

Heinrich Hermann und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, XI¹⁾

Verbindungen mit dem Thioindigogrundchromophorsystem: Darstellung und Eigenschaften von 3.4-Bis-alkylmercapto- hexen-(3)-dionen-(2.5)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 6. Oktober 1970)

Der Austausch der beiden Halogenatome von *trans*-3.4-Dibrom- und -3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (**4** und **5**) gegen Alkylmercaptane wird untersucht. Mit Brom als Abgangsgruppe erfolgt neben einfachem Austausch quantitativ eine reduktive Entbromierung zu *trans*-3-Methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (**7a**), während mit Chlor als Abgangsgruppe zweifacher Austausch zu *trans*-3.4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dionen-(2.5) (**6a–e**) stattfindet. Diese zeigen nicht die spektroskopischen und chemischen Eigenschaften, die man für dieses – in der Verknüpfung ihrer funktionellen Gruppen dem Thioindigogrundchromophor entsprechende – System erwartet, sondern sie verhalten sich wie einfache β -alkylmercapto- α - β -ungesättigte Ketone. Die Abhängigkeit der Konformation und der spektroskopischen Eigenschaften von der Größe der Alkylreste am Schwefel wird diskutiert.

Theoretical and Spectroscopic Investigations of Indigo Dyes, XI¹⁾

Compounds with the Basic Chromophore of Thioindigo: Preparation and Properties of 3.4-Bis(alkylthio)hex-3-ene-2.5-diones

The nucleophilic exchange of halogen in *trans*-3.4-dibromo- and -3.4-dichlorohex-3-ene-2.5-dione (**4** and **5**) with alkanethiols is studied. With bromine as leaving group substitution and reductive debromination leads to the formation of *trans*-3-methylthiohex-3-ene-2.5-dione (**7a**). With chlorine the expected *trans*-3.4-bis(alkylthio)hex-3-ene-2.5-diones (**6a–e**) are formed. These have the same structure and geometry as the basic chromophore of thioindigo, but they do not show the corresponding typical chemical and spectroscopic properties. They rather behave spectroscopically like β -alkylthio- α , β -unsaturated ketones. Conformation and spectroscopic properties of **6a–e** are discussed with respect to the sterical requirements of the different groups at the sulfur atoms.

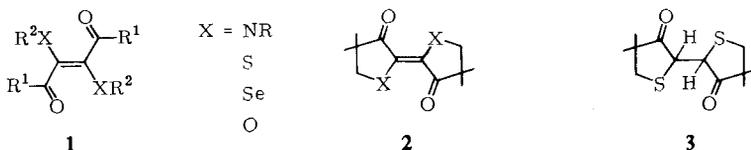
Wie HMO- und PPP-Rechnungen ergeben hatten²⁾ und wie durch Synthese von **2** mit X = Schwefel, Stickstoff und Selen experimentell bewiesen werden konnte³⁾, besitzt ein planares System vom Typ **1** noch alle für die Klasse der Indigofarbstoffe charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. eine ungewöhnlich langwellige Absorption

¹⁾ X. Mitteil.: H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **104**, 479 (1971), vorstehend.

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

³⁾ ^{3a)} H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708, 1715 (1968); ^{3b)} E. Wille und W. Lüttke, unveröffentlicht; ^{3c)} L. Fijtjer und W. Lüttke, unveröffentlicht.

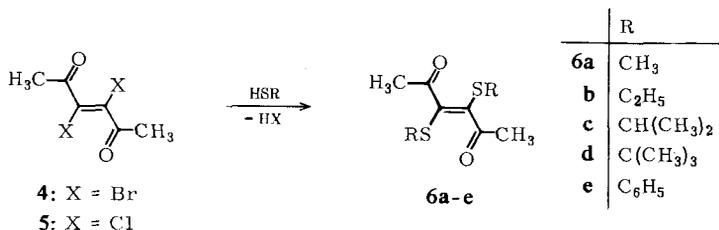
im Elektronenspektrum, leichte Reduzierbarkeit zur entsprechenden Leukoform (3) und hohe thermische Stabilität. In 2 ist die Planarität des Chromophors 1 durch den Einbau der Carbonylgruppen in den Fünfring gewährleistet. In einem offenen System



1 mit frei drehbaren Carbonyl- und Donatorgruppen XR^2 wird dagegen – wie schon aus Untersuchungen an α,β -ungesättigten Ketonen bekannt ist⁴⁾ – keine vollständig ebene Einstellung dieser Gruppen mehr möglich sein.

Je nach dem Ausmaß der Verdrillung der funktionellen Gruppen des Chromophors um die formalen Einfachbindungen von 1 ist eine abgestufte Änderung der charakteristischen Eigenschaften gegenüber dem planar-fixierten chromophoren System 2 zu erwarten, wodurch ein vertiefter Einblick in die Natur des chromophoren Systems in 1 möglich sein sollte.

Besonders leicht zugänglich sind Verbindungen vom Typ 1 mit *trans*-Konfiguration, in denen R^2 variiert wird. So lassen sich 3.4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dione-(2.5) (6) durch den stereospezifisch verlaufenden nucleophilen Halogenaustausch^{5,6)} an *trans*-3.4-Dibrom- (4) bzw. -3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (5)¹⁾ gegen Alkylmercaptane darstellen. Über die spektroskopischen Eigenschaften der Dione 6 wird nachstehend berichtet.



Austausch des Broms in 4

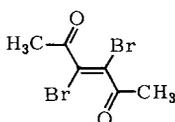
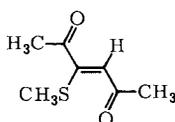
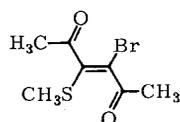
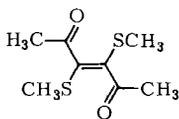
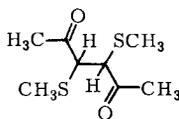
Mit äquivalenten Mengen Triäthylamin als Base und Methylmercaptan als Nucleophil erhält man aus 4, in Benzol als Lösungsmittel, ein Substanzgemisch, aus dem sich durch chromatographische Auftrennung neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt 4 als Hauptprodukte das schwach gelbe *trans*-3-Methylmercapto-hexen-(3)-

⁴⁾ H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] **B 1966**, 75; K. Noack und R. N. Jones, Canad. J. Chem. **39**, 2225 (1961); R. Mecke und K. Noack, Spectrochim. Acta [Berlin] **12**, 391 (1958); Chem. Ber. **93**, 210 (1960); R. L. Erskine und E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3425; F. H. Gottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes und R. Skilton, ebenda **B 1967**, 1146.

⁵⁾ S. Patai, Z. Rappoport in The Chemistry of Alkenes, Edit. S. Patai, S. 469 ff., Interscience Publ., London-New York-Sydney 1964.

⁶⁾ ^{6a)} D. Landini und F. Montanari, Chem. Commun. **1967**, 180; ^{6b)} D. Landini, F. Montanari, G. Modena und F. Naso, J. chem. Soc. [London] **B 1969**, 243.

dion-(2.5) (**7a**) und 3.4-Bis-methylmercapto-hexandion-(2.5) (**9a**) (als Diastereomergemisch) sowie in geringer Menge auch *trans*-3-Brom-4-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (**8a**) isolieren läßt⁷⁾.

**4****7a****8a****6a****9a**

Das gewünschte **6a** war nicht einmal in Spuren nachzuweisen. Es findet hier also hauptsächlich eine reduktive Entbromierung zu **7a** statt, wie es beim Versuch des zweifachen Austausches von Brom gegen Alkylmercaptane schon für andere aktivierte und zweifach bromsubstituierte Äthylene beobachtet worden war⁸⁾. **9a**, die „Leukoform“ von **6a**, entsteht im Laufe der Reaktion durch basenkatalysierte Anlagerung von Methylmercaptan an **7a**: gibt man zu einer benzolischen Lösung von **7a** und Methylmercaptan einen Tropfen Triäthylamin, so kann man **9a** nach kurzer Zeit zu fast 100% isolieren.

Austausch des Chlors in 5

Anders als das Brom in **4** reagiert das Chlor in **5** „normal“^{8b)}, es findet glatt zweifacher Austausch gegen Methylmercaptid und keine reduktive Enthalogenerung statt. Setzt man **5** mit Alkylmercaptanen und Triäthylamin um, so erhält man stets nebeneinander die Verbindungen **6**, **9**, **12**, **14**, **15** und **16**.

Ihre relativen Ausbeuten hängen vom verwendeten Lösungsmittel, von der Art des Nucleophils (RSH/Triäthylamin oder NaSR), von der Natur des Alkylrestes am Schwefel und von der Aufarbeitungsmethode ab. Die Auswirkung dieser verschiedenen Faktoren sei am Beispiel der Einführung des SCH₃-Restes erläutert.

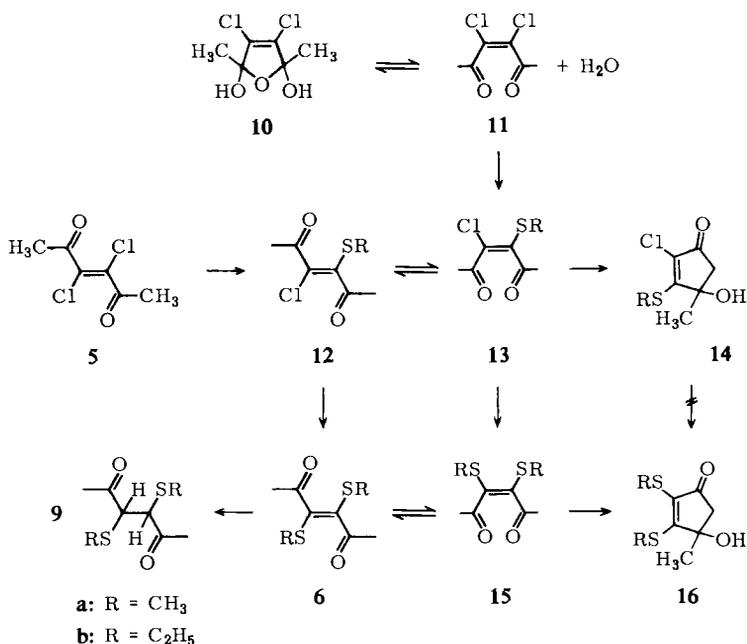
a) *Abhängigkeit vom Lösungsmittel*: Nach 20 Stdn. Reaktionszeit erhält man in Benzol als Reaktionsmedium mit HSCH₃/Triäthylamin als Nucleophil hauptsächlich Produkte des einfachen Austausches, **12a** und **13a**^{*)}. **6a**, **15a**^{*)} und **9a** entstehen

^{*)} Die Bildung von **13a** bzw. **15a** folgt aus der Isolierung von **14a** bzw. **16a**.

⁷⁾ Der Austausch des Broms in **4** gegen Natriummethylmercaptid führt sowohl bei Variation des Lösungsmittels (Methanol, DMF, Aceton) als auch der Temperatur (Raumtemperatur und bei -72°) lediglich zu rotbraunen Schmier, in denen das gewünschte *trans*-3.4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (**6a**) und auch **7a** und **9a** nur in Spuren chromatographisch nachgewiesen werden konnten.

⁸⁾ H. Fiesselmann, Erlangen, persönliche Mitteilung; ^{8a)} S. Kroll, Dissertation, Univ. Erlangen 1961; ^{8b)} F. Horn, Dissertation, Univ. Erlangen 1965.

nur in untergeordneten Mengen, die bei Verdopplung der Reaktionszeit nur geringfügig zunehmen. Es erfolgt also bei Raumtemperatur schnell ein einfacher Austausch zu **12a**, das mit seinem *cis*-Isomeren **13a** — durch Triäthylamin katalysiert (s. u.) — im Gleichgewicht steht. Erst nach längeren Reaktionszeiten (bei Raumtemperatur mehrere Wochen) hat ein weitgehender zweifacher Austausch stattgefunden. Die relative Ausbeute von **6a** (*trans*) zu **15a** (*cis*)* ist nach diesen langen Reaktionszeiten die gleiche wie beim Austausch des Chlors im 3,4-Dichlor-2,5-dihydroxy-2,5-dimethyl-2,5-dihydro-furan (**10**), dem Hydrat des *cis*-3,4-Dichlor-hexen-(3)-dions-(2,5) (**11**)¹⁾, in Benzol als Lösungsmittel. Man isoliert nach entsprechender Aufarbeitung (s. u.) unabhängig von der Konfiguration des Ausgangsproduktes vorwiegend **16a**, das cyclische Isomere von **15a**, neben wenig **6a**, **9a** und **12a**.



In Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel erfolgt dagegen bei gleichem Nucleophil auch der Austausch des zweiten Chlors in **12a** relativ schnell: bereits nach zwei Stunden läßt sich **12a** nur noch in Spuren nachweisen. Hauptprodukte sind **6a** und sein *cis*-Isomeres **15a***) neben **9a**, der „Leukoform“ von **6a**. **9a** ist wahrscheinlich durch Reduktion von **6a** oder **15a** entstanden, denn ein orientierender Versuch zeigt, daß **6a** in DMF durch Methylmercaptan in Gegenwart von Triäthylamin leicht zu **9a** reduziert wird.

Ähnliche Reaktivitätsunterschiede in Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurden auch für die anderen eingesetzten Alkylmercaptane beobachtet. Mit Thiophenol erfolgt dagegen auch in Benzol wie in DMF als Reaktionsmedium der zweite Austauschschritt rasch, und es wird nur **6e** bzw. **16e** isoliert.

b) *Abhängigkeit von der Aufarbeitungsmethode und Art des Nucleophils*: Beim Austausch des Chlors gegen Methylmercaptan in Gegenwart von Triäthylamin in Benzol und in DMF als Reaktionsmedium erfolgt primär keine Cyclisierung zu **14** und **16**, sondern nur eine *trans-cis*-Isomerisierung von **12** zu **13** bzw. **6** zu **15**. Cyclisierung tritt erst nachträglich bei der chromatographischen Auftrennung der Reaktionsprodukte an Aluminiumoxid ein. Durch Chromatographie an Kieselgel kann sie weitgehend vermieden werden, und es ist so möglich, die *cis*-Verbindungen **13** und **15** zu isolieren⁹⁾.

Führt man den Austausch mit NaSCH₃ durch, erhält man in Benzol/Methanol oder Methanol nur **14a** und nicht einmal in Spuren **6a** und **12a**. Als Nebenprodukt tritt in geringer Menge lediglich **9a** auf. Auch in DMF bildet sich mit NaSCH₃ ein Gemisch aus **14a** und **16a**, in dem jetzt aber **16a** überwiegt. **6a** kann nur in Spuren chromatographisch nachgewiesen werden. Während man also mit Triäthylamin als Base am Ende der Reaktion die im thermodynamischen Gleichgewicht **6a** \rightleftharpoons **15a** vorliegende Menge an **6a** isolieren kann, erfolgt mit NaSCH₃ anscheinend bereits in der Reaktionslösung eine Cyclisierung, wodurch die *cis*-Formen **13a** und **15a** durch Umwandlung in **14a** bzw. **16a** dem Gleichgewicht irreversibel entzogen werden, so daß die Ausbeuten an **12a** und **6a** stark abnehmen. Unter den Reaktionsbedingungen findet dabei, wie ein Versuch zeigt, in **14a** kein Chloraustausch zu **16a** statt. Daraus ist zu schließen, daß in DMF **16a** nur aus **15a** durch Cyclisierung entstanden sein kann, daß der Chloraustausch in **12a** schneller erfolgt als die *trans-cis*-Isomerisierung und die Cyclisierung zu **14a**, und weiterhin, daß das Chlor in **14a** in der für einen nucleophilen Angriff desaktivierten α -Stellung zur Carbonylgruppe stehen muß.

Die Struktur der cyclischen Isomeren vom Typ **14** und **16** ergibt sich aus Analyse, NMR- und IR-Spektren. Die Entschwefelung von **16a** und **16e** mit Raney-Nickel liefert 1-Methyl-cyclopenten-(2)-on-(4), die von **6a** Acetonylacetone.

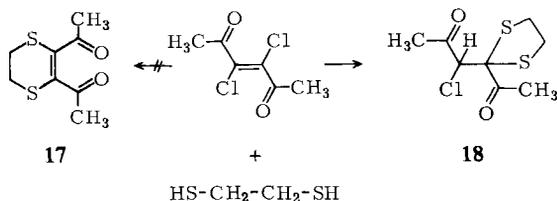
c) *Abhängigkeit von Art und Größe der Reste am Schwefel*: Führt man den Chloraustausch in **5** mit Thiophenol, Äthyl-, Isopropyl- oder tert.-Butylmercaptan in DMF und mit Triäthylamin als Base durch, so zeigt sich, daß mit zunehmender Sperrigkeit des Restes am Schwefel bei gleicher Reaktionszeit die Ausbeute an den *trans*-3.4-Bisalkylmercapto-hexen-(3)-dionen-(2.5) **6** zunimmt und die der cyclischen Isomeren (nach Aufarbeitung an Aluminiumoxid) entsprechend zurückgeht. Auffallend ist zudem, daß die Bildung der Hexandione **9**, die beim Austausch mit Methylmercaptan als störende Nebenreaktion auftritt, hier vollständig unterdrückt wird. Mit äquimolaren Mengen Äthylmercaptan erhält man neben dem Produkt des zweifachen Austausches **6b** (Ausb. 42%) und den cyclischen Isomeren **14b** und **16b** auch noch etwas **12b** (einfacher Austausch), während mit Isopropylmercaptan neben einem Gemisch der cyclischen Isomeren **14c** und **16c** nur **6c** (Ausb. 62%) isoliert wird. Mit tert.-Butylmercaptan entsteht **6d** sogar zu 81%, und nur noch wenig cyclisches Isomeres, vor allem **14d**. Mit Thiophenol werden **6e** und **16e** erhalten, deren relative Ausbeute vom Lösungsmittel abhängt: In DMF ist bei gleicher Reaktionszeit die Ausbeute an **6e** wesentlich geringer (17%), die an **16e** höher (67%) als in Benzol (**6e**: 67%, **16e**: 17%).

⁹⁾ Diese Art der Aufarbeitung wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für **15a** durchgeführt; alle anderen Reaktionsgemische wurden an Aluminiumoxid chromatographiert.

Daß die Carbonylgruppen in allen hier isolierten Hexen-(3)-dionen-(2.5) in *trans*-Konfiguration vorliegen, ergibt sich für **6b–e** aus ihrem IR-Spektrum, das für die kristallisierten Verbindungen keine C=C-Doppelbindungsfrequenz zeigt (s. Tab. 2), wie für ein zentrosymmetrisches Molekül zu erwarten (s. u.). Ferner ist auch den Hexen-(3)-dionen-(2.5) wie **6a**, **7a**, **8a** und **12a** und **b**, bei denen eine Entscheidung auf Grund des IR-Spektrums nicht möglich ist, *trans*-Konfiguration zuzuordnen, da sie, wie auch **6b–e**, nach der Chromatographie an Aluminiumoxid noch als offenkettige Hexen-(3)-dione-(2.5) isoliert werden können, während die *cis*-Isomeren unter diesen Bedingungen quantitativ in die Cyclopentenone vom Typ **14** und **16** umgewandelt werden.

Die Einstellung der *trans-cis*-Gleichgewichte $6 \rightleftharpoons 15$ und $12 \rightleftharpoons 13$ wird durch Triäthylamin katalysiert. Die Lage dieses Gleichgewichts hängt vom Volumen der Reste am Schwefel ab. Versetzt man eine Lösung von **6a** oder **6e** in DMF mit einem Tropfen Triäthylamin, so lassen sich nach 10 Std. bei Raumtemperatur etwa 60% der *cis*-Form **15a** bzw. **15e** in Form ihrer cyclischen Isomeren **16a** bzw. **e** und nur noch etwa 20% der entsprechenden *trans*-Isomeren isolieren. Für R = Methyl oder Phenyl (in DMF als Lösungsmittel) ist also das *cis*-Isomere stabiler als das *trans*-Isomere, wie bereits mehrfach für mit Schwefel mono- bzw. disubstituierte Äthylene beobachtet^{6,10}. Mit wachsendem Volumen der Reste nimmt aber die Stabilität der *trans*-Isomeren zu, wie aus dem Gang der Ausbeute in Abhängigkeit von R geschlossen werden kann.

Der Versuch, mit Äthylendithiol in Benzol durch Chloraustausch zu einem Chromophor vom Typ **17** — mit im Dihydrodithiinring fixierten Resten am Schwefel — zu gelangen, blieb erfolglos und führte vielmehr durch einen doppelten nucleophilen Angriff am gleichen Kohlenstoffatom in hoher Ausbeute zu **18**.



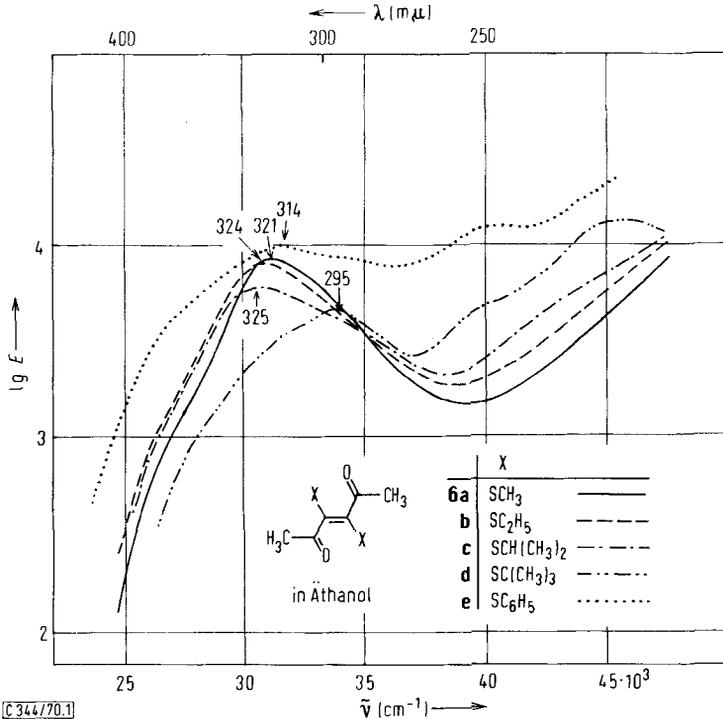
Ähnliche Produkte wie **18** konnten für die einfachen Alkylmercaptane als Nucleophile nicht nachgewiesen werden.

IR- und UV-Spektren der 3,4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dione-(2.5) (**6a–e**)

Alle *trans*-3,4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dione-(2.5) (**6a–e**) entsprechen zwar in ihrer Atomanordnung dem Thioindigogrundchromophor **2.2.3**), zeigen aber trotzdem nicht die für dieses System zu erwartende ungewöhnlich langwellige Absorp-

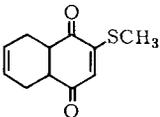
¹⁰) W. Schroth, Tetrahedron Letters [London] **1965** (3), 195; H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. West, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4756 (1956); K. D. Gundermann, Angew. Chem. **75**, 1197, 1202 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 674 (1963); Z. Rappoport, Adv. Phys. Org. Chem., Vol. 7, S. 41, Academic Press, London-New York 1969.

tion, die hohe thermische Stabilität und die leichte Reduzierbarkeit³⁾. **6a**–**e** sind vielmehr sowohl in Lösung wie im Kristall farblos oder nur schwach gelb. Ihre längstwelligen Absorptionsmaxima liegen zwischen 325 und 295 m μ (s. Tab. 1 und Abbild. 1). Sie absorbieren somit im gleichen Bereich wie **7a**, **12a**, **12b** und sogar

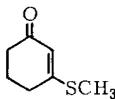


Abbild. 1. UV-Spektren von 3,4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dionen-(2,5) (**6a**–**e**) in Äthanol

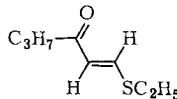
kürzerwellig als **19**¹¹⁾ mit nur einer SR-Gruppe als Auxochrom am Endionsystem. Sie liegen auch nur um etwa 30 m μ längerwellig als die Maxima einfacher β -alkylmercapto- α,β -ungesättigter Ketone wie **20**¹²⁾ und **21**¹³⁾.



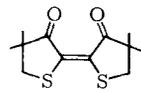
19



20



21



22

¹¹⁾ V. Georgian und L. L. Skaletzky, J. org. Chemistry **29**, 51 (1964).

¹²⁾ H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waight, J. chem. Soc. [London] **B 1966**, 73; K. Bowden, E. A. Braude und E. R. H. Jones, ebenda **1946**, 948.

¹³⁾ N. J. Leonard und J. A. Adamic, J. Amer. chem. Soc. **81**, 595 (1959).

Tabelle 1. UV-Daten von *trans*-3.4-disubstituierten Hexen-(3)-dionen-(2.5) (**6a**—**e**, **7a**, **12a**, **b**), von *trans*- und *cis*-3.3'-Dioxo-4.4.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidin (**2** und **22**), von *cis*-3.4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (**15a**), 1-Methylmercapto-cyclohexen-(1)-on-(3) (**20**), 2-Methylmercapto-4a.5.8.8a-tetrahydro-naphthochinon-(1.4) (**19**) und 1-Äthylmercapto-hexen-(1)-on-(3) (**21**)

Nr.	Verbindungen mit <i>trans</i> -Konfiguration		in Äthanol		in Cyclohexan	
	R	R'	λ_{\max} (m μ)	ϵ	λ_{\max} (m μ)	ϵ
2			453	12300	450	13400
7a	H	SCH ₃	316	7600	311	6900
12a	Cl	SCH ₃	321	8570	315	8650
12b	Cl	SC ₂ H ₅	320	7750	316	7800
6a	SCH ₃	SCH ₃	321	8220	315	8480
6b	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	324	8150	318	7540
6c	SCH(CH ₃) ₂	SCH(CH ₃) ₂	325	5960	319	5540
6d	SC(CH ₃) ₃	SC(CH ₃) ₃	295	4160	294	3940
			246	4760	246	4550
			220	6350	218	6220
6e	SPh	SPh	314	9470	314	9680
	Verbindungen mit <i>cis</i> -Konfiguration					
22			407	12300	394	11300
15a			324	9000	318	8750
19			332	6800		
21			—	—	292	15000
20			287	19000	—	—

Da anzunehmen ist, daß in den *trans*-Verbindungen **6a**—**e** die Carbonylgruppen im Kristall^{14, 15, 16}) wie auch in Lösung⁴⁾ bevorzugt *s-cis*-Konformation besitzen, sollten sie wie **2** mit seinen in *trans-s-cis-s-cis*-Konformation coplanar fixierten Carbonylgruppen gleichfalls bei etwa 450 m μ absorbieren. Die längstwelligen Banden von **6a**—**e** sind aber im Vergleich hierzu um 130 m μ kurzwellig verschoben. Auch das *cis*-Isomere **15a** zeigt im Vergleich zum planar fixierten *cis*-3.3'-Dioxo-4.4.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanylidin (**22**) eine hypsochrome Verschiebung um 83 m μ (von 407 m μ für **22** nach 324 m μ für **15a**). Weiterhin bietet das IR-Spektrum von **6a** in Lösung wie im Kristall nicht das Erscheinungsbild eines zentrosymmetrischen Moleküls der Punktgruppe C_{2h}, in dem die C=C-Doppelbindungsfrequenz und die

¹⁴⁾ Aus der Röntgenstrukturanalyse von **6a** (H. Hermann, H. J. Ammon und L. Plastas, unveröffentlicht) ergibt sich, daß im Kristall die Carbonylgruppen *s-cis*-Konformation einnehmen, daß die Methylgruppen am Schwefel und an der Carbonylgruppe sich bei ebener Anordnung völlig überlappen würden und daß auch bei Verdrehung der Carbonylgruppe um 90° mit in der Ebene festgehaltener S—CH₃-Gruppe der Methylgruppenabstand immer noch kleiner ist (ca. 3 Å) als die Summe der van der Waals-Radien für diese beiden Methylgruppen (4 Å).

¹⁵⁾ J. A. Kapecki, J. E. Baldwin und J. C. Paul, J. Amer. chem. Soc. **96**, 5800 (1968); Tetrahedron Letters [London] **1967**, 5307.

¹⁶⁾ W. H. Schmidt und A. Tulinsky, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 5311.

symmetrische Carbonylfrequenz verboten sein und nur die antisymmetrische Schwingung $\nu_{C=O}$ auftreten sollte (wie es auch für den fixierten Chromophor **2** beobachtet wird; $\nu_{C=O}$ 1674/cm³), sondern es finden sich zwei Carbonylfrequenzen bei 1705 und 1642/cm, eine C=C-Doppelbindungsfrequenz bei 1495/cm und noch weitere Bandendoppelungen, wo man für ein zentrosymmetrisches Molekül nur jeweils eine Bande erwartet (s. Tab. 2). Aus all dem geht hervor, daß die Reste COCH₃ und SCH₃ derart gegeneinander verdrillt sind, daß als konjugiertes, im UV absorbierendes System nur noch der Teilchromophor eines β -alkylmercapto- α , β -ungesättigten Ketons vorliegt, für das die Carbonylbande um 1650/cm und die C=C-Doppelbindungsfrequenz um 1490/cm charakteristisch sind. Die zweite Carbonylbande von **6a**, um 1700/cm, entspricht einer nicht konjugierten Carbonylgruppe, wie z. B. in **9a** ($\nu_{C=O}$ 1704/cm).

Tabelle 2. IR-Daten der *trans*-3,4-disubstituierten Hexen-(3)-dione-(2.5) (**6a–e**, **7a**, **8a**, **12a**, **b**), des *cis*-3,4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dions-(2.5) (**15a**), 3,4-Bis-methylmercapto-hexandions-(2.5) (**9a**) und des *trans*- und *cis*-3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanylidens (**2** und **22**)³ (als KBr-Tablette bzw. in C₂Cl₄/CS₂-Lösung) (Intensitäten: s = stark, m = mittel, w = schwach; a: hochschmelzendes, b: niedrigschmelzendes Isomeres)

Nr.	Zustand	CH ₃ CO--(R)C=C(R')--COCH ₃		$\nu_{C=O}$		$\nu_{C=C}$	CCOC		δ_{SCH_3}		
		R	R'	s	m--s	m--s	s	s	w	w	
15a	Lsg. KBr	SCH ₃	<i>cis</i>	SCH ₃	1698	1668	1487	1222	1189	1318	1310
					1698	1668	1485	1224	1193	1329	1314
8a	Film	Br	<i>trans</i>	SCH ₃	1711	1658	1498	1228	1190	1320	
					1718	1672	1510	1234	1198	1316	
12a	Lsg.	Cl		SCH ₃	1715	1661	1502	1236	1197	...	
12b	Film	Cl		SC ₂ H ₅	1708	1672	1537	...	1203	1310	
7a	Lsg.	H		SCH ₃	1705						
				SCH ₃	1692	1642	1495	1238	1210	1321	
6a	Krist. (-42°) Lsg.	SCH ₃	SCH ₃		1709	1654	1484	1223	1195	1318	1312
					1695	1208	...		
6b	Krist. (-42°) Film	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅		1709	1652	1484	1233	1200	...	
					1693	1205	...		
6c	KBr Lsg.	S(i-C ₃ H ₇)	S(i-C ₃ H ₇)		1705	1655	1470sh	1215sh	1198	...	
6d	KBr Lsg.	SC(CH ₃) ₃	SC(CH ₃) ₃		1698	1202	...	
					1702	1198	...		
6e	KBr Lsg.	SPh	SPh		1689	1209	...	
					1712	1664	1483sh	1221	1194	...	
9a	KBr Lsg.	„Leukoform“ von 6a			a: 1687	
			b: 1692	1704	
2	KBr u. Lsg.				1674	
					1719	1692	1520				

Wie die IR- und UV-Daten zeigen, kann es sich nicht nur um eine geringfügige Verdrillung der verschiedenen Gruppen gegeneinander handeln, sondern die stabilsten Konformationen sind hier solche, in denen keinerlei Wechselwirkung zwischen dem Teilchromophor und den p-Orbitalen der verdrillten Gruppen mehr stattfindet. Es ist anzunehmen, daß für diese Verdrillung die sterische Abstoßung zwischen den Methylgruppen am Schwefel und der Carbonylgruppe verantwortlich ist¹⁴⁾ (und nicht die Abstoßung zwischen dem Schwefel und der Carbonylgruppe, da unbehinderte *cis*- β -alkylmercapto- α , β -ungesättigte Ketone vom Typ **23** planar sind^{15,16)}). Aus Gründen der Gleichwertigkeit der sterischen Wechselwirkung auf beiden Seiten des

Moleküls können von den acht möglichen Konformationen mit einer oder mehreren total verdrehten Gruppen (s. Tab. 3) alle die ausgeschlossen werden, in denen nur eine oder drei Gruppen aus der Konjugationsebene gedreht sind. Der Chromophor **6** kann somit nur in solchen Konformationen vorliegen, in denen entweder zwei (und zwar in 3- und 4-Stellung an der C=C-Bindung) oder alle vier Gruppen aus der Mesomerieebene gedreht sind. Bei **6a** handelt es sich nach den UV- und IR-Daten eindeutig um den Fall F₁ der Tab. 3 mit dem Restchromophor **23**.

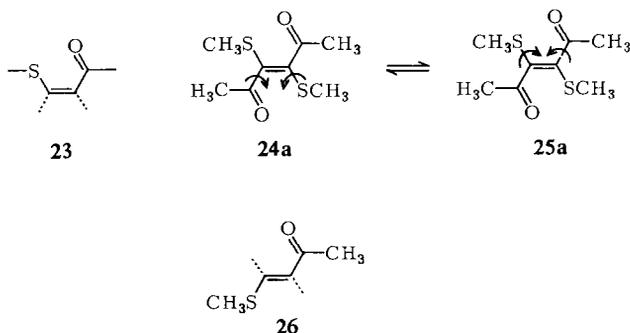


Tabelle 3. Art des zu erwartenden IR- und UV-Spektrums in Abhängigkeit von der vollständigen Verdrehung von Carbonyl- und SR-Gruppen in *trans*-3,4-Bis-alkylmercapto-hexen-(3)-dionen-(2,5) aus der Doppelbindungsebene

Anzahl der verdrehten Gruppen	Nr.	Art der verdrehten Gruppen		Anzahl und Art der im IR-Spektrum zu erwartenden C=O- u. C=C-Banden			Im Elektronenspektrum absorbierender Chromophor	λ_{max} (m μ) erwartet
		CO	SR	CO konj.	CO unkonj.	C=C		
0	A	—	—	1	—	—	O=C-(RS)C=C(SR)-C=O	450 ^{a)}
1	B	1	—	1	1	1	O=C-(RS)C=C(SR)	380 ^{b)}
	C	—	1	2	—	1	O=C-(RS)C=C=O	350 ^{b)}
2	D	2	—	—	1	—	RS-C=C-SR	250, 270 ^{c)}
	E	—	2	1	—	—	O=C-C=C-C=O	250 ^{d)}
	F ₁ F ₂	1	1	1	1	1	RS-C=C-C=O O=C-(RS)C=C	280–300 ^{e)} 320 ^{b)}
3	G	2	1	—	2	1	C=C-SR	240–260 ^{f)}
	H	1	2	1	1	1	C=C-C=O	250 ^{d)}
4	J	2	2	—	1	—	C=C	200 ^{d)}

a) s. I, c.3a).

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

c) Für unsubstituierte Bis-alkylmercapto-äthylene: W. E. Parham, B. Gadsby und R. A. Miculec, J. org. Chemistry **81**, 3386 (1969).

d) Nach der Woodward-Regel abgeschätzt, für die verdrehten Gruppen wurden die Inkremente der Methylgruppe eingesetzt.

e) s. Tab. I.

f) M. Prochazka und M. Palecek, Collect. czechoslov. chem. Commun. **32**, 3149 (1967).

Danach sollte man für **6a** im NMR-Spektrum für die CH₃CO- und SCH₃-Protonen je zwei Signale beobachten. Bei Raumtemperatur wird aber nur je ein Signal für die CH₃CO- und SCH₃-Protonen erhalten, was auf das Vorliegen einer schnellen Umdrehung **24a** \rightleftharpoons **25a** hinweist.

Analog hierzu ist für die *cis*-Form **15a** aus der großen Verschiebung der UV-Absorption nach kürzeren Wellenlängen zu schließen (s. Tab. 1), daß auch in **15a** nur ein Teilchromophor vom Typ **26** vorliegt und die zweite Carbonyl- und Methyl-

mercaptogruppe vollständig aus der Konjugationsebene herausgedreht sind. Verantwortlich für diese Art der Verdrillung in **15a** ist nun nicht mehr nur die sterische Abstoßung der Methylgruppen an Donator und Akzeptor, sondern auch die für *cis*-Endione typische Überlappung der Carbonylgruppen, die z. B. im *cis*-Dibenzoyläthylen dazu führt, daß eine Carbonylgruppe vollständig aus der Konjugationsebene gedreht ist und als ebener Restchromophor ein α,β -ungesättigtes Keton übrigbleibt¹⁷⁾. Das IR-Spektrum von **15a** ist somit nicht mehr als das eines Moleküls der Punktgruppe C_{2v} zu deuten, sondern die niedrige Carbonylfrequenz (1668/cm) und die C=C-Doppelbindungsfrequenz (1487/cm) sind charakteristisch für den Teilchromophor **26**; die zweite Carbonylfrequenz bei 1698/cm rührt von einer vollständig verdrillten und nicht mehr konjugierten Carbonylgruppe her.

Die Abhängigkeit der Konformation in **6** von der Art des Restes am Schwefel

Vergrößert man das Volumen des Restes am Schwefel durch Einführen voluminöser Gruppen wie Äthyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Phenyl, so ist eine Anordnung der verschiedenen Gruppen mit einem weitgehend coplanaren Restchromophor **23** nicht mehr ohne weiteres möglich. Wegen der erhöhten sterischen Wechselwirkung sind jetzt zusätzlich noch die Carbonyl- und auch die SR-Gruppe im Restchromophor **23** stärker aus der Ebene verdrillt. Außerdem existiert neben der Konformation vom Typ **24** noch eine weitere energetisch günstige Anordnung der verschiedenen Gruppen in **6**, was am Beispiel von **6e** mit Phenylresten am Schwefel gezeigt sei. **6e** besitzt in der Kristallphase ein IR-Spektrum, das mit dem Fehlen der C=C-Doppelbindungsbande und mit nur einer Carbonylfrequenz bei 1689/cm (s. Abbild. 2) auf eine zentro-

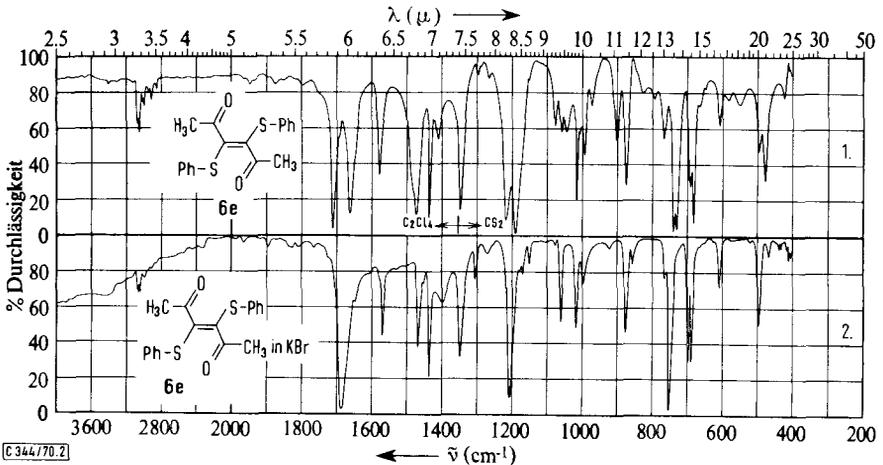


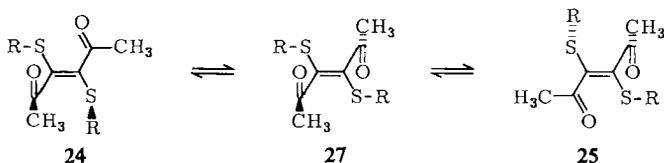
Abbildung 2. IR-Spektren des *trans*-3.4-Bis-phenylmercapto-hexen-(3)-dions-(2.5) (**6e**) fest in KBr und in Lösung (C₂Cl₄/CS₂)

symmetrische Anordnung der Gruppen in **6e** hinweist. Die hohe Frequenz der Carbonylbande ($\nu_{C=O}$ für die beiden Isomeren von **9a** mit einer H₃C-(C=O)-CH-SCH₃-Gruppierung liegt im KBr-Spektrum bei 1687 bzw. 1692/cm; für unverdrillte

¹⁷⁾ D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt und Z. Shaked, J. chem. Soc. [London] **B** 1970, 17.

und vollständig konjugierte Carbonylgruppen wie in **2** sollte $\nu_{C=O}$ bei 1674/cm auftreten) spricht dafür, daß die Carbonylgruppen sehr weitgehend aus der Konjugationsebene gedreht sind. In Lösung zeigt **6e** hingegen ein IR-Spektrum vom gleichen Typ (zwei Carbonylbanden und eine C=C-Doppelbindungsbande, s. Abbild. 2) wie **6a** in Lösung und im Kristall. Daraus folgt, daß **6e** im Kristall in einer stabilen Konformation vorliegt, in der die verschiedenen Gruppen so gegeneinander verdrillt sind, daß das Symmetriezentrum erhalten bleibt, während in Lösung eine Konformation eingenommen wird, die am besten durch ein Gleichgewicht von der Art **24** \rightleftharpoons **25** beschrieben wird.

Bei der systematischen Vergrößerung des Restes R von Methyl zu Äthyl, Isopropyl und tert.-Butyl findet man nun, daß die Verbindungen **6**, mit Ausnahme von **6a** (R = CH₃), in kristallisierter Form ein IR-Spektrum wie **6e** zeigen (nur eine Carbonylbande, keine C=C-Doppelbindungsbande). In Lösung erhält man für **6b–d** gleichfalls den für **6e** beobachteten Typ von IR-Spektren, in denen aber die für den Teilchromophor **23** charakteristischen Banden (die Carbonylfrequenz bei 1655 und die Doppelbindungsfrequenz bei 1480/cm) mit zunehmender Größe des Restes R an Intensität abnehmen. Für **6d** mit dem voluminösen tert.-Butylrest beobachtet man so in Lösung das gleiche Spektrum wie im Kristall, während für **6b** mit einem Äthylrest ein ähnliches IR-Spektrum wie für **6a** in Lösung erhalten wird, wo aber die für den Teilchromophor typischen Banden im Vergleich zu **6a** bereits an Intensität abgenommen haben. Noch ausgeprägter ist dieser Intensitätsverlust im Falle von **6c** mit einer Isopropylgruppe am Schwefel. Diese Intensitätsänderungen in Abhängigkeit von der Größe der Reste am Schwefel legen den Schluß nahe, daß ein Gleichgewicht besteht zwischen Konformationen vom Typ **24** \rightleftharpoons **25** mit zwei völlig aus der Konjugationsebene gedrehten Resten und einem mehr oder weniger verdrillten Restchromophor **23** und Konformationen, in denen entweder beide Carbonylgruppen mit einem 1.2-Bis-alkylmercapto-äthylen als Restchromophor oder alle vier Reste an der Doppelbindung vollständig aus der Doppelbindungsebene gedreht sind.



Ein Modell, das alle IR-spektroskopischen Befunde zufriedenstellend beschreibt, ist das Konformerengleichgewicht **24** \rightleftharpoons **27** \rightleftharpoons **25**, bei dem in den Formen **24** und **25** die Verdrillung disrotatorisch erfolgt ist, so daß die aus der Ebene gedrehten Reste am Schwefel und die Methylgruppe an der verdrillten Carbonylgruppe auf der gleichen Seite der Molekülebene stehen. **27** als zentrosymmetrische Konformation kann dann bei der Umwandlung von **24** nach **25** durchlaufen werden. Die Lage dieses Gleichgewichts hängt dabei von der Größe des Restes am Schwefel ab und wird mit wachsendem Volumen des Restes R in Richtung auf **27** verschoben.

Die UV-Spektren von **6a–e** (Tab. 1 und Abbild. 1) stellen also im wesentlichen die Summe der UV-Absorptionen der einzelnen Konformer **24**, **25** und **27** dar.

Die Intensität der Bande um 325 μ — charakteristisch für den Chromophor **23** — nimmt dementsprechend mit zunehmender Sperrigkeit der Reste am Schwefel ab, während die Intensität der Banden bei 246 und 218 μ , die als typisch für das zentrosymmetrisch verdrillte chromophore System **27** anzusehen sind, zunimmt (s. Abbild. 1).

Diskussion der IR- und UV-spektroskopischen Befunde

Aufgrund der hohen Stabilität der Indigoide erwartet man, daß die energetisch günstigste verdrillte Konformation von **6a** die sein wird, in der alle vier Gruppen unter Erhalt der Zentrosymmetrie geringfügig aus der Mesomerieebene gedreht sind. In dieser Konformation sollte der Chromophor **1** noch alle Indigoeigenschaften besitzen. Wie aus dem HMO-Moleküldiagramm hervorgeht¹⁸⁾ (s. Abbild. 3), wird

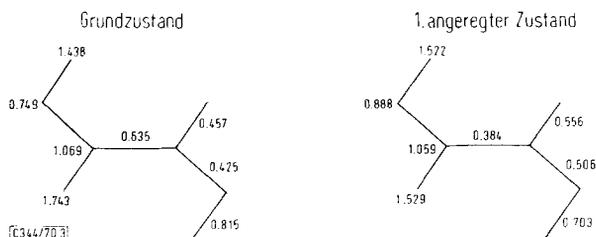


Abbildung 3. HMO-Moleküldiagramme für den Indigogrundchromophor²⁾ im Grund- und 1. angeregten Zustand (Heteroatomnäherung)

eine Verdrillung um die formalen Einfachbindungen in **1** zu einer hypsochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums führen, da die entsprechenden Bindungsordnungen im ersten angeregten Zustand größer sind als im Grundzustand¹⁹⁾. Diese hypsochrome Verschiebung sollte aber nur gering sein und die leichte Verdrillung sich in erster Näherung nur durch eine starke Extinktionserniedrigung und Bandenverbreiterung des längstwelligsten Überganges bemerkbar machen²⁰⁾. Wie aber das Experiment zeigt, weicht das Molekül der sterischen Spannung durch Übergang in das auf den ersten Blick energetisch ungünstigere Merocyanin vom Typ **26** oder in das Konformere **27** mit einem Bis-alkylmercapto-äthylen als Restchromophor aus²¹⁾; beide besitzen ganz andere spektroskopische Eigenschaften als der Indigochromophor^{3, 22)}.

Um dieses unerwartete Verhalten zu verstehen, ist es notwendig, die energetischen Faktoren, die die Konformation des Systems **1** bestimmen, genauer zu betrachten.

18) Berechnet mit den Parametern aus I. c. 2): $h_O = 1.2$; $\beta_C O = 1.6$; $h_X = 0.67$ (Parameter für N); $h_C = 0.03$ (für Kohlenstoffatom 3 und 4 in Nachbarschaft zum Heteroatom X).

19) E. Heilbronner und H. Bock, Das HMO-Modell und seine Grundlagen, S. 135ff., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

20) H. H. Jaffé und M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, Chapter 15, p. 384, J. Wiley & Sons, New York, London, Sydney 1965.

21) Diacetylformoin (**28**) weicht der durch Vergrößerung der Reste an den Carbonylgruppen (größer als Methyl) verursachten sterischen Spannung durch Umlagerung in ein Furan-derivat aus: Y. Miyagi, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 12 (1964); Y. Miyagi und R. Goto, ebenda **36**, 961, 650 (1963).

22) Bei Cyaninen und Merocyaninen sollte das längstwellige Absorptionsmaximum bei Verdrillung bathochrom verschoben werden. A. J. Kiprianow, G. G. Dyayuska und F. A. Mikhailenko, Russ. Chem. Rev. **35**, 361 (1966); M. Klessinger, Vortrag Basel, Chimia [Zürich], im Druck.

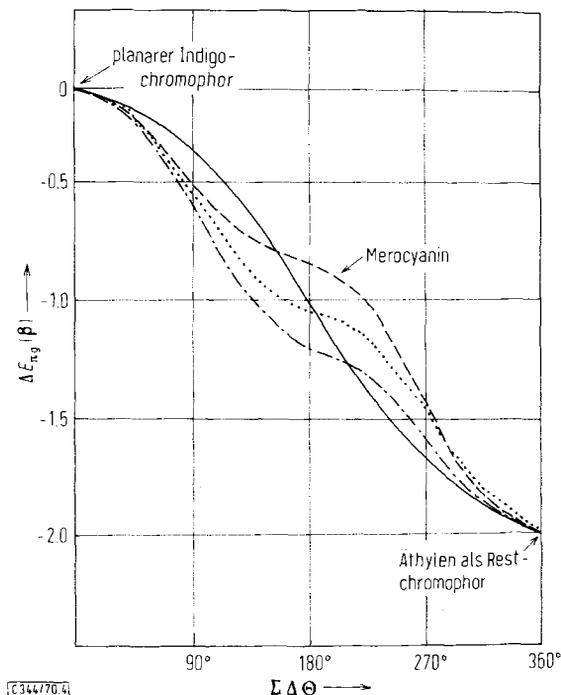
Die jeweils energetisch günstigste Konformation der Moleküle vom Typ **6a–e** kommt in erster Näherung durch das Gegeneinanderwirken der Mesomerieenergie — die vom Verdrillungswinkel abhängt — und der van der Waals-Abstoßung der beiden Reste R^1 und R^2 am Schwefel und der Carbonylgruppe zustande. Durch Überlagerung der Mesomerieenergiekurve, die für alle betrachteten Moleküle immer gleich bleibt, mit verschiedenen van der Waals-Torsionspotentialen, deren Form von dem Volumen der Reste R^1 und R^2 abhängt, erhalten wir die für **6a–e** charakteristischen Potentialkurven²³⁾. Von den bei gegebenem van der Waals-Torsionspotential möglichen Konformationen wird aber nur die eingenommen, bei der die Änderung der Mesomerieenergie gegenüber dem planaren System am kleinsten ist. Der Gang der Mesomerieenergie — repräsentiert durch den Unterschied $\Delta E_{\pi\sigma}$ in der Gesamt- π -Elektronenenergie des verdrillten ($E_{\pi\sigma}$ (verdrillt)) bzw. des coplanaren Systems ($E_{\pi\sigma}$ (coplanar)) — in Abhängigkeit vom Torsionswinkel für die einzelnen Verdrillungsmodelle (s. Tab. 3) zeigt also, welche Konformation das Molekül überhaupt einnehmen kann. Für die in diesem Rahmen interessierende Frage, in welcher Konformation der Chromophor **1** vorliegt, wenn er an einer coplanaren Anordnung gehindert wird, genügt also eine angenäherte Kenntnis der Änderung der Mesomerieenergie mit der Verdrillung. Es ist nicht notwendig, die van der Waals-Torsionspotentiale zu kennen; sie werden in der nachfolgenden Diskussion daher auch nicht weiter berücksichtigt.

Abbild. 4 zeigt die Änderung von $\Delta E_{\pi\sigma}$, wie man es aus einer einfachen HMO-Rechnung erhält^{18, 19)}, in Abhängigkeit von Art und Ausmaß der Verdrillung beim Übergang vom planaren Chromophor **1** zum Restchromophor des Äthylens für die hier relevanten Fälle D (zwei Carbonylgruppen verdrillt), F_1 (eine Carbonyl- und eine XR-Gruppe verdrillt), E (zwei XR-Gruppen verdrillt) und J (alle Gruppen verdrillt) (s. Tab. 3). Die Verdrillung wurde in diesem Modell durch den Ansatz $\beta_{ij} = \beta \cdot \cos\Delta\theta$ berücksichtigt¹⁹⁾, und der Eintachheit halber wurden alle betrachteten Bindungen jeweils um den gleichen Winkel gedreht. $\Delta E_{\pi\sigma}$ wurde dann gegen die Summe der verdrillten Winkel aufgetragen, d. h. die Winkelsumme von 180° entspricht in den Fällen D, E, F_1 der Situation, in der zwei Gruppen um 90° gegen den planaren Restchromophor verdrillt sind. Im Fall J sind dann alle Gruppen um 45° gegen die C=C-Ebene gedreht. Winkelsummen über 180° entsprechen Systemen, in denen jetzt auch noch die Gruppen im Restchromophor verdrillt werden.

Aus den in Abbild. 4 dargestellten Ergebnissen dieser einfachen HMO-Modellrechnung kann man entnehmen:

1) Daß bei geringen Verdrillungsgraden der Chromophor **1** in *trans*-Konfiguration eine Konformation einnehmen wird, in der alle vier Gruppen möglichst gleichmäßig unter Erhalt der Zentrosymmetrie aus der Ebene gedreht sind. Die Anregungsenergie für den längstwelligen Übergang ist dann nur geringfügig größer als für den planaren Chromophor, d. h. es ist nur eine geringe Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums nach kürzeren Wellenlängen zu erwarten. **1** sollte bei diesen kleinen Störungen im wesentlichen noch Indigocharakter zeigen.

²³⁾ B. M. Webster, Progr. in Stereochem. **2**, 99 (1958).



Abbild. 4. Verlauf von $\Delta E_{\pi\pi g}$ in Abhängigkeit von der Art der verdrillten Einfachbindung in **1** und vom Ausmaß der Verdrillung, ausgedrückt durch die Summe $\Sigma \Delta \Theta_n$ aller Diederwinkel; — Fall J (alle Gruppen verdrillt); ····· Fall D (zwei Carbonylgruppen verdrillt); -·-·- Fall E (zwei XR-Gruppen verdrillt); - - - - Fall F₁ (eine Carbonyl- und eine XR-Gruppe verdrillt)

2) Daß bei stärkerer Destabilisierung die energetisch günstigste Konformation die sein wird, in der als Restchromophor ein mehr oder weniger verdrilltes Merocyanin wie z. B. **23** übriggeblieben ist. Der längstwellige Übergang ist jetzt im Vergleich zum planaren Chromophor sehr stark nach kleineren Wellenlängen verschoben.

3) Daß bei sehr hohen Verdrillungsgraden Konformationen begünstigt sind, in denen alle Gruppen im Chromophor **1** in *trans*-Konfiguration wieder zentrosymmetrisch angeordnet sind. Der längstwellige UV-Übergang sollte noch weiter nach kürzeren Wellen verschoben sein.

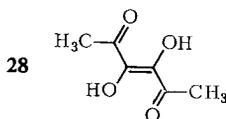
Mit Hilfe dieser einfachen Modellbetrachtung lassen sich alle experimentellen Befunde verstehen.

Bereits in **6a** ist — wie die experimentellen Ergebnisse zeigen — die van der Waals-Abstoßung der Methylgruppen am Schwefel und den Carbonylgruppen so groß, daß das zentrale Thioindigogrundgerüst **1** nur noch in solchen Konformationen vorliegt, deren Rest-Chromophor ein mehr oder weniger ebenes Merocyanin ist. Dementsprechend führt eine Vergrößerung der Reste am Schwefel und damit auch der van der Waals-Abstoßung in der Reihe **6b** — **e** entweder zu Konformationen, in denen

selbst das Merocyansystem noch stärker verdrillt ist (wie **6b** und **6c**) oder zu Konformationen (wie **6d**, **6b**, **6c** und **6e** im Kristall), in denen alle Gruppen an der Doppelbindung unter Erhalt der Zentrosymmetrie weitgehend aus der Konjugationsebene herausgedreht sind.

Aus diesem Verhalten kann der allgemeine Schluß gezogen werden, daß Endione vom Typ **1**, in denen R^1 und R^2 Methylgruppen sind, nur Konformationen einnehmen werden, in denen das charakteristische indigoide System aufgehoben ist.

Damit ein Chromophor in der Verknüpfung **1** die für ihn typischen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften zeigt, muß er möglichst planar angeordnet sein. Diese Forderung läßt sich nur erfüllen, indem man den Chromophor in **1** in cyclischen Systemen (wie **2**) fixiert. Liegt er in offenkettigen Systemen vor, so muß man dafür sorgen, daß die Reste R^1 und R^2 ein kleineres Volumen als Methylgruppen haben; R^1 und/oder R^2 müssen also Wasserstoff sein, wie etwa im Diacetylformoin (**28**)²¹⁾,



dessen zentraler Chromophor planar und damit noch indigoid sein sollte. Gestützt wird diese Annahme durch die ungewöhnlich langwellige Lage des ersten UV-Absorptionsmaximums von **28** (λ_{\max} 355 m μ (15000) in Chloroform²¹⁾).

Wir danken Frau *W. Rademacher* für die sorgfältige Aufnahme der IR-Spektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Gewährung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Das Ergebnis aller Austauschversuche wurde, wenn nicht anders angegeben, auf dem Dünnschichtchromatogramm (DC) an Aluminiumoxid HF₂₅₈ in Benzol untersucht. Da sämtliche Substanzen farblos sind, wurden alle Dünnschichtplatten mit konz. Schwefelsäure besprüht und 10–20 Min. im Trockenschrank bei 110–120° getrocknet. Die Zonen erscheinen, je nach Konstitution, unterschiedlich gefärbt. Alle angegebenen Farbtöne im Zusammenhang mit dem Dünnschichtchromatogramm beziehen sich auf diese Art der Anfärbung. R_F -Werte wurden nicht bestimmt. Unbekannte Substanzen wurden durch Auftragen von Vergleichsmaterial identifiziert. Alle Zonen werden in der Reihenfolge von der Lösungsmittelfront zum Startpunkt aufgezählt. Die präparative Trennung wurde gleichfalls, wenn nicht anders angegeben, an Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-St. III) durchgeführt. Die Reihenfolge der Zonen auf der Säule stimmt mit der Reihenfolge der Substanzen auf dem Dünnschichtchromatogramm überein.

Die UV-, IR- und NMR-Daten für alle isolierten substituierten Hexen-(3)-dione-(2.5) sind in den Tabellen 1, 2 und 4 zu finden. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer-Gitter-Spektrometer Modell 125, die Lichtabsorptionsspektren mit einem Perkin Elmer-Spektrophotometer 137 UV aufgenommen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Varian A 60 Gerät (Lösungsmittel Deuteriochloroform).

Die Analysen aller neu dargestellten Verbindungen enthält Tab. 5.

Tabelle 4. τ -Werte für *cis*- und *trans*-3,4-disubstituierte Hexen-(3)-dione-(2,5) in Deuteriochloroform (J in Hz)

	$\text{CH}_3\text{CO}-\underset{\text{R}}{\text{C}}(\text{R}')=\underset{\text{R}'}{\text{C}}-\text{COCH}_3$	CH_3CO	SCH_3	C_2H_5	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	C_6H_5
15a	<i>cis</i> -Konf. SCH ₃ SCH ₃	s 7.60	s 7.71	--	--	--	--
8a	<i>trans</i> -Konf. Br SCH ₃	s 7.50 s 7.53	s 7.75	--	--	--	--
12a	Cl SCH ₃	s 7.53 s 7.55	s 7.78	--	--	--	--
12b	Cl SC ₂ H ₅	s 7.53 s 7.57	--	t 8.73 q 7.31 ($J = 7.5$)	--	--	--
7a	H SCH ₃	s 7.57 s 7.74?	s 7.77?	=CH--	s 3.59	--	--
6a	SCH ₃ SCH ₃	s 7.50	s 7.78	--	--	--	--
6b	SC ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	s 7.52	--	t 8.78 q 7.36 ($J = 7.5$)	--	--	--
6c	SCH(CH ₃) ₂ SCH(CH ₃) ₂	s 7.53	--	--	d 8.75 o 6.98 ($J = 7$)	--	--
6d	SC(CH ₃) ₃ SC(CH ₃) ₃	s 7.56	--	--	--	s 8.67	--
6e	SC ₆ H ₅ SC ₆ H ₅	s 7.85	--	--	--	--	s 2.65

Tabelle 5. Analysendaten aller neu dargestellten 3,4-disubstituierten Hexen-(3)-dione-(2,5)

	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen				
			C	H	S	Cl	
9a	111°	C ₈ H ₁₄ O ₂ S ₂ (206.2)	Ber.	46.60	6.85	31.10	
	61°		Gef.	46.45	6.79	31.10	
7a	60°	C ₇ H ₁₀ O ₂ S (158.1)	Ber.	53.20	6.38	20.30	
			Gef.	53.34	6.38	20.05	
12a	41°	C ₇ H ₉ ClO ₂ S (192.6)	Ber.	43.70	4.72	16.64	18.41
			Gef.	43.58	4.60	16.75	18.00
14a	98°	C ₇ H ₉ ClO ₂ S (192.6)	Ber.	43.70	4.72	16.64	18.41
			Gef.	43.95	4.63	16.78	18.43
6a	45°	C ₈ H ₁₂ O ₂ S ₂ (204.2)	Ber.	47.10	5.93	31.40	
			Gef.	47.15	6.01	30.99	
15a	62°	C ₈ H ₁₂ O ₂ S ₂ (204.2)	Ber.	47.10	5.93	31.40	
			Gef.	47.03	5.72	31.28	
16a	fl.	C ₈ H ₁₂ O ₂ S ₂ (204.2)	Ber.	47.10	5.93	31.40	
			Gef.	46.70	5.98	31.40	
6b	fl.	C ₁₀ H ₁₆ O ₂ S ₂ (232.2)	Ber.	51.70	6.95	27.55	
			Gef.	49.13	6.65	27.02	
12b	fl.	C ₈ H ₁₁ ClO ₂ S (206.6)	Ber.	46.45	5.45	15.52	17.15
			Gef.	47.07	5.43	15.89	16.80
6c	68°	C ₁₂ H ₂₀ O ₂ S ₂ (260.3)	Ber.	55.35	7.47	24.61	
			Gef.	55.68	7.73	24.77	
6d	101°	C ₁₄ H ₂₄ O ₂ S ₂ (288.3)	Ber.	58.25	8.38	22.21	
			Gef.	58.44	8.39	22.35	
6e	147°	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₂ (328.1)	Ber.	65.90	4.93	19.52	
			Gef.	65.91	4.87	19.45	
16e	120°	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S ₂ (328.1)	Ber.	65.90	4.93	19.52	
			Gef.	66.19	4.48	19.56	
18	95°	C ₈ H ₁₁ ClO ₂ S ₂ (238.7)	Ber.	40.25	4.61	26.85	14.88
			Gef.	40.26	4.75	27.02	14.81

I. *Austausch des Broms in trans-3.4-Dibrom-hexen-(3)-dion-(2.5) (4)¹⁾ gegen die Methylmercaptogruppe*: 5.0 g **4**¹⁾ in 100 ccm Benzol werden bei Raumtemp. mit 1.8 g *Methylmercaptan* in 20 ccm Benzol versetzt. Es tritt keine Reaktion ein. Läßt man jetzt unter starkem Rühren langsam *Triäthylamin* (3.8 g in 20 ccm Benzol) zutropfen, so färbt sich die Reaktionslösung sofort gelb, und es fällt *Triäthylaminhydrobromid* aus. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. werden noch 200 ccm Benzol zugesetzt und dann überschüssiges *Triäthylamin* mit 2*n* HCl ausgewaschen. Die benzolische Lösung wird nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft, es hinterbleibt ein gelbes Öl (3.9 g), das, chromatographisch an Aluminiumoxid aufgetrennt (in Benzol), fünf Produkte liefert:

1) Ausgangsprodukt (1 g, DC braun) **4**.

2) *trans-3-Brom-4-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (8a)* (DC gelbbraun), 50--100 mg als gelbes Öl.

3) *3.4-Bis-methylmercapto-hexandion-(2.5) (9a, als dl/meso-Gemisch, DC rot)*, 0.60 g (20%). Das Gemisch läßt sich chromatographisch nicht auftrennen. Aus Petroläther (40°) erhält man zwei verschiedene Kristallsorten, die durch Auslesen getrennt werden:

a) Farblose Nadeln vom Schmp. 111–112° (*meso*-Form?).

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1687 (s); $\nu_{\text{C-S}}$ 720, 680/cm (w).

NMR: $\text{CH}_3\text{CO}-$ s τ 7.66 (3); $-\text{SCH}_3$ 7.98 (3); $-\text{CH}-$ s 6.38 (1).

b) Farblose derbe Rhomben vom Schmp. 61° (Racemat?).

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1692 (s); $\nu_{\text{C-S}}$ 745, 698/cm (w).

NMR: $\text{CH}_3\text{CO}-$ s τ 7.64 (3); $-\text{SCH}_3$ s 8.07 (3); $-\text{CH}-$ s 6.29 (1).

4) *trans-3-Methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (7a)* (DC braun). Aus Petroläther (40°) hellgelbe Nadeln, Schmp. 59–60°, 0.60 g (34%).

5) Diese Zone wurde nicht näher untersucht. Sie entsteht aus 3-Methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) durch Belichten.

Ia. *Anlagerung von Methylmercaptan an 7a zu 9a*: Zu einer Lösung von 100 mg **7a** in 50 ccm Benzol in Gegenwart eines Überschusses an *Methylmercaptan* gibt man einen Tropfen *Triäthylamin*. Die gelbe Lösung ist im Verlauf von 30 Min. vollständig entfärbt. 120 mg (92%) **9a** werden isoliert.

II. *Chloraustausch in 5 gegen HSCH₃ in Benzol als Lösungsmittel*: Zu einer Lösung von 12 g *trans-3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5) (5)¹⁾* und 8 g *Methylmercaptan* in 200 ccm Benzol läßt man unter Rühren bei Raumtemp. langsam 14 g *Triäthylamin* in 40 ccm Benzol tropfen. Die Lösung färbt sich gelb und *Triäthylaminhydrochlorid* scheidet sich aus. Nach 20stdg. Stehenlassen versetzt man mit weiteren 200 ccm Benzol und schüttelt zweimal mit 2*n* HCl, einmal mit einer Hydrogencarbonatlösung und zum Schluß mehrmals mit Wasser aus. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein rotbraunes Öl. An Aluminiumoxid in Benzol aufgetrennt erhält man:

1) An der Lösungsmittelfront laufend eine Reihe von Substanzen, die keine IR-Absorption zwischen 1600 und 1700/cm besitzen.

2. Eine tiefrote Verbindung in geringer Ausbeute, gleichfalls ohne Absorption im Carbonylbereich.

3. *trans-3-Chlor-4-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (12a)*, 3.8 g (30%), aus Petroläther (40°) grünstichige Nadeln vom Schmp. 41°.

4. *3.4-Bis-methylmercapto-hexandion-(2.5) (9a)*, 0.50 g (3.5%).

5. *trans-3.4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5) (6a)*, 0.60 g (4.0%), aus Petroläther (40°) Schmp. 45°.

6. Mit Benzol/Aceton (80:20) eluiert man ein Gemisch von *3-Chlor-1-hydroxy-2-methylmercapto-1-methyl-* und *1-Hydroxy-2.3-bis-methylmercapto-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4)* (**14a** und **16a**) als gelbes Öl (4 g), das zu einem Kristallbrei erstarrt. Durch Abpressen auf dem Tonteller läßt sich daraus **14a** vom Schmp. 98° (aus Benzol) isolieren.

IR (KBr): ν_{OH} 3380 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1682 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1529 (s); $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1372/cm (m).

NMR: $-\text{CH}_3$ s τ 8.37 (3); >CH_2 s 7.26 (2); $-\text{SCH}_3$ s 7.17 (3); $-\text{OH}$ s 6.36 (1).

UV (Äthanol): λ_{max} 298 m μ ($\lg \epsilon$ 4.28).

III. *Chloraustausch in 5 gegen HSCH₃ in DMF als Lösungsmittel*: Zu einer Lösung von 2.0 g **5**¹⁾ in 100 ccm DMF wird unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 1.1 g *Methylmercaptan* und 2.24 g *Triäthylamin* in DMF getropft. Nach 2 stdg. Stehenlassen wird mit 200 ccm Benzol versetzt, die Benzolphase anschließend mit 2n HCl ausgeschüttelt, dann noch mehrmals mit Wasser gewaschen und nach Trocknen über Natriumsulfat eingedampft. Aus dem zurückbleibenden Öl isoliert man durch chromatographische Auftrennung die gleiche Anzahl von Zonen wie bei Versuch II, allerdings in anderem Ausbeuteverhältnis.

1. **12a** ist nur noch chromatographisch nachweisbar.

2. 0.60 g **9a** (26%).

3. 0.70 g **6a** (31%).

4. Gemisch aus **14a** und **16a**, 0.2 g.

IR (Film): ν_{OH} 3360 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1684 (s); $\nu_{\text{ClC=CS}}$ 1540 (sh w); $\nu_{\text{SC=CS}}$ 1510/cm (m).

IIIa. *trans-cis-Isomerisierung von 6a zu 15a*: 100 mg *trans-3.4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5)* (**6a**) und 100 mg *Triäthylamin* in 200 ccm DMF läßt man 6 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Aufarbeiten wie bei Versuch III erhält man 20 mg Ausgangsprodukt und 60 mg eines gelben zähen Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es handelt sich um *1-Hydroxy-2.3-bis-methylmercapto-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4)* (**16a**).

IR (Film): ν_{OH} 3410 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1680 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1505 (m); $\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1378 (m); $\delta_{\text{s}}\text{SCH}_3$ 1315/cm (m).

NMR: $-\text{CH}_3$ s τ 8.38 (3); >CH_2 s 7.28 (2); $-\text{SCH}_3$ 2 s 7.61, 7.18 (6); $-\text{OH}$ s 6.41 (1).

UV (Äthanol): λ_{max} 302 m μ ($\lg \epsilon$ 4.04), Schulter 335 (3.62).

IIIb. *Reduktion von 6a zu 9a*: 1.0 g **6a**, 2 g *Methylmercaptan* (dreifacher Überschuß) und 50 ccm DMF läßt man bei Raumtemp. 6 Stdn. stehen und arbeitet wie bei Versuch III auf. Neben 0.90 g **9a** (90%) beobachtet man noch Substanzen, die mit Zone 1 und 6 (**16a**) von Versuch II identisch sind. Mit äquivalenten Mengen *Methylmercaptan* wird der Anteil an **16a** stark erhöht.

IV. *Chloraustausch in 12a in Benzol als Lösungsmittel*: Eine Lösung von 1.0 g *trans-3-Chlor-4-methylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5)* (**12a**), 0.3 g *Methylmercaptan* und 0.5 g *Triäthylamin* in 50 ccm Benzol läßt man bei Raumtemp. 3 Wochen stehen. Anschließend arbeitet man wie bei Versuch II auf und erhält die gleiche Anzahl von Produkten. Zone 6 (s. Versuch II) ist jetzt das Hauptprodukt (0.8 g) und besteht vorwiegend aus **16a**. Das Ausbeuteverhältnis von **14a** zu **16a** wurde angenähert aus den relativen Intensitäten der $\nu_{\text{C=C}}$ -Frequenzen für **14a** ($\nu_{\text{ClC=CS}}$, 1540/cm als Film) und **16a** ($\nu_{\text{SC=CS}}$, 1510/cm als Film) abgeschätzt.

IR (Film): $\nu_{\text{ClC=CS}}$ 1540 (vw), $\nu_{\text{SC=CS}}$ 1510/cm (m).

V. *Chloraustausch in 5 mit NaSCH₃ in Methanol und in DMF*

a) *In Methanol*: 1.0 g *trans-3.4-Dichlor-hexen-(3)-dion-(2.5)* (**5**)¹⁾ wird zu einer auf -5° gekühlten Lösung von *Natriummethylmercaptid* in 50 ccm Methanol gegeben. Nach 4 stdg.

Stehenlassen wird mit Äther versetzt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Bei der chromatographischen Trennung erhält man wenig **9a**. Der Rest ist *3-Chlor-1-hydroxy-2-methylmercapto-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4)* (**14a**), 0,60 g (60%).

b) In DMF: Zu einer Lösung von 0,8 g *Natriummethylmercaptid* in DMF tropft man unter Rühren bei -5° eine Lösung von **5** in 30 ccm DMF. Nach beendiger Zugabe läßt man noch bei Raumtemp. 2 Stdn. stehen und arbeitet dann wie bei Versuch III auf. Man beobachtet auf dem Dünnschichtchromatogramm die gleiche Anzahl von Zonen wie in III. **12a**, **9a** und **6a** lassen sich aber nur noch chromatographisch nachweisen, da ihre Ausbeuten gering sind. Hauptprodukt ist das Gemisch aus **14a** und **16a**, in dem **16a** bei weitem überwiegt.

IR (Gemisch als Film) : $\nu_{\text{CIC}} = \text{CS}$, $\nu_{\text{SC}} = \text{CS}$ 1540, 1503/cm (sh w, m).

VI. *Chloraustausch in 5 gegen Thiophenol in DMF als Lösungsmittel*: 1,0 g **5** in 50 ccm DMF wird mit 1,2 g *Thiophenol* und 1,2 g *Triäthylamin* versetzt. Nach 2 Stdn. wird wie bei Versuch III aufgearbeitet und in Benzol/Ligroin (100°) (2 : 1) an Aluminiumoxid chromatographiert. Man erhält:

1. Eine Substanz ohne Absorption im Carbonylbereich.

2. *trans-3,4-Bis-phenylmercapto-hexen-(3)-dion-(2,5)* (**6e**), 300 mg (17%), aus Petroläther (100°) Schmp. 147° .

3. *1-Hydroxy-2,3-bis-phenylmercapto-1-methyl-cyclopenten-(2)-on-(4)* (**16e**), 1,2 g (67%), aus Petroläther (100°) Schmp. 120° .

IR (KBr): ν_{OH} 3410 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 (s); $\nu_{\text{C=C}}$ 1513/cm (s).

NMR: $-\text{CH}_3$ s τ 8.40 (3); $>\text{CH}_2$ s 7.24 (2); Phs— 2 s 2.65, 2.79 (10); —OH s 7.58 (1).

UV (Äthanol): λ_{max} 292, 252 μ ($\lg \epsilon$ 4.01; 4.09), Schulter 345 (3.70).

Vla. *Umlagerung von 6e zu 15e*: 100 mg **6e** in 20 ccm DMF werden mit 100 mg *Triäthylamin* 20 Stdn. bei Raumtemp. behandelt. Anschließend arbeitet man wie bei Versuch VI auf. Man erhält neben etwas Substanz der Zone I sehr wenig Ausgangsprodukt und 50 mg **16e**.

VII. *Chloraustausch in 5 gegen Thiophenol in Benzol als Lösungsmittel*: Ansatz wie in Versuch VI, aber in Benzol als Lösungsmittel. Man erhält nach 20 Stdn. Reaktionszeit 1,2 g **6e** (67%) und 0,30 g **16e** (17%).

VIII. *Chloraustausch in 5 gegen tert.-Butylmercaptan in DMF als Lösungsmittel*: 1,0 g **5** läßt man mit 0,90 g *tert.-Butylmercaptan* und 1,2 g *Triäthylamin* in 50 ccm DMF einen Tag bei Raumtemp. stehen. Es wird wie bei Versuch III aufgearbeitet. In Benzol/Petroläther (100°) (1:1) chromatographiert, erhält man 1,3 g *trans-3,4-Bis-tert.-butylmercapto-hexen-(3)-dion-(2,5)* (**6d**) (81%), aus Petroläther (100°) Schmp. 101° .

Mit Benzol/Aceton (80 : 20) eluiert man noch 50 mg eines zähen Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, bei dem es sich aber nach dem IR-Spektrum um **14d** handelt.

IR (Film): ν_{OH} 3380 (m); $\nu_{\text{C=O}}$ 1700 (s); $\nu_{\text{CIC}} = \text{CS}$ 1540/cm (m).

IX. *Chloraustausch in 5 gegen Isopropylmercaptan in DMF als Lösungsmittel*: Wenn der Austausch analog Versuch VIII durchgeführt wird, erhält man:

1. 62% *trans-3,4-Bis-isopropylmercapto-hexen-(3)-dion-(2,5)* (**6c**), aus Petroläther (40°) Schmp. 68° .

2. Mit Benzol/Aceton (80 : 20) ausgewaschen: Ein öliges Gemisch aus **14c** und **16c**, in dem **16c** überwiegt.

IR (Film): ν_{OH} 3390 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1690 (s); $\nu_{\text{SC}} = \text{CCl}$, $\nu_{\text{SC}} = \text{CS}$ 1542, 1508/cm (w, m).

X. *Chloraustausch in 5 gegen Äthylmercaptan in DMF als Lösungsmittel*: Dieser Austausch, analog Versuch VIII durchgeführt, ergibt folgende Produkte:

1. Zonen, an der Lösungsmittelfront laufend, ohne Absorption im Carbonylbereich.
2. *trans-3-Chlor-4-äthylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5)* (**12b**) als Öl, Ausb. 7%.
3. *trans-3.4-Bis-äthylmercapto-hexen-(3)-dion-(2.5)* (**6b**) als Öl, Ausb. 42%.
4. Ein Gemisch aus **14b** und **16b**.

IR (Film): ν_{OH} 3380 (s); $\nu_{\text{C=O}}$ 1685 (s); $\nu_{\text{SC=CCl}}$, $\nu_{\text{SC=CS}}$ 1542, 1505/cm (w, m).

XI. *Chloraustausch in 5 gegen Äthylendithiol-(1.2) in DMF als Lösungsmittel*: Zu 2.1 g **5**¹⁾ in 100 ccm DMF läßt man bei Raumtemp. unter Rühren langsam ein äquimolares Gemisch aus 0.95 g *Äthylendithiol-(1.2)* und 2.4 g *Triäthylamin* in 50 ccm DMF tropfen. Nach 4stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird wie bei Versuch III aufgearbeitet. Man erhält nach chromatographischer Auftrennung als zweite Zone *2-[1-Chlor-acetyl]-2-acetyl-1.3-dithiolan* (**18**) (DC blau), 1.3 g (48%), aus Petroläther (40°) Schmp. 95°. In Benzol als Lösungsmittel entsteht **18** nach 20 Stdn. mit 90% Ausbeute.

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1723, 1782 (s); $\delta_{\text{as,s}}\text{CH}_3$ 1420, 1355/cm (m, s).

NMR: $\text{CH}_3\text{CO}-2\text{ s } \tau$ 7.64, 7.48 (6); >CH_2 s 6.55 (4); >CH s 4.81 (1).

XII. *Isolierung des cis-3.4-Bis-methylmercapto-hexen-(3)-dions-(2.5)* (**15a**): Eine Lösung von 0.60 g *3.4-Dichlor-2.5-dihydroxy-2.5-dimethyl-2.5-dihydro-furan* (**10**) in 30 ccm Benzol läßt man 3 Tage bei Raumtemp. stehen und gibt dann 0.6 g *Methylmercaptan* (dreifacher Überschuß) und 0.6 g *Triäthylamin* zu. Nach 3–4 Wochen arbeitet man wie bei Versuch II auf und erhält auf dem DC die gleichen Zonen wie bei II. Das Gemisch wird an Kieselgel in Benzol/Aceton (19:1) chromatographiert. Man beobachtet drei hellgelbe Zonen. Die mittlere Zone wird aufgefangen. Das nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene gelbe Öl erstarrt im Eisschrank zu einem Kristallbrei, der auf dem Tonteller abgepreßt und aus wenig Petroläther (40°) umkristallisiert wird. Schmp. 62°, 100 mg (17%).

XIII. *Entschwefelung von 9a und b, 6a, 16a und 16e*: 100 mg Substanz werden in 50 ccm Äthanol mit einem Überschuß an *Raney-Nickel* 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Dann wird vom Raney-Nickel abfiltriert und die äthanol. Lösung mit einer Lösung von *2.4-Dinitro-phenylhydrazin* umgesetzt. Aus **6a** und **9a, b** erhält man mit über 50% Ausb. das *Bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] des Acetylacetons*. Aus DMF unter Zusatz von wenig Wasser Schmp. 265°. Aus **16a** und **16e** erhält man das *2.4-Dinitro-phenylhydrazon des 1-Methyl-cyclopenten-(2)-ons-(4)* (Ausb. 80%), aus Methanol Schmp. 181°²⁴⁾.

²⁴⁾ R. M. Acheson und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1127.