

Heinrich Hermann und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, X¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von 3.4-Dihalogen-hexen-(3)-dionen-(2.5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 6. Oktober 1970)

trans- und *cis*-3.4-Dibrom- (**4a** und **10a**) sowie -3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4b** und **10b**) werden durch Chromsäureoxydation von *trans*-3.4-Dibrom- bzw. -3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3a** und **3b**) dargestellt. Die *cis*-Isomeren **10a** und **10b** lassen sich nur in Form ihrer Hydrate als 3.4-Dibrom- bzw. 3.4-Dichlor-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydro-furane (**11a** und **11b**) isolieren. Die UV- und IR-spektroskopischen Eigenschaften von **4a** und **4b** werden diskutiert.

Theoretical and Spectroscopic Investigations of Indigo Dyes, X¹⁾

Preparation and Properties of 3.4-Dihalohe-3-ene-2.5-diones

trans- and *cis*-3.4-dibromo- (**4a** and **10a**) and -3.4-dichlorohe-3-ene-2.5-dione (**4b** and **10b**) were synthesized by chromic acid oxidation of *trans*-3.4-dibromo- and -3.4-dichlorohe-3-ene-2.5-diole (**3a** and **3b**). The *cis*-isomeres could be isolated only as their hydrates 3.4-dibromo- and 3.4-dichloro-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydrofuranes (**11a** and **11b**). The u.v. and i.r. spectroscopic properties of **4a** and **4b** are discussed.

Für unsere Untersuchungen über den Indigostammchromophor²⁾ benötigten wir die bisher unbekanntenen *trans*-3.4-Dibrom- und *trans*-3.4-Dichlor-hexen-(3)-dione-(2.5) (**4a** und **4b**), die durch nucleophilen Austausch des Halogens in die entsprechenden 3.4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dione-(2.5) (**4c**) — die in ihrer Verknüpfung dem Thioindigo-Grundchromophor^{2,3)} entsprechen — umgewandelt werden sollten⁴⁾. Als Ausgangsmaterial für ihre Darstellung bot sich das Hexin-(3)-diol-(2.5) (**1**)⁵⁾ an, aus dem sich, entweder durch Oxydation zum Hexin-(3)-dion-(2.5) (**2**)⁶⁾ und anschließende Halogenaddition an die Dreifachbindung (Weg A⁷⁾) oder durch Umkehrung dieser Schritte (Weg B), **4a** und **4b** darstellen lassen sollten.

¹⁾ IX. Mittel.: E. Wille und W. Lüttke, in Vorbereitung.

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

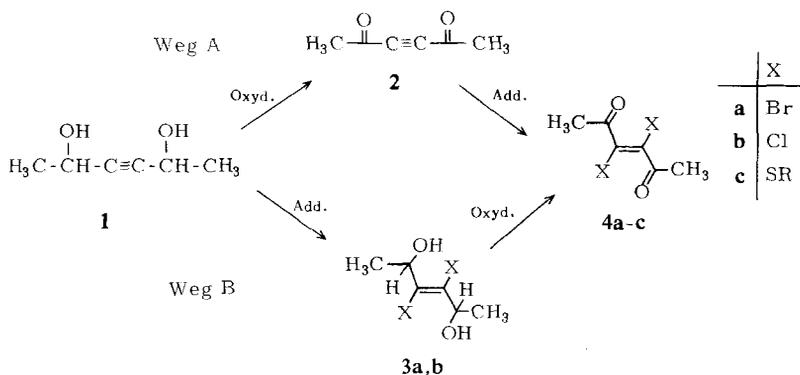
³⁾ H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708, 1715 (1968).

⁴⁾ H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **104**, 492 (1971), nachstehend.

⁵⁾ W. Reppe, Liebigs Ann. Chem. **596**, 35 (1955).

⁶⁾ a) S. Goldschmidt und A. Zobelein, Chem. Ber. **94**, 169 (1961); 6b) K. Bowden, J. M. Heilbron, E. R. M. Jones und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

⁷⁾ In Analogie zur Darstellung des 1.2-Dichlor- bzw. 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyl-äthylens: J. B. Conant und R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **47**, 881 (1925).



Weg A schien wenig erfolgversprechend, da In-dione mit aliphatischen Resten an den Ketogruppen, wie z. B. in **2**, im Gegensatz zum Dibenzoylacetylen schnell verharzen und daher nur in geringer Ausbeute erhältlich sind⁶⁾. Wir wählten deshalb den Weg B. Bei der Halogenaddition an **1** war darauf zu achten, daß die Diole **3a** und **3b** mit *trans*-Konfiguration entstehen, da die Oxydation von 1,4-Diolen mit *cis*-Konfiguration hauptsächlich zu Furanderivaten führt⁸⁾.

Halogenanlagerung an **1** zu **3a** bzw. **3b**

Wie durch Untersuchungen von Bergelsson⁹⁾ bekannt ist, lagert sich Brom in Gegenwart von Lithiumbromid in Dimethylformamid an symmetrische Acetylene unter Bildung der entsprechenden *trans*-1,2-Dibrom-äthylene an. Aus dem Diastereomerenmischung von **1**¹⁰⁾ erhielten wir unter diesen Bedingungen die beiden leicht trennbaren diastereomeren *trans*-3,4-Dibrom-hexen-(3)-diol-(2,5) (**3a**, *meso*-Form, Schmp. 215°; Racemat, Schmp. 120°)¹³⁾. Ihre *trans*-Konfiguration ergibt sich aus dem Syntheseweg und aus dem Fehlen der C=C-Doppelbindungsfrequenz im IR-Spektrum im Bereich von 1600–1700/cm, die beim *cis*-Isomeren an dieser Stelle auftreten sollte⁹⁾.

8) G. Dupont, R. Dulou und G. Lefebvre, Bull. Soc. chim. France **1951**, 339; V. I. Stenberg und R. J. Perkins, J. org. Chemistry **28**, 323 (1963).

9) L. D. Bergelsson, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abtl. chem. Wiss. **1960**, 1066; Bull. Acad. Sci. (USSR) **1960**, 995, C. **1963**, 8892.

10) Die Konfiguration der zwei diastereomeren Hexin-(3)-diol-(2,5) bezüglich der zwei asymm. C-Atome ist bisher nicht eindeutig, etwa durch Racematspaltungsversuche, geklärt worden. Eine Zuordnung ist aber durch Analogieschluß möglich. Der Alkohol **1** mit dem höheren Schmelzpunkt (71°) wurde bereits 1913 von Dupont¹¹⁾ durch Hydrierung in das Hexandiol-(2,5) mit Schmp. 41° übergeführt, dem Serck-Hanssen und Ställberg-Stenhagen¹²⁾ 1953 *meso*-Konfiguration zuordneten. Analog dazu wird der Alkohol **1** mit dem niedrigen Schmp. in das *racem.* Hexandiol-(2,5) umgewandelt. Daraus kann geschlossen werden, daß das Hexindiol-(2,5) mit dem Schmp. 42° das Racemat, das mit dem Schmp. 71° die *meso*-Form darstellt.

3a (Schmp. 215°) $\xleftarrow{\text{Br}_2}$ **1** (Schmp. 71°) \rightarrow *meso*-Hexandiol-(2,5) (Schmp. 41°)

3a (Schmp. 120°) $\xleftarrow{\text{Br}_2}$ **1** (Schmp. 42°) \rightarrow Racemat Hexandiol-(2,5) (Schmp. 25°).

11) G. Dupont, Ann. Chem. Phys. (8) **30**, 502 (1913).

12) K. Serck-Hanssen und S. Ställberg-Stenhagen, Ark. Kemi **5**, 218 (1953).

13) Dupont¹¹⁾ erhielt aus dem höherschmelzenden Hexindiol (**1**, *meso*) das Isomere von **3a** mit dem hohen Schmp. Dieses besitzt also gleichfalls *meso*-Konfiguration. Entsprechendes gilt für das niedrighschmelzende Racemat von **1**, das die *racem.* Form von **3a** liefert.

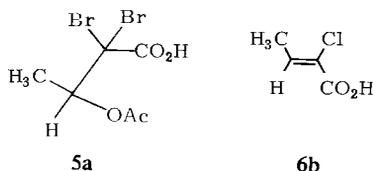
Die beiden Dibromide **3a** sind nach Schmelzpunkt und Eigenschaften mit den Bromiden identisch, die *Dupont*¹¹⁾ aus dem Diastereomerenmischung von **1** durch Bromanlagerung in Chloroform erhalten hatte, denen er jedoch *cis*-Konfiguration zuschrieb.

Bei der Chloranlagerung an das Diastereomerenmischung **1** in Gegenwart von Lithiumchlorid in Dimethylformamid wurden entsprechend zwei diastereomere *trans*-3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3b**) erhalten, von denen das höherschmelzende Isomere (Schmp. 177°) wiederum die *meso*-Form und das niedrighschmelzende Isomere (Schmp. 99°) das Racemat ist¹⁴⁾.

Oxydation von **3a** und **3b** zu **4a** und **4b**

Die beiden Diastereomeren von **3a** und **3b** wurden mit Chromsäure oxydiert. Um dabei die gewünschten Diketone **4a** und **4b** in befriedigenden Ausbeuten zu erhalten, war es nötig, mit einem Überschuß an Chromtrioxid zu arbeiten, da mit äquivalenten Mengen nicht **4a** und **4b**, sondern neben Polymeren nur große Mengen der Ausgangsalkohole **3a** bzw. **3b** zurückerhalten wurden. Die Ausbeuten an **4a** und **4b** hängen außerdem von der Konfiguration des eingesetzten diastereomeren Alkohols ab: Während sich die *meso*-Form von **3a** bis zu 45% in **4a** umwandeln ließ, konnte aus dem Racemat von **3a** — unter sonst gleichen Bedingungen — **4a** nur mit maximal 5% Ausbeute erhalten werden. Das gleiche gilt für die Oxydation von **3b** zu **4b**. Der *meso*-Alkohol ergibt eine wesentlich höhere Ausbeute (maximal 30%) an **4b** als das Racemat (maximal 13%).

Aus dem Natriumhydrogencarbonatauszug der Reaktionsprodukte der Oxydation von **3a** konnte 2.2-Dibrom-3-acetoxy-buttersäure (**5a**), bei der Oxydation von **3b** *trans*-2-Chlor-crotonsäure (**6b**) in größeren Mengen isoliert werden.



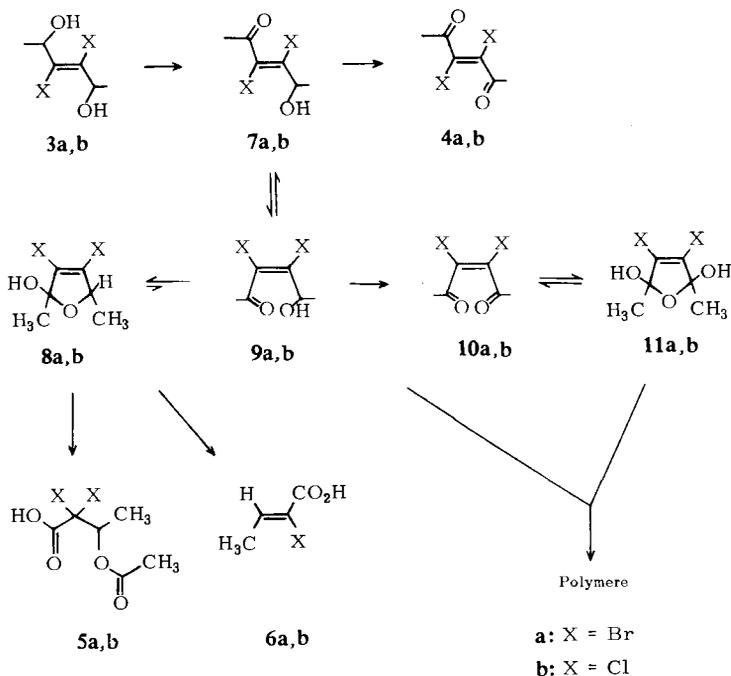
Obwohl nur **5a** bzw. **6b** aus dem jeweiligen Natriumhydrogencarbonatauszug der Oxydation von **3a** bzw. **3b** isoliert wurde, läßt sich durch Vergleich der NMR- und IR-Daten der rohen Auszüge mit denen von **5a** und **6b** zeigen (s. Tab. 6 im experimentellen Teil) — unter der Annahme, daß Substitution von Chlor durch Brom die jeweiligen Spektren nicht wesentlich ändert —, daß aus **3b** bzw. **3a** jeweils in geringen Ausbeuten auch **5b** bzw. **6a** gebildet werden. Nimmt man die in der Oxydationslösung bestimmbare Menge an Chlorid- oder Bromid-Ionen als Maß für die Spaltung von **3a** und **3b** zu **6a** und **6b** (mit der Annahme, daß pro Mol **3a** oder **3b** ein Mol Halogen-Ionen freigesetzt wird), so zeigt sich, daß **3b** bis zu 60% und **3a** nur bis zu maximal 10% zu **6b** bzw. **6a** gespalten werden.

¹⁴⁾ Dies kann aus der großen Ähnlichkeit der IR-Spektren des hochschmelzenden Isomeren von **3b** mit dem der *meso*-Form von **3a** bzw. des niedrighschmelzenden Isomeren **3b** mit dem des Racemats **3a** geschlossen werden (s. Tab. 3 im experimentellen Teil).

Die Konstitution von **4a**, **4b**, **5a** und **6b** ergibt sich aus den Analysen, NMR- und IR-Spektren. **4a** und **4b** ergeben nur ein für eine CH_3CO -Gruppe charakteristisches NMR-Signal bei τ 7.48. Die IR-Spektren besitzen die für ein zentrosymmetrisches Molekül typische Bandenarmut; im Kristallspektrum fehlt die Doppelbindungs-frequenz (s. auch S. 486). **5a** zeigt im NMR-Spektrum das für eine Acetoxygruppe typische CH_3 -Signal und Signale für eine CH_3CH -Gruppierung (s. Tab. 6). Im IR-Spektrum von **5a** beobachtet man die für eine Carboxylgruppe charakteristischen CO_2H -Assoziationsbanden von $3300\text{--}2500/\text{cm}$, eine Estercarbonylbande bei $1734/\text{cm}$ und die Säurecarbonylbande bei $1693/\text{cm}$. Die IR- und NMR-Daten des Methylesters von **5a** stehen mit der für **5a** ermittelten Struktur im Einklang.

Der Verlauf der Oxydation von **3a** und **3b**

Obwohl mit einem Überschuß an Oxydationsmittel gearbeitet wurde, zeigte das IR-Spektrum der schnell verharzenden „Neutralfraktion“ des Reaktionsgemisches der Oxydation von **3a** neben der für **4a** zu erwartenden Carbonylbande um $1720/\text{cm}$ noch eine sehr intensive OH-Bande bei $3400/\text{cm}$ und eine $\text{C}=\text{C}$ -Bande mittlerer Intensität bei $1633/\text{cm}$. Im NMR-Spektrum der „Neutralfraktion“ (in CDCl_3) beobachtet man dementsprechend neben dem für **4a** charakteristischen CH_3CO -Signal weitere CH_3CO -Linien und für eine CH_3CH -Gruppierung typische Signale (s. Tab. 5, exp. Teil). Das Auftreten einer Doppelbindungsbande bei $1633/\text{cm}$ im IR-Spektrum zusammen mit der OH-Bande bei $3400/\text{cm}$ sowie des zusätzlichen CH_3CO -Signals bei τ 7.52 im NMR-Spektrum zeigen, daß neben der *trans*-Verbindung **4a** auch das



entsprechende *cis*-Isomere **10a** im Gleichgewicht mit seiner Hydratform **11a** gebildet wurde (s. unten). Die Signale für eine CH₃CH-Gruppe in Kombination mit einem weiteren CH₃CO-Signal bei τ 7.55 deuten auf das Vorliegen noch unvollständig oxydierter Verbindungen vom Typ **7** (s. Tab. 5, exp. Teil).

Für die Oxydation von **3b** werden aus den IR- und NMR-Daten der „Neutralfraktion“ die gleichen Ergebnisse wie für die Oxydation von **3a** erhalten. Eine Auftrennung und Isolierung der einzelnen Verbindungen **10a**, **b**, **11a**, **b**, **7a**, **b** war aber wegen der schnellen Verharzung der „Neutralfraktion“ nicht möglich.

Das Auftreten der aufgeführten Produkte wird verständlich, wenn man annimmt, daß das während der zweistufig verlaufenden Oxydation zuerst gebildete *trans*-3.4-Dihalogen-2-hydroxy-hexen-(3)-on-(5) (**7**) nicht nur direkt zu **4** weiteroxydiert, sondern unter den Oxydationsbedingungen — katalysiert durch die anwesende Säure — auch leicht von der *trans*- in die *cis*-Form **9** umgelagert wird¹⁵⁾. **9** liegt aber vollständig als cyclisches Tautomeres **8** vor^{15,16)} und scheidet somit aus dem Oxydationsvorgang **7** → **4** aus. **8** kann entweder noch zu **10** oxydiert werden mit sofortiger Bildung des Hydrats **11** oder unter Wanderung eines Restes¹⁷⁾ — in diesem Falle des Halogens — eine oxydative Spaltung der C-2/C-3-Bindung erfahren unter Bildung von **5**. Diese letztere Möglichkeit wird gestützt durch ähnliche bereits bekannte Umsetzungen: So entsteht aus 1.2-Dibrom-äthylen durch Oxydation mit Sauerstoff oder Peroxiden neben Bromessigsäure die α,α -Dibrom-essigsäure und aus Tetrabrom- bzw. Tetrachloräthylen Tribrom- bzw. Trichloressigsäure¹⁸⁾. Analog führt die Spaltung von 3-Oxo-2.5-dimethyl-tetrahydrofuran mit Kaliumpermanganat zu 3-Acetoxy-buttersäure¹⁹⁾.

Die Bildung von **6** ist formal durch eine Allylumlagerung mit nachfolgender Spaltung der C-2/C-3-Bindung zu erklären. Wie jedoch ein Blindversuch zeigt, wird **3b** unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation, aber ohne Oxydationsmittel, nicht verändert. **6** muß somit auch aus den Zwischenprodukten **7** oder **9** entstehen.

trans-cis-Umlagerung von 4a und 4b

Bestrahlt man Lösungen von **4a** oder **4b** in Petroläther in Gegenwart von etwas Wasser, so erhält man die entsprechenden *cis*-Isomeren **10a** und **10b**; diese lassen sich jedoch nicht als solche isolieren, da sie mit dem zugesetzten Wasser die 3.4-Dihalogen-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydro-furane (**11a**, **b**) bilden.

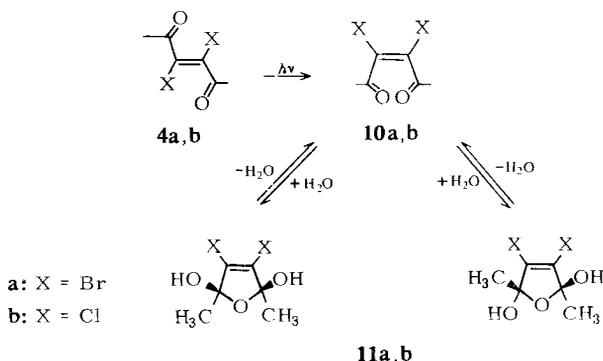
15) 15a) P. R. Jones, Chem. Reviews **63**, 461 (1963); 15b) E. A. Braude und C. J. Timmons, J. chem. Soc. [London] **1953**, 3132, 3138; 15c) R. Adams und T. R. Govindachari, J. Amer. chem. Soc. **72**, 158 (1950).

16) H. C. Volger, W. Brackmann und J. W. F. M. Lemmers, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **84**, 1203 (1965); V. V. Belogorodskii, E. G. Savich, L. A. P. Pavlova und E. D. Venns-Danilowa, Zhur. obsh. Khim. **36**, 2068 (1966), C. A. **66**, 94608 s (1967), J. Gen. Chem. USSR **36**, 2061 (1966).

17) K. B. Wiberg in Organic Chemistry, Vol. 5, Oxydation in Organic Chemistry, S. 138, Academic Press, New York-London 1965.

18) F. Swarts, Bull. Acad. roy. Belgique **36**, 532 (1898), C. **1899** I, 588; Beilstein **1**, 188, 190, 192.

19) G. Dupont, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **154**, 489 (1912).



Diese Dihydrofurane **11a** und **11b** sind nicht sehr beständig; sie verwandeln sich nach kurzer Zeit unter Wasserabgabe in polymere Schmierer. Es gelang daher nicht, daraus durch Entwässerung mit Phosphorpentoxid die reinen *cis*-Isomeren herzustellen. In Lösungsmitteln wie Chloroform und Benzol, die nicht als Wasserstoffbrückenakzeptoren fungieren können, erfolgt eine langsame Gleichgewichtseinstellung zwischen den Dihydrofuranen **11** und den offenkettigen *cis*-Hexendionen **10** zugunsten der letzteren. So beobachtet man z. B. für **11b** im NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) sofort nach dem Lösen zwei CH_3 -Signale der Methylgruppen am Dihydrofuranring bei τ 8.45 und 8.33 und ein schwaches Signal, charakteristisch für eine CH_3CO -Gruppe, bei τ 7.55, dessen Intensität im Laufe der Zeit auf Kosten der Signale bei τ 8.45 und 8.33 zunimmt. Ähnliches wurde auch für **11a** festgestellt. In Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid und Methanol, die starke Wasserstoffbrückenakzeptoren sind, liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite des Dihydrofuransystems. Ausgehend von einem sterisch einheitlichen Isomeren tritt hier eine langsame Äquilibrierung zwischen *cis*- und *trans*-ständigen Hydroxylgruppen am Dihydrofuran ein. So beobachtet man z. B. für **11b** in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel das CH_3 -Signal bei τ 8.62 und das OH-Signal bei τ 3.69. Die Intensität dieser Signale nimmt langsam zugunsten eines neuen CH_3 -Signals einer Methylgruppe am Dihydrofuranring bei τ 8.55 und eines OH-Signals bei τ 3.42 ab. Ein für eine CH_3CO -Gruppe charakteristisches Signal wurde nicht beobachtet.

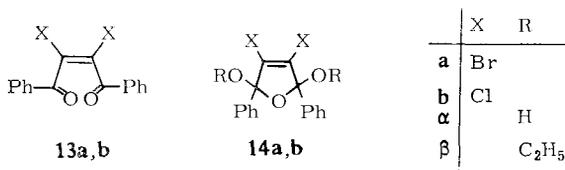
Die langsame Aufspaltung des Dihydrofuranrings in Chloroform-Lösung kann auch IR-spektroskopisch verfolgt werden. So zeigt eine kalt gesättigte Lösung von **11b** in Chloroform anfangs nur die Doppelbindungsfrequenz des Dihydrofuranrings bei 1655 und νOH bei 3400/cm. Nach einiger Zeit taucht eine neue Carbonylbande bei 1708, eine neue Doppelbindungsbande bei 1566 und eine neue OH-Bande bei 3690/cm auf.

Allgemein gilt, daß die Stabilität der Hydrate **11** von in 3.4-Stellung gleich-substituierten *cis*-Hexendionen-(2.5) von der Art des Substituenten abhängt. Sie nimmt in der Reihe $SCH_3 \cong H < CH_3 < Br < Cl$ zu. Für $X = SCH_3^{4)}$ und $H^{21)}$ als Substi-

²⁰⁾ C. B. Conant und R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. **47**, 881 (1925); R. E. Lutz, ebenda **52**, 3405 (1930).

²¹⁾ ^{21a)} J. Levisalles, Bull. Soc. chim. France **1957**, 997; ^{21b)} *cis*-Hexendion-(2.5) zeigt in DMSO in Gegenwart von H_2O nur das CH_3 -Signal für eine CH_3CO -Gruppierung (τ 7.79, $=CH-$ s 3.51).

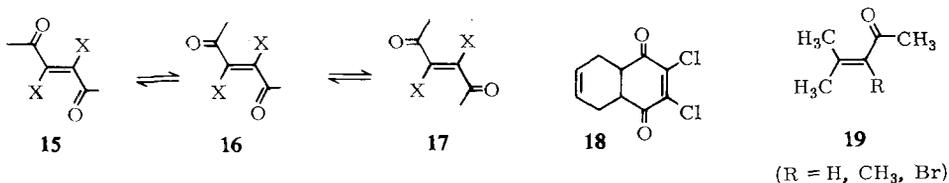
tuent ist eine Hydratform nicht nachweisbar²¹⁾, während das *cis*-3.4-Dimethylhexen-(3)-dion-(2.5) nur in Form seines Hydrats isoliert werden konnte und im übrigen die gleichen Eigenschaften wie **11a** und **11b** besitzt²²⁾.



Im Vergleich zu **10a** und **b** sind die *cis*-2.3-Dihalogen-1.4-diphenyl-buten-(2)-dione-(1.4) (**13**) stabil und lassen sich als solche isolieren^{20,23)}. Hydrate dieser ungesättigten 1.4-Diketone **13** vom Typ **14α** wurden noch nicht beobachtet. Es ist aber leicht möglich, die entsprechenden Acetale **14β** darzustellen²³⁾. Der Grund für die erhöhte Stabilität von **13** im Vergleich zu **10** ist wohl darin zu sehen, daß das Endionsystem in **13** durch Konjugation mit den Phenylresten zusätzlich stabilisiert wird und der Übergang in das Dihydrofuransystem **14** nicht den Verlust an zusätzlicher Mesomeriestabilisierung ausgleicht.

Diskussion der IR- und UV-Spektren von **4a** und **4b**

Wie aus dem Fehlen der C=C-Doppelbindungsfrequenz im IR-Spektrum der kristallisierten Verbindungen folgt, besitzen **4a** und **4b** *trans*-Konfiguration. Ferner geht daraus hervor, daß auch die Carbonylgruppen zentrosymmetrisch angeordnet sind, beide also entweder in *s-cis*- (wie in **15**) oder *s-trans*-Konformation (wie in **17**) vorliegen.



Die im Vergleich zu einem Chromophor mit *s-trans*-fixierten Carbonylgruppen (wie in **18**) niedrigen UV-Extinktionswerte (s. Tab. 1) von **4a** und **4b** sprechen für eine *s-cis*-Konformation der Carbonylgruppen (wie in **15**)^{24,25)}. In Analogie zu dem in

²²⁾ R. Criegee und D. Seebach, Chem. Ber. **96**, 2704 (1963).

²³⁾ R. E. Lutz und M. G. Reese, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3397 (1959).

²⁴⁾ ^{24a)} R. Mecke und K. Noack, Spectrochim. Acta [Berlin] **12**, 391 (1958); Chem. Ber. **93**, 210 (1960). ^{24b)} F. H. Cottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes und R. Skilton, J. chem. Soc. [London] **B 1967**, 1146.

²⁵⁾ H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, S. 209, 421 ff., J. Wiley Sons, N. Y., London 1965.

Tabelle 1. UV-Daten des *trans*-3.4-Dibrom-(**4a**) und -3.4-Dichlor-hexen-(3)-dions-(2.5) (**4b**), des *trans*-3.4-Dibrom-2-hydroxy-hexen-(3)-ons-(5) (**7a**) und des 2.3-Dichlor-4a.5.8.8a-tetrahydro-naphthochinons-(1.4) (**18**)*)

Verbindung	in Äthanol		in Cyclohexan	
	λ_{\max} (m μ)	ϵ	λ_{\max} (m μ)	ϵ
4a	275	2780	275	3110
	248	2710	248	3290
7a	277	960	274	1080
	235 sh	1040	233 sh	1260
4b	258	5820	258	5740
18 *)	—	—	270	11900

*) H. Hermann und W. Lüttke, unveröffentlicht.

2-Stellung mit Methyl oder Brom substituierten Mesityloxid **19**²⁶⁾ ist außerdem anzunehmen, daß die Carbonylgruppen stark aus der Konjugationsebene herausgedreht sind, wodurch die Extinktion der langwelligen UV-Übergänge noch weiter erniedrigt wird.

Wie aber das IR-Spektrum von **4a** und vor allem **4b** in Lösung mit dem Auftreten einer schwachen C=C-Doppelbindungsfrequenz bei 1570/cm zeigt, liegen **4a**, **b** in Lösung nicht nur in einer zentrosymmetrischen Anordnung der Carbonylgruppen wie in **15**, sondern auch in der unsymmetrischen Konformation **16** vor. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt in **4b**, wo neben der C=C-Bande noch eine Reihe zusätzlicher Banden wie z. B. eine C=O-Bande bei 1723/cm und eine C—Cl-Bande²⁷⁾ bei 792/cm auftritt (Tab. 2), deren relative Intensitäten bei Temperaturenniedrigung zunehmen. Dies legt den Schluß nahe, daß in Lösung ein Konformerengleichgewicht **15** \rightleftharpoons **16** \rightleftharpoons **17** vorliegt, in dem mit abnehmender Temperatur der Anteil an **16** zunimmt²⁸⁾.

Tabelle 2. IR-Daten des *trans*-3.4-Dibrom-(**4a**) und -3.4-Dichlor-hexen-(3)-dions-(2.5) (**4b**) in C₂Cl₄/CS₂-Lösung (L), als Film bei Raumtemperatur (FR), bei -42° (FT) und kristallisiert bei -50° (K) in cm⁻¹. s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter; n. b. = nicht beobachtet

	4b				4a	
	L	FR	FT	K	L	KBr
C=O	1728 s	1723 s	1722 s	—	1705 s	1710 s
	1712 s	1711 m	1714 sh	1712 m	—	—
	n. b.	1702 sh	1702 m	1702 sh	—	—
	n. b.	1694 sh	1692 m	1692 m	—	—
C=C	1570 w	1570 w	1580 w	—	1570 w	—
	1195 s	1198 s	1195 w	1200 s	1197 s	1195 s
	—	—	1210 w	—	—	—
C(2)—C(3)	878 m	881 m	881 m	880 s	—	—
	863 vw	866 w	866 m	—	—	—
C—Cl	785 sh	792 vw	793 m	—	—	—
	774 m	776 m	778 m	778 s	—	—

²⁶⁾ D. Izsak und R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London] **B 1966**, 251; H. H. Al-Jallo und E. S. Waight, ebenda **B 1966**, 75; K. Noack und R. N. Jones, Canad. J. Chem. **39**, 2225 (1961).

²⁷⁾ J. Dabrowsky und K. Kaminska-Trela, Bull. chem. Soc. Japan **39**, (12), 2565 (1966); J. Dabrowsky und J. Terpinsky, J. org. Chemistry **31**, 2159 (1966).

²⁸⁾ A. J. Bowles, W. O. George und W. F. Maddams, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, (7), 810.

Im Falle von **4a** mit dem voluminöseren Brom wird das Gleichgewicht wohl vorwiegend auf der Seite des Isomeren **15** liegen, wobei die Carbonylgruppen wahrscheinlich fast vollständig aus der C=C-Ebene gedreht sind. Mit dem etwas kleineren Chlor ist das Gleichgewicht aber etwas mehr in Richtung auf **16** oder sogar **17** verschoben; wahrscheinlich sind auch in **4b** die Carbonylgruppen ziemlich weitgehend aus der C=C-Ebene gedreht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 125, die Lichtabsorptionsspektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 137 UV aufgenommen. Die NMR-Spektren erhielten wir mit einem Varian-A 60-Gerät (Lösungsmittel Deuteriochloroform) mit TMS als innerem Standard.

trans-3.4-Dibrom-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3a**) (*meso* und *dl*)¹¹⁾: Zu 200 g *Hexin-(3)-diol-(2.5)* (**1**) (Gemisch aus *meso*- und *dl*-Form) und 100 g *Lithiumbromid* in 300 ccm Dimethylformamid läßt man im Dunkeln unter Rühren eine Lösung von 310 g (100 ccm) *Brom* in 500 ccm DMF so langsam tropfen, daß die Temperatur im Reaktionskolben nicht über 50° steigt. Man läßt dann die Reaktionslösung noch 12 Stdn. mit einem geringen Bromüberschuß im Dunkeln stehen, verdünnt mit 2–3 l Wasser, wobei das hochschmelzende Isomere (Schmp. 215°, *meso*-Form) rein ausfällt; überschüssiges Brom wird mit etwas Natriumhydrogensulfid entfernt. Nach Abfiltrieren der *meso*-Form von **3a** wird die Mutterlauge mit Äther (3 Portionen je 6mal) ausgezogen. Nach Verdampfen des Äthers bleibt das niedrigschmelzende Isomere (Racemat) zurück, das, zweimal aus Wasser umkristallisiert, bei 119–120° schmilzt. Gesamtausb. 429 g (84%).

Die *Diacetate* der *meso*-Form und des Racemats erhält man durch Umsetzung mit *Acetanhydrid*/Pyridin. Das *Diacetat* der *meso*-Form läßt sich aus Äthanol umkristallisieren: Schmp. 94–95°, das des Racemats aus Petroläther (40°): Schmp. 61°.

trans-3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3b**) (*meso* und *dl*): Das Diastereomerengemisch von **3b** wird analog **3a** durch Umsetzung von *Chlor* mit dem Diastereomerengemisch von **1** in Dimethylformamid in Gegenwart von *Lithiumchlorid* dargestellt. Die hochschmelzende *meso*-Form (Schmp. 176–177°) fällt beim Verdünnen mit Wasser aus und wird aus Wasser umkristallisiert. Das niedrigschmelzende Racemat (Schmp. 98–99°) wird mit Äther extrahiert und kann aus wenig Wasser oder Benzol umkristallisiert werden. Aus 200 g **1** erhält man insgesamt 270 g **3b** (82%). Die *Diacetate* von **3b** (*meso* und *dl*) werden wie die von **3a** dargestellt. Das *Diacetat* der *meso*-Form läßt sich aus Äthanol/Wasser (1:1) umkristallisieren, Schmp. 67–68°. Das *Diacetat* des Racemats kann i. Vak. destilliert werden, Sdp._{0,1} 74–75°.

IR- und NMR-Daten für die Diastereomeren von **3a** und **3b** und ihre *Diacetate* siehe Tab. 3 und 4.

trans-3.4-Dibrom-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4a**)

1. Aus *trans-3.4-Dibrom-hexen-(3)-diol-(2.5)* (**3a**) (*meso*): 10 g **3a** (*meso*) werden in 100 ccm Aceton unter Erwärmen gelöst. Anschließend läßt man langsam unter Rühren in der Siedehitze eine Lösung von 7.3 g *Chromtrioxid* (3 Mol) in 45 ccm Wasser und 10 ccm konz.

Tabelle 3. IR-Daten der diastereomeren *trans*-3.4-Dibrom- und -3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3a** und **3b**) sowie ihrer Diacetate (in cm^{-1})

Substanz- Verbin- dung	Alkohole				Diacetate						
	3a <i>meso</i>	3b	3a Racemat	3b	3a	<i>meso</i> 3b	3a	3b Racemat			
Schmp.	215°	177°	120°	99°	94--95°		67--68°		61°		fl.
Lösungs- mittel	Hostaflon/Nujol				KBr	Lsg. ^{a)}	Lsg. ^{a)}	KBr	Lsg. ^{a)}	Lsg. ^{a)}	Lsg. ^{a)}
OH	s	3260	3220	3330	3330	--	--	--	--	--	--
$\delta_s\text{CH}_3$	m	--	--	1372	1371	1371	1368	1368	1365	1386	1371
		1366	1365	1363	1363	--	--	--	--	--	--
C--O	s	1079	1080	1074	1078	1052	1050	1052	1062	1062	1066
		--	--	1068 ⁺	1072 ⁺	--	--	--	1044	1046	1050
	m	958	965	962	977	970	968	970	962	964	974
		--	--	954	963	--	--	--	--	--	--
	m	--	--	890	896	--	927 w	935 w	924	923	935
		862	874	852	864	908	908	915	904	907	917
C--Hal	m	704	770	696	770	713	716 704	774	715	716 704	772
C=O	s	--	--	--	--	1740	1754	1752	1740	1752	1750
OCOC	s	--	--	--	--	1232	1228	1223	1228	1226	1230

s = stark, m = mittel, w = schwach (Intensitäten), + Schulter; ^{a)} Lsg. = Lösung in $\text{C}_2\text{Cl}_4/\text{CS}_2$.

Tabelle 4. NMR-Daten der diastereomeren *trans*-3.4-Dihalogen-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3a** und **3b**) in Dimethylsulfoxid und ihrer Diacetate in CDCl_3 (τ -Werte, J in Hz)

	3a (<i>meso</i>)			3a (Racemat)			3b (<i>meso</i>)			3b (Racemat)		
	J	I		J	I		J	I		J	I	
Alkohole												
CH_3	d 8.85	6.5	3	8.87	6.5	3	8.82	6.5	3	8.85	6.5	3
CH	o 5.09	6.5	1	5.13	6.5	1	4.98	6.5	1	5.02	6.5	1
		4.5			4.8			4.8			5.0	
OH	d 4.35	4.5	1	4.52	4.8	1	4.69	4.8	1	4.69	5.0	1
Diacetate												
CH_3	d 8.64	6.5	3	8.66	6.5	3	8.61	6.5	3	8.62	6.5	3
CH	q 4.15	6.5	1	4.08	6.5	1	4.01	6.5	1	3.93	6.5	1
CH_3CO	s 7.93		3	7.93		3	7.92		3	7.92		3

Schwefelsäure zutropfen (ca. 45 Min.) und kocht noch 40 Min. unter Rückfluß. Die abgekühlte zweiphasige Reaktionslösung wird viermal mit insgesamt 700 ccm Äther ausgezogen, und die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgedampft, das zurückbleibende Öl (7.9 g) erstarrt im Eisschrank zu einem Kristallbrei, der kalt auf einer Fritte abgesaugt wird. Die derben, farblosen Blättchen von **4a** werden aus Petroläther (40°) umkristallisiert, Schmp. 56--57°, Ausb. bis zu 45%. Das ölige Filtrat beginnt nach kurzer Zeit zu verharzen. NMR-, UV- und IR-Daten siehe Tab. 5, 1 und 2.

Der Natriumhydrogencarbonatauszug wird nach Ansäuern mit $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ zweimal mit Äther ausgezogen. Man erhält ein braunes Öl, das im Eisschrank sehr langsam zu einer schmierigen Kristallmasse erstarrt, die auf dem Tonteller abgepreßt und aus wenig Benzol umkristallisiert wird: *2.2-Dibrom-3-acetoxy-buttersäure* (**5a**), Schmp. 97--98°. -- NMR: s. Tab. 6. Für das Vorliegen von **6a** im Gemisch s. Tab. 6.

Tabelle 5. Vergleich der NMR-Signale der Neutralfraktion der Oxydation der *trans*-3,4-Dibrom-hexen-(3)-diol-(2,5) (**3a**) mit denen des 3,4-Dibrom-hexen-(3)-dions-(2,5) (**4a**, *trans* und **10a**, *cis*) sowie des *trans*-3,4-Dibrom-2-hydroxy-hexen-(3)-ons-(5) (**7a**) in CDCl₃; τ -Werte

	Neutralfraktion	4a	10a	7a
CH ₃ CO	7.48	7.48	—	—
	7.52	—	7.52	—
	7.55	—	—	7.55
CH ₃	d 8.66	—	—	8.65 d
CH	q 5.06	—	—	5.06 q

Tabelle 6. NMR-Daten von 2,2-Dibrom-3-acetoxy-buttersäure (**5a**) und *trans*-2-Chlor-croton-säure (**6b**) sowie die der rohen Natriumhydrogencarbonatauszüge der Oxydation von **3a** und **3b** in τ -Werten (in CDCl₃)

	CH ₃ d ($J = 6$ Hz)	--CH-- q	CH ₃ CO s	CH ₃ d ($J = 7$ Hz)	--CH-- q
5a	8.40	4.43	7.85	—	—
6b	—	—	—	8.01	2.65
Oxydation von 3a (Reaktionsgemisch)	8.40	4.43	7.85	*)	—
Oxydation von 3b (Reaktionsgemisch)	8.49	4.38	7.89	8.01	2.68

*) Nicht sicher bestimmbar neben den Signalen von **5a**, da zu intensivsschwach. Daß **6a** im Gemisch vorliegt, erkennt man am Auftreten der für **6a** sehr charakteristischen Doppelbindungsbande bei 1610/cm im IR-Spektrum des Hydrogencarbonatauszuges der Oxydation von **3a**.

5a. IR (KBr): Assoziationsbanden von 3300–2500; ν C=O (Ester) 1734 (s); ν C=O (Säure) 1693 (m); δ OH 1394 (m); δ CH₃ (s) 1372/cm (m).

5a gibt mit Diazomethan den *Methylester*, Sdp._{0,2} 78°.

NMR (CDCl₃): CH₃ d τ 8.48 (3); --CH-- q 4.48 (1) ($J = 6$ Hz); CH₃CO s 7.91 (3); OCH₃ s 6.08 (3).

IR (Film): ν C=O 1750 (s); δ CH₃ s 1370 (m); C---CO---O 1255 sh, 1222/cm (s).

2. Aus *trans*-3,4-Dibrom-hexen-(3)-diol-(2,5) (**3a**, Racemat): 10 g **3a** (Racemat) werden unter den gleichen Bedingungen wie die *meso*-Form oxydiert. Nach Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl (7,8 g), das auch im Eisschrank nicht kristallisiert. Um das entstandene **4a** zu isolieren, wird das Öl mit 200 ccm siedendem Petroläther (40°) extrahiert. Nach Eindampfen der Petrolätherauszüge bleibt ein Öl zurück, das jetzt im Eisschrank zu einem Kristallbrei erstarrt, der kalt über einer Fritte abgesaugt oder auf dem Tonteller abgepreßt wird. Die Ausb. an **4a** beträgt maximal 5%. Aus dem Natriumhydrogencarbonat-auszug erhält man gleichfalls **5a**.

trans-3,4-Dibrom-2-hydroxy-hexen-(3)-on-(5) (**7a**): 10 g **3a** werden in 200 ccm Aceton in der Siedehitze gelöst. Dann läßt man langsam unter Rühren eine Lösung von 2,5 g Chromtrioxid (0,66 Mol) in 13 ccm Wasser und 2,7 ccm konz. Schwefelsäure so zutropfen, daß die Lösung nicht zu heftig siedet und das Chromtrioxid von Tropfen zu Tropfen fast entfärbt ist. Anschließend wird mit 700 ccm Wasser versetzt, wobei Ausgangsprodukt (4,9 g) ausfällt. Es wird abfiltriert und das Filtrat mit insgesamt 1 l Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein Öl (3 g), aus dem im Eisschrank feine Nadeln ausfallen. Dies ölige

Gemisch wird auf dem Tonteller abgepreßt. So erhält man 0.9 g **7a**, das aus Petroläther (40°) umkristallisiert wird, Schmp. 57°.

NMR- und UV-Daten siehe Tab. 5 und 1.

IR (in Lösung): ν_{OH} 3585 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1718 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1615/cm (vw).

trans-3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4b**)

1. Aus *trans*-3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3b**) (*meso*-Form): 6.8 g **3b** (*meso*) werden in 100 ccm Aceton gelöst. Dazu läßt man in der Siedehitze im Verlauf von 60 Min. unter Rühren eine Lösung von 7.3 g Chromtrioxid (3 Mol) in 45 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure tropfen. Anschließend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte zweiphasige Reaktionslösung wird viermal mit insgesamt 700 ccm Äther ausgezogen und der zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit Wasser gewaschene Ätherauszug nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Zurück bleibt ein gelbes Öl (3.9 g), aus dem sich durch Destillation über eine kleine Vigreux-Kolonnen (20 cm) **4b** in einer Ausb. bis zu 30% abtrennen läßt, Sdp._{0.1} 63°.

NMR: CH₃ s τ 7.48. — UV- und IR-Daten siehe Tab. 1 und 2.

Mitunter fallen nach einmaligem Destillieren aus der Fraktion von **4b** farblose Kristalle in geringer Menge aus. Es handelt sich um 3.4-Dichlor-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydrofuran (**11b**), Schmp. 105°.

Aus dem Natriumhydrogencarbonatauszug werden 0.9 g eines gelben Öls isoliert, aus dem sehr schnell farblose Nadeln auskristallisieren, die auf einer Fritte abgesaugt werden. Es handelt sich um *trans*-2-Chlor-crotonsäure (**6b**), Schmp. 98° (Lit.²⁹): 99.5°) (aus Petroläther 70°). Bei dem zurückbleibenden Öl handelt es sich wahrscheinlich um **5b** s. Tab. 6.

NMR-Daten siehe Tab. 6.

6b. IR (KBr): C=O 1675 (s); C=C 1620 (m); CH₃ as, s 1430, 1380/cm (m, vw).

2. Aus *trans*-3.4-Dichlor-hexen-(3)-diol-(2.5) (**3b**, Racemat): 6.8 g **3b** (Racemat) werden unter den gleichen Bedingungen wie die *meso*-Form oxydiert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbes Öl (1.8 g). Durch Destillation über eine kleine Vigreux-Kolonnen wird bis zu 13% **4b** abgetrennt. Aus dem Natriumhydrogencarbonatauszug erhält man 1.5 g eines Öls, das vorwiegend aus *trans*-2-Chlor-crotonsäure (**6b**) besteht.

3.4-Dibrom- und 3.4-Dichlor-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydrofuran (**11a** und **11b**): 2.0 g *trans*-3.4-Dibrom-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4a**) in 100 ccm Petroläther werden in Gegenwart von 3 ccm Wasser 3 Tage mit einem Quarzhochdruckbrenner (Q 81) bestrahlt. Im Laufe der Zeit fällt **11a** (1.1 g) aus, das abfiltriert und an der Luft getrocknet wird. Engt man die Petrolätherlösung auf 20 ccm ein und läßt sie im Kontakt mit Wasser längere Zeit im Eisschrank stehen, erhält man nochmals 0.8 g **11a**, Gesamtausb. 1.9 g (90%). Schmp.: ab 50° Zers.

IR (KBr): ν_{OH} 3400 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1633/cm (m).

NMR: CH₃ s τ 8.43.

Bereits nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft sowie beim Trocknen über Phosphor-pentoxid erhält man braune Schmierer.

Aus 2.0 g *trans*-3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4b**) entsteht unter den gleichen Bedingungen **11b**. Aus Benzol Schmp. 105°.

IR (KBr): ν_{OH} 3390 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1655/cm (m).

NMR (CDCl₃): CH₃ s τ 8.45.

²⁹ F. D. Chattaway und H. Irving, J. chem. Soc. [London] 1929, 1045.

Tabelle 7. Analysen, Schmelz- und Siedepunkte der dargestellten Verbindungen

Verbindung	Schmp. Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	Br(Cl)
3a (<i>meso</i>)	215°	C ₆ H ₁₀ Br ₂ O ₂	Ber.	—	—
	—		Gef.	—	—
3a (±)	120°	C ₆ H ₁₀ Br ₂ O ₂	Ber.	—	—
	—		Gef.	—	—
Diacetat von 3a (<i>meso</i>)	95°	C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ O ₄ (357.9)	Ber.	33.54	3.94 44.70
	—		Gef.	33.65	3.92 44.55
Diacetat von 3a (±)	61°	C ₁₀ H ₁₄ Br ₂ O ₄ (357.9)	Ber.	33.54	3.94 44.70
	—		Gef.	33.73	3.97 45.10
3b (<i>meso</i>)	177°	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ (185.0)	Ber.	38.85	5.45 38.30
	—		Gef.	38.85	5.42 38.25
3b (±)	99°	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ O ₂ (185.0)	Ber.	38.85	5.45 38.30
	—		Gef.	39.00	5.41 38.30
Diacetat von 3b (<i>meso</i>)	68°	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ (269.0)	Ber.	44.65	5.24 26.40
	—		Gef.	44.79	5.31 26.22
Diacetat von 3b (±)	—	C ₁₀ H ₁₄ Cl ₂ O ₄ (269.0)	Ber.	44.65	5.24 26.40
	75°/0.1		Gef.	44.59	5.19 26.41
4a	56—57°	C ₆ H ₆ Br ₂ O ₂ (269.8)	Ber.	26.75	2.24 59.30
	—		Gef.	26.82	2.28 59.20
5a	98°	C ₆ H ₈ Br ₂ O ₄ (303.9)	Ber.	23.70	2.66 52.60
	—		Gef.	23.80	2.67 52.40
Methylester von 5a	—	C ₇ H ₁₀ Br ₂ O ₄ (317.9)	Ber.	26.50	3.17 50.40
	78°/0.2		Gef.	27.20	3.22 50.35
7a	57°	C ₆ H ₈ Br ₂ O ₂ (271.9)	Ber.	26.52	2.97 58.70
	—		Gef.	26.75	2.92 58.50
4b	—	C ₆ H ₆ Cl ₂ O ₂ (180.9)	Ber.	39.80	3.34 39.20
	63°/0.1		Gef.	40.19	3.38 39.05
11a	50° Zers.	C ₆ H ₈ Br ₂ O ₃ (287.9)	Ber.	25.10	2.80 55.40
	—		Gef.	25.13	2.72 55.70
11b	105°	C ₆ H ₈ Cl ₂ O ₃ (199.0)	Ber.	36.18	4.04 35.50
	—		Gef.	36.82	4.00 35.40

[343/70]