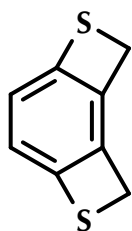
7 36, 120



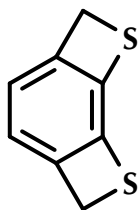
8 36, 122



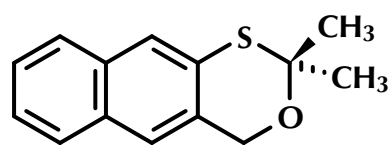
9 36, 123



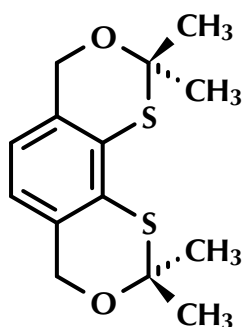
10 36, 124



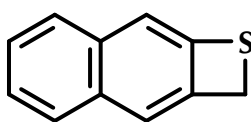
11 36, 126, 129



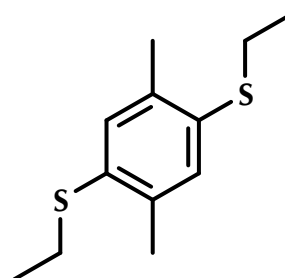
12 54, 127



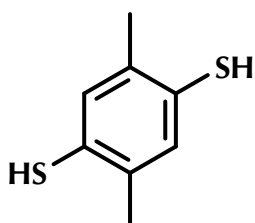
13 54, 128



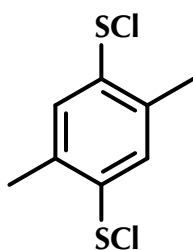
14 54, 129



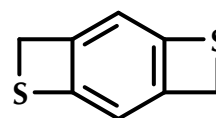
15 57, 130



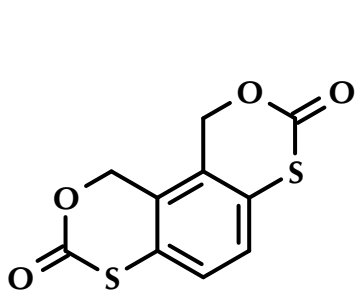
16 57, 132



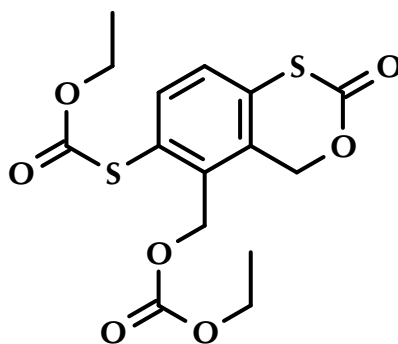
17 57, 133



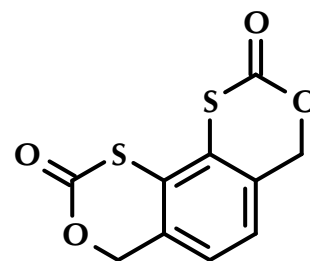
18 57, 133, 154



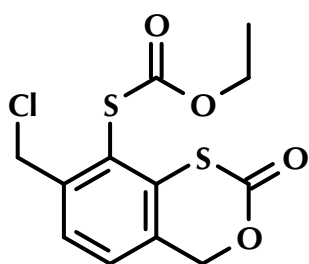
19 62, 135



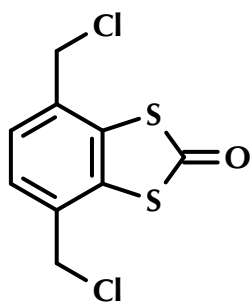
20 62, 135



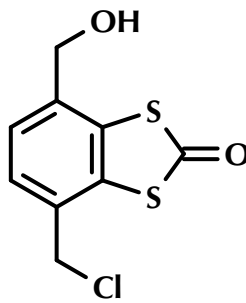
21 62, 137



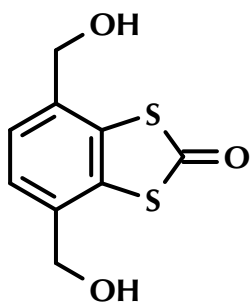
22 62, 137



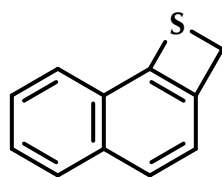
23 62, 137



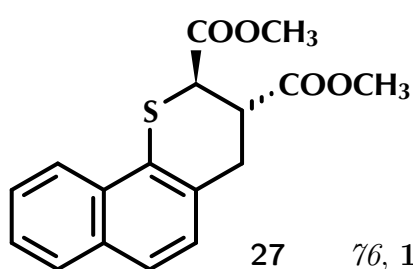
24 62, 137



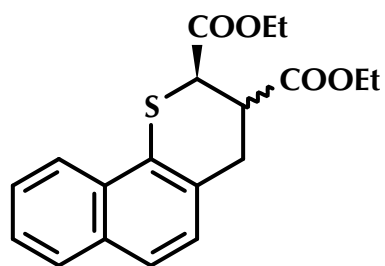
25 62, 137



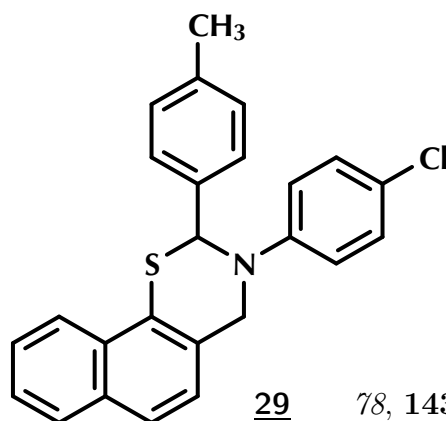
26 53, 141



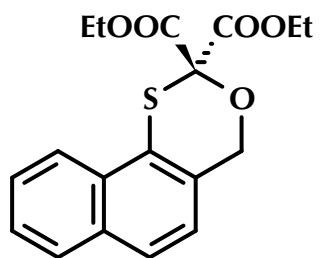
27 76, 141



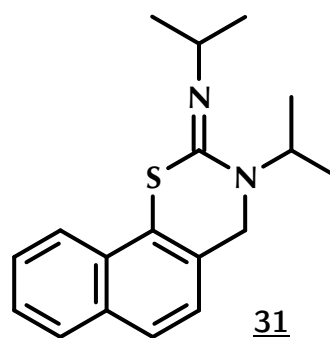
28 76, 142



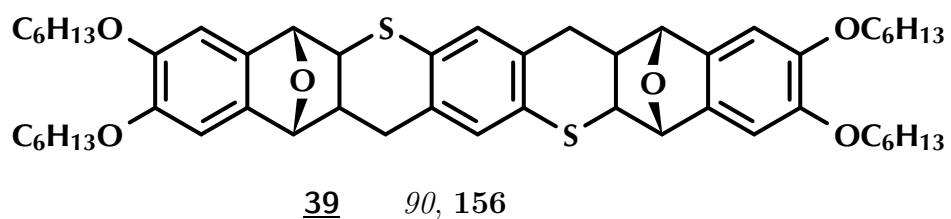
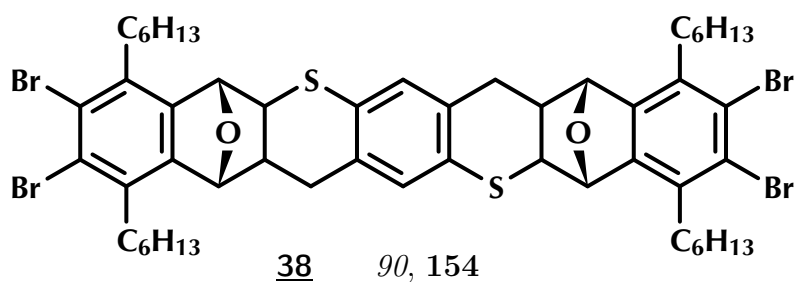
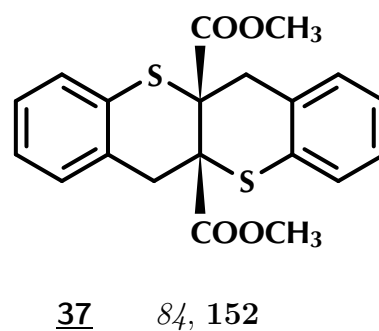
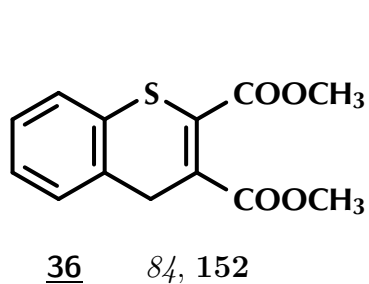
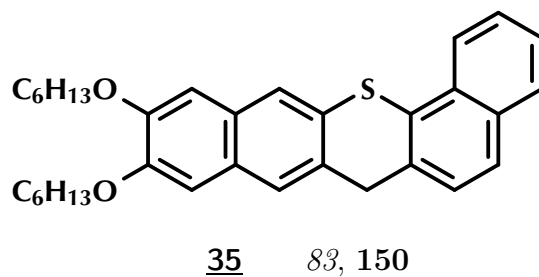
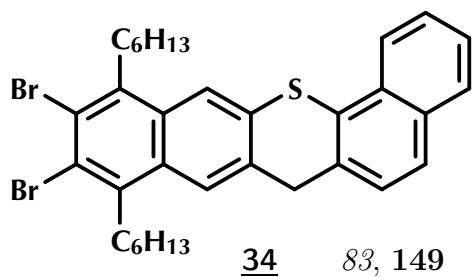
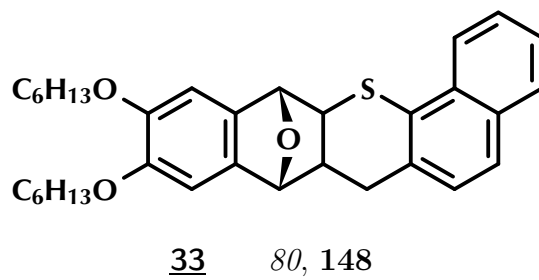
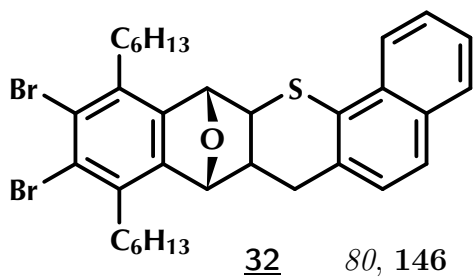
29 78, 143

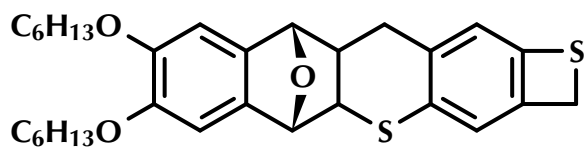


30 78, 144

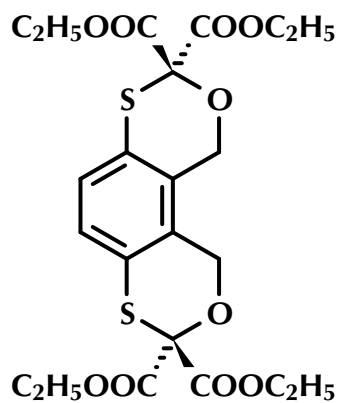


31 78, 145

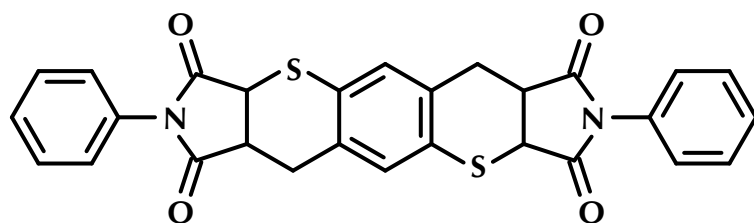




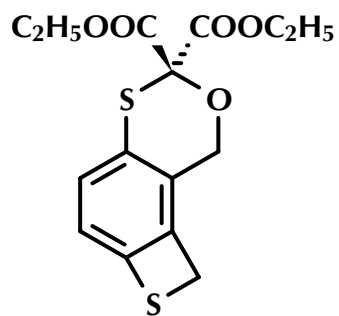
40 90, 156



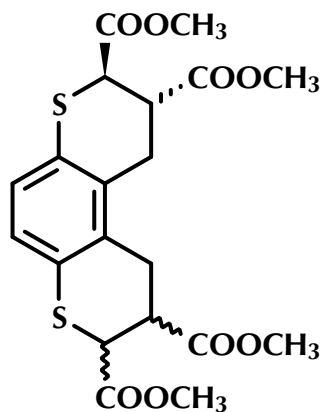
42 94, 159



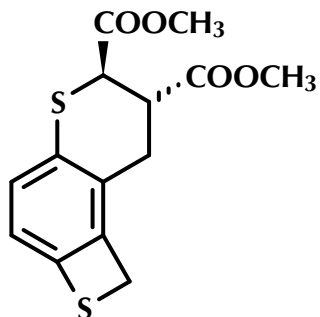
41 90, 158



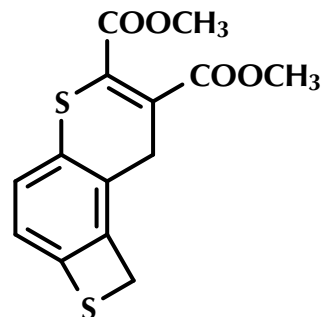
43 94, 159



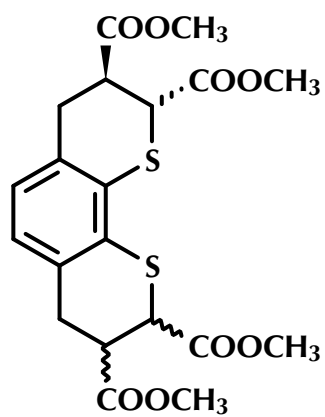
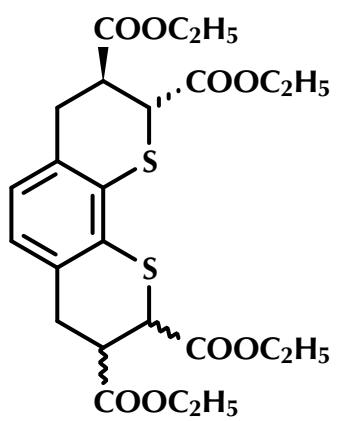
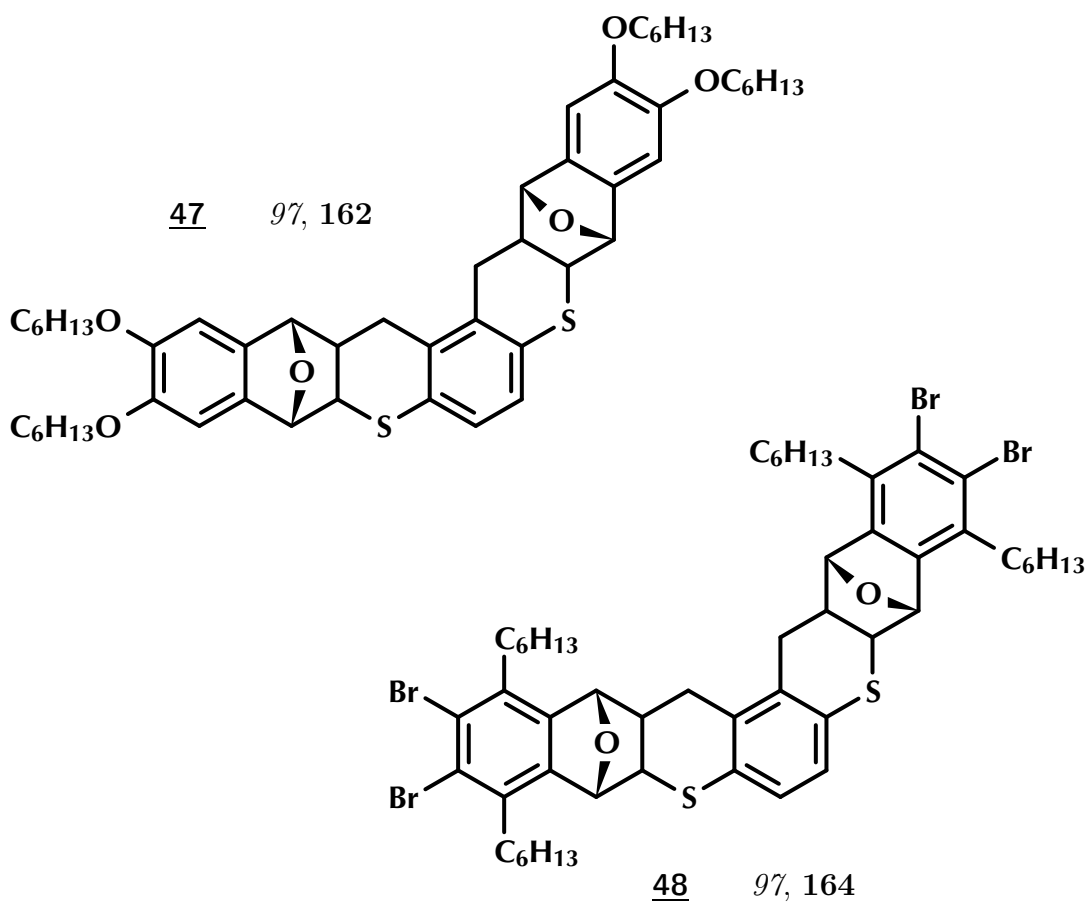
44 94, 160



45 94, 160



46 94, 161



Danke !

Bernd und ganz besonders **Axel** und **Michael** möchte ich danken für ihre vielfältige Unterstützung beim experimentellen Teil dieser Arbeit durch Diskussionen und Anregungen, sowie die Messung von NMR-Spektren.

Manfred und **Matthias** danke ich für die schöne gemeinsame Zeit im Labor und das angenehme Arbeitsklima, aber auch für die gute Zusammenarbeit in Form von Diskussionen, Anregungen und Ermutigungen und den vielen kleinen alltäglichen Hilfestellungen im Laboralltag.

Heinz möchte ich für die NMR-Spezialexperimente und die nützlichen Diskussionen danken.

Alexander danke ich für die Bedienung der Hochdruckapparatur.

Dieter verdanke ich die schönen Schakal-Plots.

Soungkyoo, **Ralf**, **Christof** und all den anderen noch nicht erwähnten „nützlichen Geistern“ der Meßabteilung bin ich für das ein oder andere Spektrum, auch noch nach „Feierabend“, dankbar.

Bei der „**Meßabteilung**“ (Marina, Norbert . . .) und dem **Mikroanalytischen Labor** der Universität Mainz bedanke ich mich für die vielen gemessenen Spektren bzw. Elementaranalysen.

Last but not least bedanke ich mich bei **Peter** für den „moralischen Support“ während des Schreibens.

Allen anderen, nicht namentlich genannten Kolleginnen und Kollegen, danke ich für das gute Arbeitsklima, die gute Kooperation und das überwiegend angenehme und sympathische Miteinander in unserem Arbeitskreis, welches nicht unwesentlich dazu beigetragen hat, die Höhen und Tiefen einer Promotion erträglicher zu gestalten.

