

- [7] L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4428.  
 [8] Tiefbraune Kristalle von **2** wurden direkt im NMR-Röhrchen durch langsames Verdampfen von  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gezogen. Zuvor wurde das Vorliegen von **2**  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. **2** kristallisiert bei  $20^\circ\text{C}$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 14.151(4)$ ,  $b = 8.600(3)$ ,  $c = 15.727(4)$  Å,  $\beta = 95.19(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Verfeinerung unter Berücksichtigung von 3228 Reflexen mit  $I > 4\sigma(I)$  und 241 Parametern,  $R = 0.058$ . Da im Mittelpunkt des Makrocyclus ein Symmetriezentrum liegt, sind die 21-C- und 2-N-Atome fehlgeordnet und in der Röntgenstruktur nicht unterscheidbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.  
 [9] D. R. Cullen, E. F. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.  
 [10] P. W. Jolly in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 37.  
 [11] E. Vogel, M. Köcher, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 257.  
 [12] a) B. Franck, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 343; b) K.-H. Schumacher, B. Franck, *ibid.* **1989**, *101*, 1292 bzw. **1989**, *28*, 1243.  
 [13] A. R. Battersby, M. G. Baker, H. A. Broadbent, J. R. Fookes, F. J. Leeper, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 2027.  
 [14] A. R. Battersby, F. J. Leeper, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1261.

erkennen lässt<sup>[3]</sup>. In der Tat führt die Oxidation von Alkalimetalldithiolaten **A**, obgleich Thioanaloga von Leukoindigo, keinesfalls zu thioxo-indigoiden Verbindungen **B**. In Abhängigkeit vom Heteroatom X entstehen vielmehr valenzisomere oder oligomere cyclische Dialkenyldisulfide **C**.

Die **A** entsprechenden Dikalium-3,3'-dithiolate **3a-d** werden durch Umsetzung der 2,2'-Bihetaryle **1a-d**<sup>[4]</sup> mit Ethoxycarbonylsulfenylchlorid zu den 3,3'-Di(ethoxycarbonylthio)-Derivaten **2a-d** und deren Verseifung mit ethanolischer Kalilauge gewonnen<sup>[5]</sup> und mit Luftsauerstoff oder  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in situ oxidiert (Schema 2). Anstelle einer Bildung der dithioxo-indigoiden Verbindungen **4a-d** sind folgende Resultate zu verzeichnen:

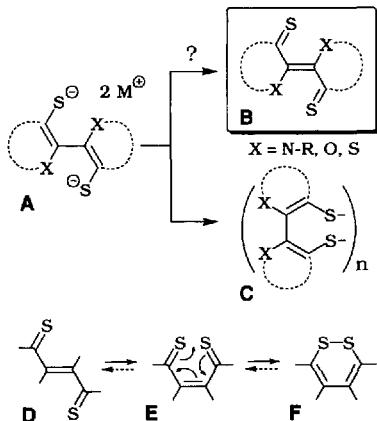
a) Für  $X = \text{S}$  bildet sich ausschließlich das Di(benzo[b]-thieno)-anellierte 1,2-Dithiin **5d**, ein Valenzisomer von *cis*-**4d**, in tiefroten Nadeln [ $\lambda_{\text{max}}(\text{MeCN}) = 465$  nm,  $\lg \varepsilon = 4.413$ ], das mit  $\text{NaBH}_4$  leicht zum Dithiolat **3d** zurück reduziert werden kann. **5d** ist außerdem aus **1d** über Bromierung zum 3,3'-Dibrom-Derivat **7**, Halogen-Lithium-Austausch mit  $n\text{BuLi}$  zu 3,3'-Dilithio-2,2'-di(benzo[b]thienyl) und dessen Umsetzung mit elementarem Schwefel zugänglich<sup>[6]</sup>. Das Produkt erweist sich als identisch mit der aus 3-Mercaptobenzo[b]thiophen und Morpholin durch Erhitzen in Toluol erhaltenen Verbindung<sup>[1b]</sup>, die jedoch dort als „Dithioxo-thioindigo“ *trans*-**4d** angesprochen wurde. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse (nicht-

## Zur fragwürdigen Existenz von thioxo-indigoiden Verbindungen\*\*

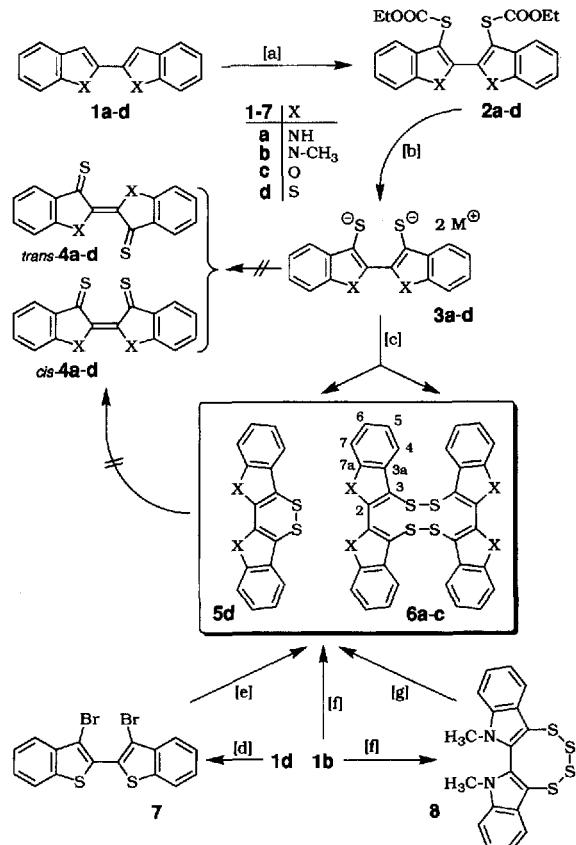
Werner Schroth\*, Ekkehard Hintzsche,  
 Michael Felicetti, Roland Spitzner, Joachim Sieler  
 und Rhett Kempe

Professor Hans Groß zum 65. Geburtstag gewidmet

Indigoide Verbindungen mit Thioxo- anstatt Oxogruppen gemäß **B** (Schema 1) sind – wahrscheinlich<sup>[1]</sup> – noch immer unbekannt, obwohl sie interessante Aussagen über Struktur-Farbe-Beziehungen ermöglichen sollten<sup>[1, 2]</sup>. Problematisch macht ihre Synthese, daß der in **B** integrierte 1,4-Dithioxo-2-buten-Strukturteil **D** über die *cis*-Form **E** mit dem (farbigen) 1,2-Dithiin-Typ **F** in valenzisomerer Beziehung steht und dieser weder in Substanz noch in Lösung eine elektrocyclische Ringöffnung zu **E**



Schema 1.



Schema 2. [a] **2a**: 2 Äquiv. CISCOOEt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HCOOH}$  (2:1), 90 min –  $10^\circ\text{C}$ , 4 h  $20^\circ\text{C}$ ; 100%, Schmp. 215 °C (Zers.); **2b**: wie vorstehend, 83%, Schmp. 139 °C; **2c**: 2 Äquiv. CISCOOEt,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , 1 h  $20^\circ\text{C}$ , 6 h Rückfluß; 60%, Schmp. 139–140 °C; **2d**: 2 Äquiv. CISCOOEt, 2 Äquiv.  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 3 h  $20^\circ\text{C}$ , 1 h Rückfluß; 87%, Schmp. 98–100 °C. [b]/[c]: 3 Äquiv. KOH/EtOH, Argon-Schutz, 1 h Rückfluß,  $20^\circ\text{C}$ , Durchleiten von Luft; 100% **5d**, **6a**, 86% **6b**, 70% **6c**. [d]: 2 Äquiv.  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 0 °C, 3 h  $20^\circ\text{C}$ ; 78% **7**, Schmp. 177–178 °C. [e]: 1.2 Äquiv.  $n\text{BuLi}/\text{Et}_2\text{O}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; 2.  $\text{S}_8$ , 3 h  $-10^\circ\text{C}$ ; 3. 10proz.  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ ; 4.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; 61% **5d**. [f]: 1 Äquiv.  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 6 h  $-60^\circ\text{C}$ ; 10% **6b**;  $-20^\circ\text{C}$ ; 16% **8**. [g]:  $\text{NaBH}_4$  (Überschuß), EtOH, Durchleiten von Luft.

[\*] Prof. Dr. W. Schroth, Dr. E. Hintzsche, Dipl.-Chem. M. Felicetti, Dr. habil. R. Spitzner

Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg D-06099 Halle

Telefax: Int. + 345/649-065

Prof. Dr. J. Sieler, Dr. R. Kempe

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

ebener Ring, C-S-S-C-Diederwinkel: 53.1°; S-S-Bindungslänge 2.062 Å), die Bildungsweise und Reaktionen sind in Lit.<sup>[17]</sup> beschrieben. Anders als nicht-anellierte 1,2-Dithiine<sup>[3a,b]</sup> zeigt **5d** keine Tendenz zur Schwefelextrusion.

b) Im Falle X = NCH<sub>3</sub>, O dominieren die relativ schwerlöslichen cyclischen Bisdisulfide **6b, c**<sup>[8,9]</sup>. Laut Röntgenstrukturanalyse (von **6b**, Abb. 1)<sup>[10]</sup> stehen sich im Kristall zwei Hetarenringe (um ca. 180° zueinander verdreht) nahezu sandwichartig gegenüber, während die beiden anderen eine nach außen gespreizte Lage einnehmen; die Ebenen der 2,2'-Bihetaryleinheiten sind beträchtlich verdrillt, in **6b** um 113.7°, in **6c** um 160.9° (C-S-S-C-Diederwinkel 89.5 bzw. 75.4°). Die <sup>1</sup>H- und

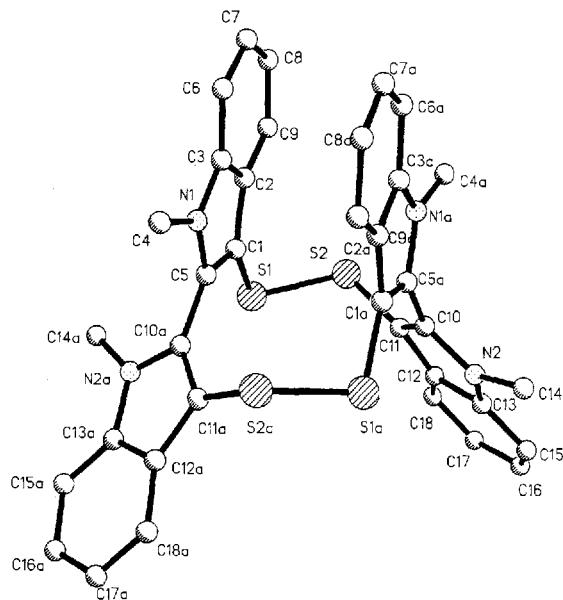


Abb. 1. Molekülstruktur des cyclischen Bisdisulfides **6b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1-S2 2.060(4), C11-S2 1.758(10), C10-C11 1.412(12); C11-S2-S1 109.21(34), C10-C11-S2 124.62(58), C10-C11-C12 108.35(68), C10-N2-C13 108.41(68), N2-C10-C11 107.10(71), C11-S2-S1-C1' 89.47(35), N1-C5-C10-N2 113.74(94), C1-C5-C10-C11 120.66(116).

<sup>13</sup>C-NMR-Spektren (Tabelle 1) kennzeichnen ein dynamisches Struktursystem. Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) von **6b, c** erscheint ein aus zweimaliger S-S-Bindungsspaltung hervorgegangenes, der Masse von **4b, c/5b, c** adäquates Fragment (*m/z* 322 bzw. 296) als Basispeak<sup>[11]</sup>. Die Umsetzung von **1b** mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -20 bis -60 °C führt zu einem Produktgemisch, aus dem sich in geringerer Ausbeute **6b** und das röntgenstrukturanalytisch gesicherte cyclische Tetrasulfid **8** isolieren lassen (Verdrillung der Indolyl-Ebenen um 67.6°, S-S-S-S-Diederwinkel 78.6°). Über die Reduktion von **8** mit NaBH<sub>4</sub> und die anschließende Sauerstoffeinwirkung gelangt man erneut zu **6b**.

c) Bei X = NH wird oxidativ ein amorphes und extrem schwerlösliches Produktgemisch gewonnen, das erst oberhalb 360 °C in einem breiten Temperaturbereich schmilzt und schwierig zu trennen ist. Das gleiche Resultat erhält man durch schrittweise Reaktion von **1a** mit Iod und Thioharnstoff, gefolgt von alkalischer Verseifung und Oxidation analog Lit.<sup>[12]</sup>. Das Massenspektrum enthält bis *m/z* 600 einen **6a** zukommenden Peak (*m/z* 588) sowie einen **4a/5a** entsprechenden Basispeak (*m/z* 294). Reduktion des Produktes mit NaBH<sub>4</sub> führt zur Ausgangsverbindung **3a** zurück. Aus den Befunden kann auf die Anwesenheit oligomerer cyclischer Disulfide, unter anderem **6a**, geschlossen werden (ausgeprägte NH-Brücken-Assoziationen laut IR-Spektrum: starke NH-Banden bei 2700 ± 50 und 3340 cm<sup>-1</sup>).

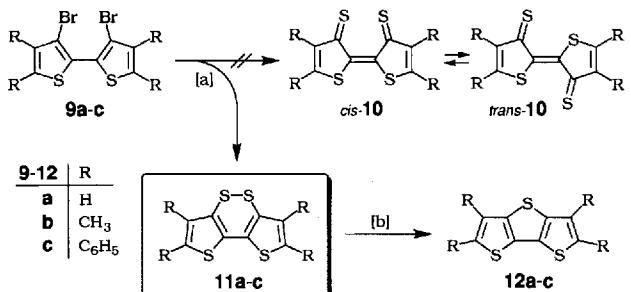
Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten einiger Verbindungen [a].

<b>5d</b> : Tiefrote Nadeln; Schmp. 215 °C (Lit. [1b]: 213–215 °C). UV (MeCN): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 227 (4.582), 244 (4.347, Sch.), 274 (4.045), 331 (4.240), 465 nm (4.413); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 7.30–7.50 (m, 4H, Aren-H), 7.75–7.86 (m, 4H, Aren-H) (Multipletts im Verhältnis 1:1, ABCD-Spektrum); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 120.9 (C-3), 122.8 (C-7), 123.4 (C-4), 125.5, 125.8 (C-5/C-6 austauschbare Signale), 134.1 (C-2), 137.0 (C-3a), 138.5 (C-7a); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 328 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 296 (50) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 164 (14) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> ].
<b>6a</b> : Gelbes Pulver, unlöslich; Schmp. > 360 °C (Zers.). MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 588 (5) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 556 (9) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 294 (100) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> ], 261 (29) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> – SH].
<b>6b</b> : Gelbe Täfelchen; Schmp. 319–320 °C (Zers.). UV (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 235.5 (4.54), 300 nm (4.27); <sup>1</sup> H-NMR ([D] <sub>6</sub> JHMPT, 500 MHz): δ = 3.45 (s, 12H, 4CH <sub>3</sub> ), 7.09–7.30 (m, 12H, aromat. H), 7.74–7.81 (m, 4H, aromat. H); <sup>13</sup> C-NMR ([D] <sub>6</sub> JHMPT, 500 MHz): δ [b] = 133.9, 132.0, 132.1 (C-2), 112.0, 106.9, 110.4 (C-3), 123.6, 123.4, 122.1/121.5, 120.6, 120.5/119.4, 118.9, 118.4 (C-4, C-5, C-6), 111.4, 111.2, 109.5 (C-7), 139.3, 137.9, 138.5 (C-7a), 128.5, 126.5, 127.9 (C-3a), 31.8, 31.5, 31.2 (CH <sub>3</sub> ); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 644 (6) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 612 (23) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 580 (19) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 2S], 548 (45) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 3S], 322 (100) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> ].
<b>6c</b> : Ziegelrote Nadeln; Schmp. 244 °C (Zers.). UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 243 (4.14), 334 (4.13), 473 nm (3.26); <sup>1</sup> H-NMR ([D] <sub>6</sub> JHMPT, 500 MHz): δ = 6.73–6.74 (m, 4H, C-4-H), 7.29–7.30 (m, 4H, C-6-H), 7.57–7.60 (m, 4H, C-5-H), 7.88–7.90 (m, 4H, C-7-H); <sup>13</sup> C-NMR ([D] <sub>6</sub> JHMPT, 500 MHz): δ [b] = 148.8, 145.6 (C-2), 115.6, 109.7 (C-3), 120.2, 120.9 (C-4), 125.0, 125.3/128.3, 127.6 (C-5, C-6), 112.7, 111.2 (C-7), 154.1, 155.1 (C-7a), 128.6, 125.2 (C-3a); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 592 (8) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 296 (100) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> ], 264 (9) [ <i>M</i> <sup>2+</sup> – S].
<b>8</b> : Blaugelbe Prismen; Schmp. 303–304.5 °C (Zers.). UV (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 235 (4.31), 295 nm (4.18); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 386 (17) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 322 (99) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 2S], 290 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 3S], 274 (61) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 3S – CH <sub>4</sub> ].
<b>11a</b> : Ziegelrote Nadeln; Schmp. 66 °C. UV (MeCN): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 260 (3.54, Sch.), 307 (3.98), 425 nm (3.22); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 6.83, 6.85, (d, 2H, Aren-H; <i>J</i> = 4.0 Hz), 7.21, 7.23 (d, 2H, Aren-H; <i>J</i> = 4.0 Hz); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 123.8, 125.1, 126.7, 134.3 (4C, Aren-C); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 228 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 196 (20) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 164 (4) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 2S], 151 (16) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ].
<b>11b</b> : Rote Blöckchen; Schmp. 202–203 °C. UV (MeCN): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 238 (4.22, Sch.), 296 (4.21), 335 (4.18), 441 nm (3.52); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 1.79 (s, 6H, 2CH <sub>3</sub> ), 1.74 (s, 6H, 2CH <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 12.8, 13.5 (2CH <sub>3</sub> ), 125.3, 130.5, 131.4, 131.8 (Aren-C); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 284 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 269 (16) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> ], 252 (40) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 251 (61) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – SH].
<b>11c</b> : Orangerote Nadeln; Schmp. 304–306 °C. UV (CHCl <sub>3</sub> ): $\lambda_{\max}$ (lg ε) = 290 (4.29), 401 nm (4.08); <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 7.08–7.37 (m, 20H, Aren-H); <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ = 127.4, 127.6, 127.9, 128.3, 128.4, 128.9, 130.1, 130.7 (8C, Phenyl), 133.2, 134.5, 136.8, 138.7 (4C, Thiophenringe); MS (70 eV): <i>m/z</i> (%): 532 (100) [ <i>M</i> <sup>+</sup> ], 500 (50) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – S], 466 (13) [ <i>M</i> <sup>+</sup> – 2SH].

[a] Von allen Verbindungen liegen korrekte Elementaranalysen vor. [b] Drei Signalsätze bei **6b** (relative Intensität: A ≈ B > C) und zwei Signalsätze bei **6c** (relative Intensität: A > B), reversible Zunahme von C (**6b**) bzw. B (**6c**) bei Temperaturerhöhung (80 °C); Zuordnung nach Attached-Proton-Test (ATP) im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum. [c] Vgl. Lit. [11b].

Auch in der 2,2'-Dithienyl-Reihe werden keine thioxo-indigoide Verbindungen des Typs *cis*- oder *trans*-**10** erhalten (Schema 3): Die sukzessive Umsetzung der 3,3'-Dibrom-2,2'-dithienyle **9a–c**<sup>[13]</sup> mit *n*BuLi und elementarem Schwefel und die nachfolgende Oxidation der gebildeten 3,3'-Dithiolat-Salze führen zu den valenzisomeren Dithieno-1,2-dithiinen **11a–c**. Die cyclische Disulfid-Struktur manifestiert sich gleichermaßen in Lösung (keine <sup>13</sup>C-NMR-Indikationen für eine C=S-Gruppe gemäß **10**) und im Kristall. Die Röntgenstrukturanalyse weist für **11a** einen C-S-S-C-Diederwinkel von 50.85°, für **11b** einen von 52.55° aus (siehe Abb. 2)<sup>[10]</sup>. Obwohl farbig wie die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine<sup>[3a,e]</sup>, tendieren die Verbindungen **11** nicht wie diese zur spontanen Schwefelextrusion unter milden Bedingungen (in Lösung bei Raumtemperatur am Tageslicht). Erst unter Mitwirkung von Kupferbronze bei erhöhter Temperatur (Schmelze) gelingt die Schwefelabspaltung zu den Dithieno[3,2-*b*;3',2'-*d*]thiophenen **12a–c**<sup>[14]</sup>.

Versuche, die cyclischen Disulfide **5**, **6** und **11** durch Erhitzen (in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln, z.B. Decalin) zu **4** bzw. **10** zu spalten, blieben bisher erfolglos. Aus unseren Befunden ist zu schließen, daß sich thioxo-indigoide Verbindungen **B** (≡ **4a–d**, **10**) einem Zugang auf „klassischem“



Schema 3. [a] 1. 2 Äquiv. *n*BuLi/Et<sub>2</sub>O, 2.5 h – 70 °C; 2. S<sub>8</sub>, 3 h – 10 °C; 3. 10proz. NaOH/H<sub>2</sub>O; 4. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; 19% **11a**, 64% **11b**, 61% **11c**. [b] Cu-Pulver (gemischt), 45 min 200 °C. Extraktion mit heißem CHCl<sub>3</sub>; 47% **12a** (Schmp. 64–66 °C, Lit. [19]: 66.5–67 °C); 50% **12b** (Schmp. 206–207 °C); 69% **12c** (Schmp. 298 °C).

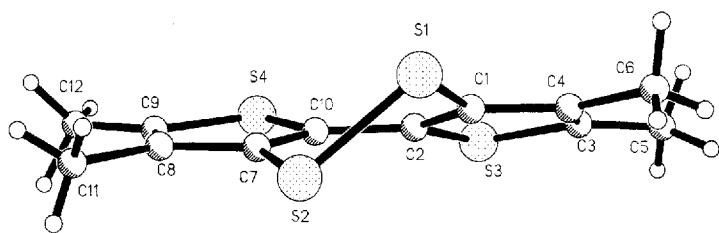


Abb. 2. Molekülstruktur des Thieno-anellierte 1,2-Dithiins **11b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: S1–S2 2.059(1), S2–C7 1.763(2), S1–C1 1.761(2), C7–C10 1.365(3), C1–C2 1.376(3), C2–C10 1.450(3); S1–C1–C2 120.99(13), C1–C2–C10 125.06(16), C1–C2–S3 109.98(14), C2–S3–C3 92.65, C4–C3–S3 111.54(14); C1–S1–S2–C7 52.55(10), C1–C2–C10–C7 21.45(26).

Wege (Oxidation thioanalogen Leukoverbindungen) entziehen und daß überhaupt ihre Fähigkeit, in Substanz wie auch in Lösung bei Raumtemperatur existieren zu können, in Frage steht<sup>[15]</sup>. Es bleibt zu prüfen, ob sich Verbindungen vom Typ **B** in Tiefstemperatur-Matrizes generieren und spektroskopisch charakterisieren lassen.

Die Dominanz der cyclischen Disulfide **5**, **6** und **11** gegenüber ringoffenen Thioxo-Valenzisomeren findet eine Parallel bei einigen anderen S-Heterocyclen, so 1,2-Dithiolen<sup>[16]</sup>, 1,2-Dithiolium-3-olaten<sup>[17]</sup>, 1,2-Dithiolo[3,4-*d*]-1,2-dithiolen<sup>[18]</sup>, 1,2-Dithiapentalenen<sup>[19]</sup> und 1,7,8-Trithiapentalenen<sup>[20]</sup>.

Eingegangen am 25. Oktober 1993 [Z 6447]

- [1] a) Vgl. fehlgeschlagene Versuche, Dithioxoindigo durch Thionierung von Indigo mit Schwefelüberträgern zu gewinnen: H. Sieghold, Dissertation, Universität Göttingen, 1973; b) H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *311*, 827–843 (korrigiert zugunsten der valenzisomeren 1,2-Dithiin-Struktur **5d**; siehe nachfolgenden Text und Lit. [7]); c) G. Glas, R. Gompper, M. Junius, R. Mertz, H.-U. Wagner, H. Nöth, R. Staudigl, *ibid.* **1990**, *332*, 949–967 (strenggenommen handelt es sich hierbei um N-isoindigoide Spezies, vgl. dazu Lit. [15]; d) vgl. ferner Angaben, die zu erheblichen Zweifeln berechtigen: L. Raffa, *Gazz. Chim. Ital.* **1942**, *72*, 549–557 [*Chem. Abstr.* **1944**, *38*, 5499b (Thioxoindigo und Dithioxoisoindigo als grüne Pulver)]; A. El-Kateb, I. T. Hennawy, R. Shabana, F. H. Osman, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1984**, *20*, 329–332 (Dithioxoisoindigo als graues kristallines Produkt); A. El-Kateb, R. Shabana, F. H. Osman, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 1614–1616 (als graues Pulver).
- [2] Zur Thioxofunktion als chromophores Strukturelement: a) J. Voss, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952 – Bd. E11, Teil 1, **1985**, S. 195 ff.; b) A. Maciejewski, R. P. Steer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 67–98; c) J. Fabian, H. Viola, R. Mayer, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 4323–4329.
- [3] a) Zur Synthese und Charakterisierung: W. Schröth, F. Billig, H. Langguth, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 353–354, W. Schröth, F. Billig, G. Reinhold, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 685–686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 698–699; b) vgl. ferner: H. Behringer, E. Meinetsberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1729–1750; *ibid.* **1981**, 1928–1959; *ibid.* **1982**, 315–341; J. R. Moran, R. Huisgen, I. Kalwinski, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1849–1852; K. Hartke, E. Pfleging, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 933–941; c) als Pflanzeninhaltsstoffe: F. Bohlmann, K.-M.

Kleine, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3081–3086; J. T. Mortensen, J. S. Sørensen, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2392–2394; G. H. N. Towers, Z. Abramowski, A. J. Finlayson, A. Zucconi, *Planta Med.* **1985**, *51*, 225–229; d) zur Präferenz von **F** versus **E/D** in Lösung: R. Radeglia, H. Polschner, W. Schröth, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 605–610; e) zur Theorie der Farbigkeit ( $\lambda_{\text{max}} = 450$ –550 nm) und Moleküllstruktur: R. Borsdorf, H.-J. Hofmann, H.-J. Köhler, M. Scholz, J. Fabian, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 3227–3231; J. Fabian, P. Birner, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2096–2115; R. Cimiraglia, J. Fabian, B. A. Hess, Jr., *J. Mol. Struct.* **1991**, *230*, 287–293; f) vgl. Übersichten: U. Eisner, T. Krishnamurthy, *Int. J. Sulfur Chem. Part B* **1972**, *7*, 101–107; F. Freeman, D. S. H. Kim, E. Rodriguez, *Sulfur Rep.* **1989**, *9*, 207–256.

- [4] a) Zugang zu **1a**: W. Madelung, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *405*, 58–95; b) zu **1b**: J. Bergman, N. Eklund, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1439–1443; c) zu **1c**: F. Toda, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *32*, 514–516; d) zu **1d**: L. J. Pandya, D. S. Rao, B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res. Sect. B* **1959**, *18*, 516–521 (*Chem. Abstr.* **1960**, *54*, 17391d) oder methodisch analog Lit. [13b].
- [5] Gemäß Vorbild bei Arenen: W. Schröth, M. Haßfeld, W. Schiedewitz, C. Pfothenhauer, *Z. Chem.* **1977**, *17*, 411–413; zur analogen Thiolierung von enolisierbaren Ketonen: Y. Sanemitsu, S. Kawamura, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1053–1056.
- [6] Vergleichbare Synthese von Dibenzo[c,e]-1,2-dithiin aus 2,2'-Dibromdiphenyl: S. Cossu, G. Delogu, D. Fabbri, P. Maglioli, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 455–457.
- [7] W. Schröth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1994**, im Druck.
- [8] Vgl. auch die Reaktion von 2,2'-Dilithio-1,1'-binaphthyl mit S<sub>8</sub> zu Dinaphtho[2,1-c;1',2'-e]-1,2-dithiin und die mit Selen zum „dimeren“ cyclischen Bis-diselenid: S. Murata, T. Suzuki, A. Yanagisawa, S. Suga, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 433–438.
- [9] **6c** ist in Substanz wie in Lösung rot (siehe Tabelle 1); diese Farbe ist sonst charakteristisch für das 1,2-Dithiin-System [3a, e]; ein solches (gemäß **5c**) ist indes sicher auszuschließen, vgl. Lit. [11b].
- [10] Kristallstrukturanalysen: **6b** (Abb. 1): C<sub>36</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>; triklin, *C*<sub>2</sub>/*c* (Nr. 15), *a* = 22.523(6), *b* = 9.378(3), *c* = 18.956(6) Å, *V* = 3087.6 Å<sup>3</sup>, *R* = 0.0406, *R*<sub>w</sub> = 0.036, *Z* = 4. **11b** (Abb. 2): C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>; triklin, *P*<sub>1</sub> (Nr. 2), *a* = 7.637, *b* = 7.921(1), *c* = 12.08(1) Å, *V* = 648.3 Å<sup>3</sup>, *R* = 0.0318, *R*<sub>w</sub> = 0.0367, *Z* = 2. – Diffraktometer: STADI4 (Fa. STOE), Strahlung: Mo<sub>Kα</sub> ( $\lambda$  = 0.71069 Å), Programm: SHELLXS. SHELLXS76. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57853 angefordert werden.
- [11] a) Diese Basispeaks treten auch im Massenspektrum von **2b**, **c** ohne erkennbare Abbau-Zwischenstufen auf, was auf eine thermodynamische Favorisierung der Struktursysteme **4/5** in der verdünnten Gasphase weist. b) MIKE-Spektren (MIKE = mass analyzed ion kinetic energy) und Niedervolt-Massenspektren (20 eV) sowie „Massenchromatographie“ belegen die Abwesenheit eines nennenswerten Anteils von **4b**, **c** oder **5b**, **c** im Präparat.
- [12] R. G. Woodbridge, III, G. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4320–4322.
- [13] a) Zugang zu **9a**: E. Khor, S. C. Ng, H. C. Li, S. Chai, *Heterocycles* **1991**, *32*, 1805–1812; b) zu **9b**: S. Gronowitz, A. Wiersma, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2593–2611; c) zu **9c**: E. Hintzsche, Dissertation, Universität Halle-Wittenberg, **1993**.
- [14] Unabhängige Synthesen: F. Stoyanovich, F. Fedorov, *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* **1965**, *1*, 1296; F. de Jong, M. J. Janssen, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 1645–1648.
- [15] Verbindungen der N-isoindigoide Reihe sind bekannt (Thioamidresonanz): W. Schröth, M. Felicetti, E. Hintzsche, R. Spitzner, J. Sieler, M. Pink, unveröffentlicht; vgl. auch Lit. [1c].
- [16] Vgl. dazu W. Kusters, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3502–3511; F. Diehl, H. Meyer, A. Schweig, B. A. Hess, Jr., J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7651–7653.
- [17] R. Mayer, J. Fabian, H. Viola, J. Jakisch, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *31*, 109–122.
- [18] H.-D. Stachel, M. Schorp, T. Zoukas, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 1039–1044.
- [19] K. Hafner, B. Stowasser, V. Sturm, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 189–192.
- [20] Siehe auch die generelle Problematik einer „no bond resonance“ an vergleichbaren Disulfid-Bindungssystemen: G. Calzaferri, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 559–566; R. Gleiter, R. Gygax, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 51–88.