

Heinrich Hermann\*) und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, VII<sup>1)</sup>

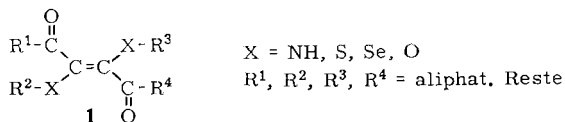
## Die Darstellung des 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidens, einer Verbindung mit dem Grundchromophorsystem des Thioindigos

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 21. November 1967)

Durch Umsetzung von Carboxymethylmercapto-pivalinsäure-dichlorid (10) mit tert.-Butylalkohol/Pyridin erhält man 4.4-Dimethyl-2-tert.-butyloxycarbonyl-thiolanon-(3) (12), das mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in Trifluoressigsäure direkt oder in Äthanol über die Bithiolanyl-Derivate 13 und 14 zum 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-*trans*-2.2'-bithiolanylidens (16) oxydiert wird. 16 entsteht auch durch Dehydrodimerisierung von 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3) (15).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Struktur und Farbe der Indigoide<sup>2,3)</sup> interessierten uns Verbindungen, die nur das mesomere System 1, das (nach quantenchemischen Untersuchungen<sup>3)</sup>) den Grundchromophor der Indigofarbstoffe darstellt, enthalten. Verbindungen dieses Typs waren bisher noch nicht bekannt. Im folgenden soll daher über die Darstellung einer Verbindung mit dem Chromophor 1 und mit Schwefel als Heteroatom X berichtet werden.



Es erschien dabei wünschenswert, daß das chromophore System 1 die gleiche Konfiguration und Konformation (*trans-s-cis-s-cis*) besitzt wie der Thioindigo (5) und der Thiophenindigo (7)<sup>4)</sup>, da quantenchemische Rechnungen nach der PPP-Methode gezeigt hatten, daß die Lage des längstwelligsten  $\pi$ - $\pi^*$ -Überganges für das

\*) H. Hermann, Auszug aus der Dissertat., Univ. Göttingen 1966.

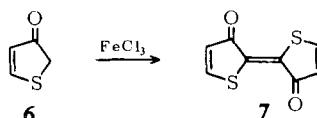
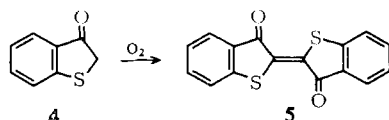
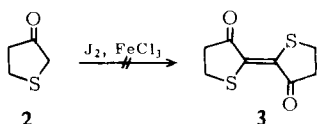
1) VI. Mitteil.: W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. 78, 638 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 598 (1966).

2) W. Lüttke und M. Klessinger, Chem. Ber. 97, 2342 (1964).

3) M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron [London] 19, Suppl. 2, 315 (1963).

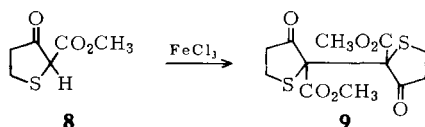
4) H. Fiesselmann, Angew. Chem. 71, 377 (1959); Chem. Ber. 87, 841 (1954).

System **1** stark von der Konfiguration und der Konformation der Carbonylgruppen abhängig<sup>5)</sup>. Diese Forderung läßt sich am besten durch Fixierung je einer Donator- und Akzeptorgruppe in einem aliphatischen Fünfring, wie in **3**, verwirklichen.



Der wegen seiner Analogie zur Darstellung von **5** und **7**<sup>4)</sup> nächstliegende Weg zu **3**, die oxydative Dehydromerisierung von **2**, versprach wenig Erfolg, denn bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln wie Jod oder Eisen(III)-chlorid auf **2** findet keine Reaktion statt<sup>6)</sup>; mit Wasserstoffperoxid tritt Ringaufspaltung und Verharzung ein<sup>7)</sup>.

Entscheidend für den Erfolg einer Dehydromerisierung von **2** zu **3** ist offenbar, daß der oxydative Angriff an einem Enol oder Enolat-Anion unter Bildung eines Enol-Radikals erfolgen kann, das zur Dimerisierung fähig ist<sup>6,8)</sup>. So läßt sich z. B. **8**, dessen Enol-Anteil durch Substitution eines Wasserstoffatoms in 2-Stellung durch eine Methoxycarbonylgruppe erhöht ist, in hoher Ausbeute zu **9** dimerisieren<sup>6)</sup>. Da in **9** das dimere Grundgerüst des 3,3'-Dioxo-2,2'-bithiolanlys bereits vorliegt, erschien es naheliegend, durch Verseifung des Diesters **9**, Decarboxylierung und anschließende Dehydrierung mit *N*-Brom-succinimid<sup>9)</sup> oder geeigneten Chinonen **9** zu erhalten. Nach *Woodward* und *Eastman*<sup>6)</sup> ist eine Spaltung des Dimethylesters **9** aber nicht möglich, da der Angriff des verseifenden Nucleophils sterisch behindert wird. Die Ester-spaltung sollte jedoch mit dem entsprechenden Di-*tert*.-butylester von **9** möglich sein, da sie hier nach einem inversen Mechanismus verläuft<sup>10)</sup>.



- <sup>5)</sup> *M. Klessinger*, *Tetrahedron* [London] **22**, 3355 (1966).  
<sup>6)</sup> *R. B. Woodward* und *R. H. Eastman*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2229 (1946).  
<sup>7)</sup> *W. E. Truce* und *R. H. Knospe*, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 5063 (1955).  
<sup>8)</sup> *S. Cotson* und *R. Holt*, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. B **148**, 516 (1958).  
<sup>9)</sup> *R. Mayer* und *B. Gebhardt*, *Chem. Ber.* **97**, 1298 (1964).  
<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> *E. Taschner*, *C. Wasielewski* und *J. F. Biernat*, *Liebigs Ann. Chem.* **646**, 119, 123, 125, 127 (1961); <sup>10b)</sup> *E. Schnabel* und *H. Schüssler*, *Liebigs Ann. Chem.* **686**, 229 (1965).

Um bei den verschiedenen Reaktionsschritten Nebenreaktionen an der 4-Stellung des Thiolanon-(3)-Ringes **2** zu vermeiden, wählten wir als Ziel unserer Synthese das in dieser Position zweifach methylsubstituierte Derivat. Die Darstellung des 4.4-Dimethyl-2-tert.-butyloxycarbonyl-thiolanon-(3) (**12**) sollte durch Dieckmann-Kondensation des offenkettigen Di-tert.-butylesters **11** erfolgen. Die Umsetzung des Carboxymethylmercapto-pivalinsäure-dichlorids (**10**) führte aber nicht zu **11**, sondern es trat — mit einer Gesamtausbeute bis zu 50% — sofort Ringschluß ein. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich **12** neben 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3) (**15**) und, sofern nicht unter Sauerstoffausschluß gearbeitet wurde, sogar bereits das gewünschte 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**16**) isolieren. Hauptprodukt war ein nicht näher untersuchtes polymeres Öl.

**12** wurde mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in 90proz. Ausbeute zum Bithiolanyl **13** dimerisiert. Dieser Ester ließ sich nun in Trifluoressigsäure<sup>10</sup>) schonend spalten und gleichzeitig zu 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyl (**14**), der „Leukoform“ von **16**, decarboxylieren. Einziges stabiles Nebenprodukt war dabei immer schon etwas **16**. Isolierbare Zwischenprodukte, die bei der Esterspaltung vorübergehend auftraten, waren nach kurzem Erwärmen der Reaktionslösung zu einem Gemisch aus **14** und **16** zerfallen. Ihre Struktur wurde nicht näher untersucht.

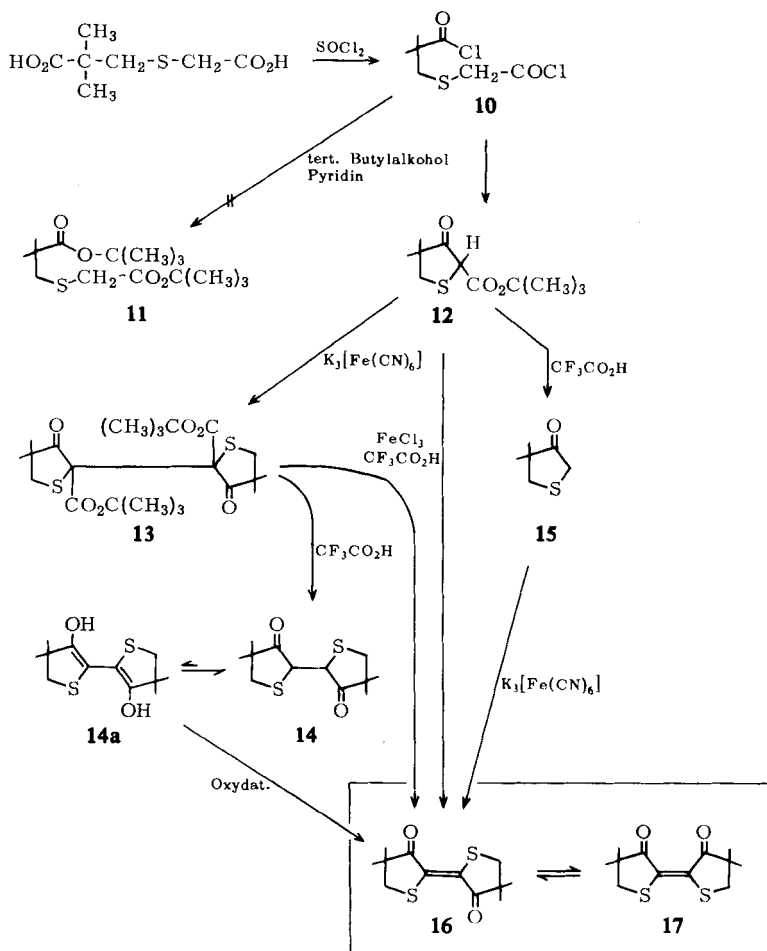
Wie sich aus dem IR-Spektrum (intensive  $\nu_{C=O}$ -Bande bei 1723/cm, Fehlen einer  $\nu_{OH}$ -Bande) und dem NMR-Spektrum (zwei Signale für das Proton in 2-Stellung mit  $\tau = 5.64$  und 5.80) ergibt, liegt **14** vollständig in der Diketoform, und zwar als *meso/dl*-Gemisch vor und nicht in der Dienolform **14a**, wie die Leukoformen der Indigos vom Typ **5**<sup>11)</sup>. **14** sollte sich daher gegenüber Oxydationsmitteln so verhalten wie das Monomere **2**. Es wird aber in saurem wie in alkalischem Medium in der für die Indigoide typischen Weise bereits durch Luftsauerstoff und andere Oxydationsmittel leicht zu **16** dehydriert.

Offenbar reicht auch schon die in diesem Falle sicher nur geringe Konzentration an Dienolform **14a** aus, um diese Dehydrierung zu ermöglichen. Daher gelang es sogar, **16** in bis zu 90proz. Ausbeute in einer „Einstufenreaktion“ direkt aus **12** bzw. **13** herzustellen, wenn die Dimerisierung von **12** bzw. die Spaltung von **13** in Trifluoressigsäure in Gegenwart eines Überschusses an Oxydationsmittel durchgeführt wurde. Entgegen den bisher vorliegenden Ergebnissen der Literatur<sup>6,7)</sup> und in Analogie zur Darstellung des Thioindigos (**5**) und des Thiophenindigos (**7**)<sup>4)</sup> war es schließlich sogar möglich, auch das nicht durch eine tert.-Butyloxycarbonyl-Gruppe aktivierte 4.4-Dimethyl-thiolanon-(3) (**15**) mit Kaliumhexacyanoferrat(III) im alkalischen Medium mit 40proz. Ausbeute direkt zu **16** zu dimerisieren.

Die Konstitution von **16** ergibt sich aus seiner Analyse, dem NMR-, IR- und Massenspektrum. Im NMR-Spektrum beobachtet man nur zwei Signale bei  $\tau = 8.73$  und 6.91 im Intensitätsverhältnis 3 : 1, charakteristisch für die Methylgruppen in 4.4'- und für die Methylengruppen in 5.5'-Stellung. Das IR-Spektrum zeigt nur *eine* Car-

<sup>11)</sup> J. Martinet in V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin, *Traité de Chimie Organique*, Bd. 19, Masson et Cie, Éditeurs, Paris 1953; D. Hermann und W. Lüttke, unveröffentlicht.

bonylfrequenz bei 1674/cm und keine Doppelbindungsfrequenz im Bereich von 1500 bis 1650/cm, wie man es für die zentrosymmetrische *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration der Carbonylgruppen in **16** erwartet<sup>12)</sup>.



Im Massenspektrum findet man neben dem für ein dimeres 4,4-Dimethyl-thiolan-(3) zu erwartenden Molekülpeak bei  $m/e$  256 lediglich zwei weitere Massenpeaks bei  $m/e$  172 und 88 mit einer relativen Intensität über 15%, die einer einfachen bzw. zweifachen Abspaltung von Isobutylen ( $m/e$  56) bzw. Kohlenmonoxid ( $m/e$  28) entsprechen.

Das orangefarbene **16** ist thermisch sehr stabil (Schmp. 234°, keine Zersetzung bis 320°) und schwer löslich in allen organischen Solventien. Mit Natriumdithionit läßt es sich zu **14** reduzieren. Bei der Einwirkung von Licht auf Lösungen von **16** in Benzol oder in konz. Schwefelsäure im Dunkeln erfolgt *trans-cis*-Isomerisierung zu **17**.

<sup>12)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1715 (1968), nachstehend.

In der nachstehenden Arbeit<sup>12)</sup> werden die chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **16** mit denen des Thioindigos und Thiophenindigos verglichen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spitteler für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Prof. Dr. H. Fiesselmann, Erlangen, für anregende Diskussionen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Gewährung von Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gitter-Spektrometer Modell 125 aufgenommen, die Lichtabsorptionsspektren mit einem Perkin Elmer-Spektrophotometer Modell 137 UV. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A 60-Gerät (Lösungsmittel Deuteriochloroform) und die der Massenspektren mit einem Atlas CH 4-Gerät. Als Lichtquellen für die *trans-cis*-Isomerisierung wurde eine normale Osram-Birne (100 W) und der Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (mit Schwarzfilter) der Quarzlampengesellschaft Hanau verwendet.

*4.4-Dimethyl-2-tert.-butyloxycarbonyl-thiolanon-(3)* (**12**): 50 g *Carboxymethylmercaptopyvalinsäure* (**10**, OH statt Cl)<sup>13)</sup> wurden mit 70 g *Thionylchlorid* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend destillierte man das überschüss. Thionylchlorid ab, löste das zurückbleibende *Dicarbonsäuredichlorid* (**10**) in 100 ccm trockenem Toluol und ließ langsam unter Kühlung und Rühren ein Gemisch von 45 g *Pyridin* und 42 g *tert.-Butylalkohol* in 100 ccm Toluol zutropfen. Nach Beendigung der Zugabe ließ man noch 20 Min. stehen, goß dann in Wasser und extrahierte mit Äther. Die mit Natriumhydrogencarbonat gewaschenen und über Natriumsulfat getrockneten Ätherauszüge wurden eingedampft. Zurück blieb ein braunes Öl, das bei der Destillation (0.5 Torr) folgende Produkte lieferte:

1. Als Vorlauf (bis 60°) *4.4-Dimethyl-thiolanon-(3)* (**15**)<sup>13)</sup>, Sdp.<sub>15</sub> 68°. IR (Film):  $\nu_{C=O}$  1721/cm. NMR:  $-\text{CH}_3$  s  $\tau = 8.80$ ;  $-\text{CH}_2-$  (in 5-Stellung) s 7.14;  $-\text{CH}_2-$  (2-Stellung) s 6.68 im Verhältnis 3 : 1 : 1.

2. Bei 80–85° **12**, als schwachgelbe Flüssigkeit (Gemisch aus Keto- und Enolform), aus der die Ketoform mitunter auskristallisierte. Aus Petroläther (40°) erhielt man farblose Kristalle der Ketoform, Schmp. 33–34°, die in Äthanol eine blaugrüne Eisen(III)-chlorid-Färbung zeigen. Ausb. 15–20%.

IR (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>/CS<sub>2</sub>):  $\nu_{C=O}$  1746, 1732; 1713 (s); Enolbanden<sup>14)</sup> 1650, 1600 (m); *tert.-Butyl* 1390, 1368 (s); CH<sub>3</sub> (Ring) 1375, 1357/cm (w).

NMR: *Ketoform*: *tert.-Butyl* s  $\tau = 8.55$ ,  $-\text{CH}_3$  s 8.77,  $-\text{CH}_2-$  AB 6.75; 7.20 (*J* = 11.5 Hz),  $-\text{CH}-$  s 6.01 im Verhältnis 9 : 6 : 2 : 1.

*Enolform*: *tert.-Butyl* s 8.48,  $-\text{CH}_3$  s 8.80,  $-\text{CH}_2-$  s 7.14,  $-\text{OH}$  s (breit) – 0.06.

(Der Enolgehalt von **12**, der sich aus dem Verhältnis  $I_{\text{OH}}/I_{\text{CH}}$  im NMR-Spektrum der reinen Flüssigkeit bestimmen läßt, beträgt bei Raumtemp. etwa 9%, der des entsprechenden Methylesters<sup>13)</sup> etwa 10%.)

*Ketoform*: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S (230.2) Ber. C 57.40 H 7.89 S 13.90 Gef. C 57.28 H 7.90 S 13.89

<sup>13)</sup> R. M. Acheson, J. A. Barltrop, M. Hichens und R. E. Hichens, J. chem. Soc. [London] **1961**, 650.

<sup>14)</sup> B. A. Arbusow, O. A. Erastov und A. B. Demizov, Proc. Acad. Sci. (USSR) **162**, 410 (1965).

3. Bei einer Heizbadtemp. von 160–180° sublimierte aus dem Destillationsrückstand **16** ab (0.85 g). Gesamtausbeute an **12**, **15** und **16** etwa 40–50%. Der Rest bestand aus einem braunen viskosen Öl.

**3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bis-tert.-butyloxy-carbonyl-2.2'-bithiolanyl (13)**: Zu einer Lösung von 9.0 g **12** in 150 ccm Äthanol ließ man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 25.8 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* in 300 ccm Wasser tropfen. Durch portionsweise Zugabe von Natriumhydrogencarbonat hielt man die Lösung bei pH 7. Nach Beendigung der Reaktion verdünnte man mit etwa 300 ccm Wasser, filtrierte den Niederschlag und wusch ihn gründlich mit Wasser aus. Aus Äthanol mehrmals umkristallisiert erhielt man das im Rohprodukt (*meso/dl*-Gemisch) zu ca. 95% vorliegende Diastereomere in reiner Form. Schmp. 137–138°. Ausb. 8.0 g (90%).

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1733 (s); tert.-Butyl 1391, 1367 (s);  $CH_3$  1376, 1356/cm (w).

NMR: tert.-Butyl  $s \tau = 8.53$ ,  $-CH_3$   $s$  8.70,  $-CH_2-$   $s$  7.03 im Verhältnis 9 : 6 : 2.

$C_{22}H_{34}O_6S_2$  (458.4) Ber. C 57.80 H 7.48 S 13.99 Gef. C 57.87 H 7.30 S 13.86

Massenspektrum: 458 (Molpeak) (4%), 402 (5%), 358 (8%), 346 (17%), 329 (5%), 302 (42%), 258 (53%), 257 (48%), 229 (22%), 173 (100%), 129 (10%), 88 (10%), 57 (80%).

**3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyl (14)**

a) In 5 ccm *Trifluoressigsäure* wurde bei Raumtemp. 1.0 g **13** eingetragen. Der Diester löste sich sofort, die Lösung färbte sich langsam rot, und es fiel ein weißer Niederschlag aus. Nach 30 Min. wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, auf dem Wasserbad 10 bis 15 Min. erwärmt, nach dem Abkühlen der gelbe Niederschlag abfiltriert, getrocknet und in der Wärme in wenig Petroläther (40°) gelöst. Im Eisschrank fiel wenig **16** aus; nach dessen Abtrennung wurde der Petroläther wieder verdampft und der Rückstand aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisiert. Man erhielt farblose Nadeln des *dl/meso*-Gemisches (Diastereomeres 1, Diastereomeres 2). Ausb. 0.5 g (89%). Wurde nach der Zugabe von 100 ccm Wasser nicht kurz erwärmt, sondern sofort abfiltriert, erhielt man nur den in *Trifluoressigsäure* ausgefallenen Niederschlag, der aus einer Mischung von mindestens zwei Produkten besteht, die beim Versuch der Umkristallisation aus Äthanol oder Petroläther zu **14** und **16** umgelagert wurden.

IR (Gemisch in KBr):  $\nu_{OH}$  3360 (s),  $\nu_{SH}?$  2320 (m),  $\nu_{C=O}$  1780, 1760, 1715/cm (s).

b) Zu 100 mg **16** in 30 ccm Äthanol gab man in der Siedehitze eine Lösung von 100 mg Natriumcarbonat und 400 mg *Natriumdithionit* in 10 ccm Wasser. Die sofort entfärbte Lösung wurde mit 100 ccm Wasser versetzt, wobei **14** ausfiel.

**14** ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Kristalle von **14** werden durch Sauerstoff in Gegenwart von Licht langsam zu **16** dehydriert. Eine Trennung der Diastereomere wurde nicht durchgeführt.

IR (KBr) (Diastereomeren-Gemisch):  $\nu_{C=O}$  1723 (s);  $CH_3$  1379, 1372, 1362, 1354/cm (s).

NMR: Diastereomeres 1:  $-CH_3$   $s \tau = 8.79$ ;  $-CH-$   $s$  5.64;  $-CH_2-$  AB 6.90, 7.27 ( $J = 11$  Hz). Diastereomeres 2:  $-CH_3$   $s$  8.76;  $-CH-$   $s$  5.80;  $-CH_2-$  AB 7.05, 7.28 ( $J = 11$  Hz).

$C_{12}H_{18}O_2S_2$  (258.3) Ber. C 55.65 H 7.02 S 24.80 Gef. C 55.90 H 6.95 S 24.67

Massenspektrum: 258 (Molpeak) (62%), 243 (1%), 202 (1%), 174 (15%), 169 (8%), 129 (100%).

**3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-trans-2.2'-bithiolanyliden (16)**

a) 0.5 g **14** wurden in eine Lösung von 0.6 g *Eisen(III)-chlorid-hexahydrat* in 10 ccm *Trifluoressigsäure* eingetragen. Nach 3stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. verdünnte man mit

100 ccm Wasser. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und nach dem Trocknen mit wenig Petroläther (40°) ausgezogen. Zurück blieben 250 mg (50%) **16**. Aus der Petrolätherphase konnten 200 mg **14** zurückgewonnen werden.

b) 1.0 g **13** wurde in eine Lösung von 1.2 g *Eisen(III)-chlorid-hexahydrat* in 10 ccm *Trifluoressigsäure* eingetragen, nach 30 Min. mit 100 ccm Wasser verdünnt und weitere 60 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 2 Std. filtrierte man den ausgefallenen gelben Niederschlag ab. Ausb. 250 mg (62%).

c) 0.5 g **12** wurden wie in Vorschrift b) oxydiert. Ausb. 220 mg (90%).

d) Zu einer Lösung von 1.0 g **15** in 20 ccm Äthanol gab man eine heiße wäbr. Lösung von 10.5 g *Kaliumhexacyanoferrat(III)* und 2.6 g *Piperidin* in 50 ccm Wasser, erwärmte noch 5 Min. auf dem Wasserbad und filtrierte nach 20–30 Min. die noch warme Reaktionslösung. Der Rückstand war reines **16**. In neutraler oder saurer Lösung trat unter denselben Bedingungen keine Reaktion ein, erkennbar daran, daß kein **16** ausfiel. Ausb. 400 mg (40%).

**16** ist in allen organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Aus viel Äthanol erhielt man lange orangefarbene Nadeln vom Schmp. 233–234°.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1674 (s); 888/cm (s).

NMR:  $-\text{CH}_3$   $\tau = 8.73$ ;  $-\text{CH}_2-$   $\tau = 6.91$  im Verhältnis 3 : 1; in Benzol  $-\text{CH}_3$   $\tau = 8.09$ ;  $-\text{CH}_2-$   $\tau = 7.63$  im Verhältnis 3 : 1.

UV/S: Dampf  $\lambda = 431, 418 \text{ sh}, 395 \text{ sh}, 375 \text{ m}\mu \text{ sh}$ ; KBr  $\lambda = 474-483, 446, 420 \text{ m}\mu \text{ sh}$ ; Cyclohexan  $\lambda = 450, 424, 398 \text{ sh}, 377 \text{ m}\mu \text{ sh}$  ( $\log \epsilon = 4.13; 4.07; 3.69; 3.34$ ); Benzol  $\lambda = 454, 432, 405 \text{ sh}, 382 \text{ m}\mu \text{ sh}$  ( $\log \epsilon = 4.10; 4.01; 3.65; 3.28$ ); Äthanol  $\lambda = 453, 436 \text{ sh}, 406 \text{ m}\mu \text{ sh}$  ( $\log \epsilon = 4.09; 4.03; 3.52$ ); Chloroform  $\lambda = 458, 440 \text{ sh}, 408 \text{ m}\mu \text{ sh}$  ( $\log \epsilon = 4.07; 4.01; 3.56$ ); Essigsäure  $\lambda = 450, 432 \text{ sh}, 404 \text{ sh}, 379 \text{ m}\mu \text{ sh}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  (256.2) Ber. C 56.20 H 6.29 S 25.05 Gef. C 56.26 H 6.20 S 25.04

Massenspektrum: 256 (Molpeak) (56%), 172 (100%), 116 (8%), 88 (52%).

### 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-cis-2,2'-bithiolanyliden (**17**)

a) Eine gesättigte Lösung von **16** in Benzol wurde mit einer normalen Wolframlampe (100 W) bestrahlt oder längere Zeit in der Sonne stehengelassen. So erhielt man bis zu 80% an **17** angereicherte Lösungen. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Akt.-St. III–IV) in Benzol im Dunkeln ließ sich das restliche **16** abtrennen. Die erste Zone enthielt noch **16**, die zweite **17**. Jedoch konnte auf diese Weise **17** nie vollständig frei von **16** hergestellt werden, da anscheinend bereits am Aluminiumoxid langsam Umlagerung von **17** zu **16** eintrat.

b) Man löste **16** in wenig konz. *Schwefelsäure* und ließ die blaue Lösung solange stehen, bis diese vollständig rot geworden war (2–3 Std.). Dann goß man auf wenig Eis und filtrierte ab. Der so erhaltene Niederschlag bestand zu mehr als 98% aus **17**, der Rest war **16**. **17** ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut und in wäbr., schwach saurer Lösung mäßig löslich. Es wurde aus wenig Petroläther (40°) im Dunkeln umkristallisiert, war aber immer geringfügig mit **16** „verunreinigt“. Schmp. 124–126°, ab 160° Umlagerung zu **16**.

IR (KBr):  $\nu_{C=O}$  1719, 1692 (s);  $\nu_{C=C}$  1520 (s); 840, 723/cm (m). Alle anderen IR-Banden sind für *cis*- und *trans*-Form identisch.

NMR: **17** zeigt in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung das gleiche Spektrum wie **16**, in Benzol  $-\text{CH}_3$   $\tau = 8.09$ ;  $-\text{CH}_2-$   $\tau = 7.70$  im Verhältnis 3 : 1.

Gef. C 56.45 H 6.35 S 24.71