

Lutz Fitjer und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen
an Indigofarbstoffen, XIII¹⁾

Darstellung und Eigenschaften des 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'- tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden, einer Verbindung mit dem Grundchromophorsystem des Selenoindigos

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 25. Oktober 1971)

3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden (**6e**) kann durch oxydative Dimerisierung von 4.4-Dimethyl-selenolanon-(3) (**5e**) dargestellt werden. Die Parallelität der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften von **6e** und Selenoindigo (**2**, X = Se) sowie die für Indigofarbstoffe charakteristische hypsochrome Verschiebung des längstwelligsten UV-Maximums bei Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems von **6e** zeigen, daß **6e** als Grundchromophor des Selenoindigos anzusehen ist.

Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XIII¹⁾

Preparation and Properties of 4.4.4'.4'-Tetramethyl-3.3'-dioxo-2.2'-biselenolanylidene, a Compound Containing the Basic Chromophore of Selenoindigo

4.4.4'.4'-Tetramethyl-3.3'-dioxo-2.2'-biselenolanylidene (**6e**) can be prepared by oxidative dimerization of 4.4-dimethylselenolan-3-one (**5e**). The parallelism of the chemical and spectroscopical properties of **6e** and selenoindigo (**2**, X = Se) as well as the hypsochromic shift of the longest wavelength u.v. absorption upon extension of the central double bond system of **6e**, which is typical for indigo dyes, show that **6e** may be considered as the basic chromophore of selenoindigo.

Sowohl Indigo (**2**, X = NH) und seine Heteroanalogen (**2**, X = S, Se, O) als auch Tetramethyl-pyrrolindigo (**4**, X = NH, R = CH₃) und Thiophenindigo (**4**, X = S, R = H) können durch oxydative Dimerisierung entsprechender „Monomere“ (**1** bzw. **3**) gewonnen werden. Die gebräuchlichsten Oxydationsmittel sind Luftsauerstoff^{2,3,4)}, Eisen(III)-chlorid^{2,4,5)} und Kaliumhexacyanoferrat(III)^{4,6,7)}. Kürzlich wurde mit sehr gutem Erfolg auch 2-Chlor-2-nitro-propan als Oxydationsmittel verwandt^{8,9)}.

¹⁾ XII. Mitteil.: L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 907 (1972), vorstehend.

²⁾ A. Baeyer, Ber. dtsh. chem. Ges. 14, 1741 (1881).

³⁾ F. Thomas, W. P. Bloxam und A. G. Perkin, J. chem. Soc. [London] 95, 842 (1909).

⁴⁾ P. Friedländer, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 1060 (1906); Liebigs Ann. Chem. 351, 410 (1906); Mh. Chem. 29, 359 (1908).

⁵⁾ H. Fiesselmann, Chem. Ber. 87, 841 (1954); Angew. Chem. 71, 377 (1959).

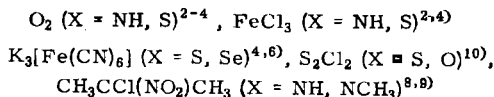
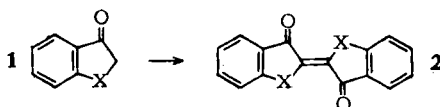
⁶⁾ R. Lesser und R. Weiß, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1835 (1912).

⁷⁾ H. Bauer, Angew. Chem. 80, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 734 (1968).

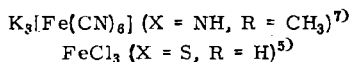
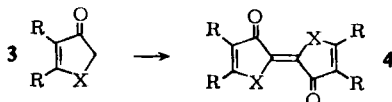
⁸⁾ G. A. Russel und G. Kaupp, J. Amer. chem. Soc. 91, 3851 (1969).

⁹⁾ G. Kaupp, Chem. Ber. 103, 990 (1970).

X = NH, NCH₃, S, Se, O

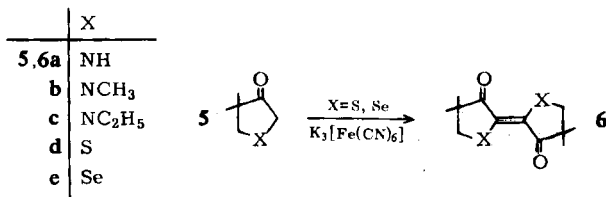


X = NH, S



Der naheliegende Versuch, auch Indigo-Grundchromophorsysteme **6** durch oxydative Dimerisierung entsprechender „Monomerer“ **5** darzustellen, konnte bisher nur mit 4,4-Dimethyl-thiolanon-(3) (**5d**)^{11,12} unternommen werden. Es lieferte bei der Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung glatt das erwartete 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-bithiolanyliden (**6d**), den Grundchromophor des Thioindigos (**2**, X = S)¹³.

Wir haben nunmehr auch die kürzlich dargestellten Pyrrolidone-(3) **5a-c**¹ und ihr Selenanaloges **5e**¹ Oxydationsversuchen unterworfen und gefunden, daß sich 4,4-Dimethyl-selenolanon-(3) (**5e**) bei einer zur Darstellung von **6d** aus **5d** analogen Reaktionsführung¹³ zu 3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-biselenolanyliden (**6e**), einer Verbindung mit dem Grundchromophorsystem des Selenoindigos (**2**, X = Se), dimerisieren läßt¹⁴.



¹⁰ P. Chovin, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **215**, 419 (1942).

¹¹ W. E. Truce und R. H. Knospe, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5063 (1955).

¹² R. M. Acheson, J. A. Bartrop, M. Hichins und R. E. Hichins, J. chem. Soc. [London] **1961**, 650.

¹³ H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708, 1715 (1968).

¹⁴ Die Pyrrolidone-(3) **5a-c** konnten dagegen bisher weder mit Kaliumhexacyanoferrat(III) noch mit 2-Chlor-2-nitro-propan als Oxydationsmittel in die entsprechenden Indigo-Grundchromophorsysteme **6a-c** übergeführt werden. **6a** konnte jedoch inzwischen auf anderem Wege erhalten werden¹⁵.

¹⁵ E. Wille und W. Lüttke, Angew. Chem. **83**, 853 (1971).

Konstitutions- und Konfigurationszuordnung

Die Konstitution von **6e** kann auf Grund der chemischen Bildungsweise, der C/H-Analyse sowie der IR-, NMR-, UV/S- und der massenspektroskopischen Daten als gesichert gelten.

Da eine direkte Selenbestimmung nicht durchgeführt werden konnte, kam dem Massenspektrum für die Ermittlung der Summenformel von **6e** besondere Bedeutung zu.

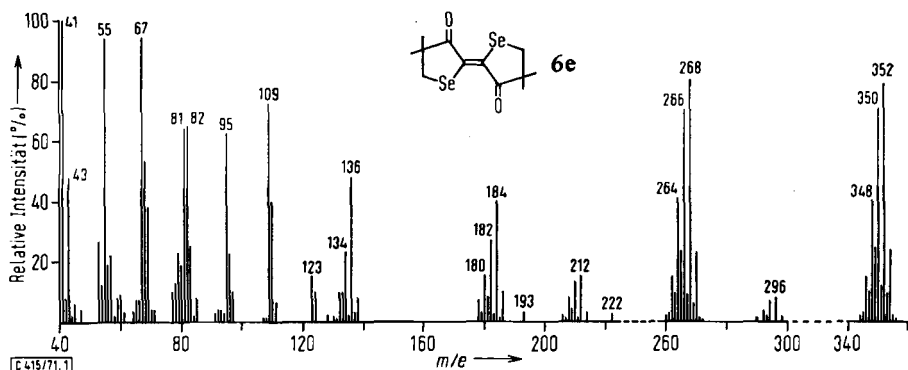
Selen besteht aus Isotopen der Masse 74 (0.9%), 76 (9.0%), 77 (7.6%), 78 (23.5%), 80 (49.8%) und 82 (9.2%). Isotopenpeaks von Molekül- oder Fragment-Ionen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff *ein* Selenatom enthalten, zeigen daher bei Vernachlässigung der ^{13}C -Anteile folgende relativen Intensitäten (M = Masse des Molekül- oder Fragment-Ions mit ^{80}Se)¹⁶⁾:

$M-6$ (2%), $M-4$ (18%), $M-3$ (15%), $M-2$ (47%), M (100%), $M+2$ (18%)

Für die Isotopenpeaks von Molekül- oder Fragment-Ionen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff *zwei* Selenatome enthalten, ergibt sich bei Vernachlässigung der ^{13}C -Anteile folgende Intensitätsverteilung (M = Masse des Molekül- oder Fragment-Ions mit 2^{80}Se oder $78\text{Se} + 82\text{Se}$)¹⁶⁾:

$M-8$ (4%), $M-7$ (5%), $M-6$ (20%), $M-5$ (12%), $M-4$ (50%), $M-3$ (26%), $M-2$ (86%), $M-1$ (5%), M (100%), $M+2$ (31%), $M+4$ (3%)

Es fällt auf, daß Molekül- oder Fragment-Ionen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff *ein* oder *zwei* Selenatome enthalten, bei Vernachlässigung der ^{13}C -Anteile keinen Selen-Isotopenpeak bei $M + 1$ zeigen. Bei $M + 1$ auftretende Ionen sind daher reine ^{13}C -Satelliten der Ionen der Masse M . Da M der jeweils intensivste Selen-Isotopenpeak ist, läßt sich aus der Intensität von $M + 1$ in vielen Fällen mit genügender Genauigkeit die Anzahl der in M enthaltenen Kohlenstoffatome bestimmen.



Abbild. 1. Massenspektrum des 3,3'-Dioxo-4,4',4'-tetramethyl-2,2'-biselenolanylidens (**6e**)

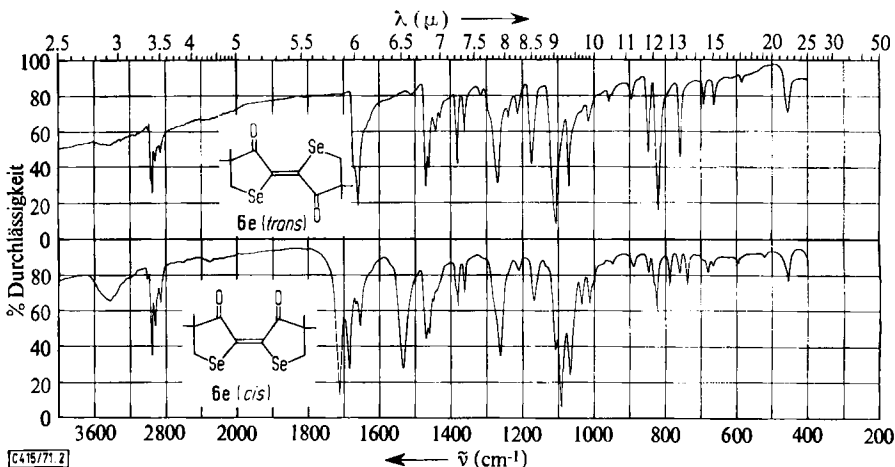
¹⁶⁾ Abweichend von der üblichen Nomenklatur bezeichnen wir mit M Molekül- und Fragment-Ionen und beziehen M nicht auf das Selenisotop geringster Masse (^{74}Se), sondern auf das größte Häufigkeit (^{80}Se). Hierdurch wird, wie wir glauben, der Vergleich berechneter und gefundener Intensitätsverteilungen erleichtert.

Vergleicht man die berechneten Intensitätsverteilungen der Selen-Isotopenpeaks von Molekül- oder Fragment-Ionen, die *ein* bzw. *zwei* Selenatome enthalten, mit den im Massenspektrum von **6e** auftretenden Intensitätsverteilungen (s. Abbild. 1), so zeigt sich, daß die Ionen bei $m/e = 352, 296, 268, 212$ und 184 je zwei Selenatome enthalten, während das Ion bei $m/e = 136$ noch ein Selenatom enthält. Die Intensität des ^{13}C -Satelliten bei $M + 1 = 353$ beträgt 12,8% der Intensität des Molekül-Ions bei $M = 352$, d. h. das Molekül-Ion muß neben 2 Selenatomen noch 12 Kohlenstoffatome besitzen. Die Summenformel von **6e** ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Se}_2$) ist damit gesichert¹⁷⁾.

Den wegen der Selen-Isotopenstreuung ungewöhnlich breiten Liniengruppen der metastabilen Ionen bei $m/e = 235$ bis 255 , mit schwach ausgeprägten Maxima bei $m/e = 242$ und 249 , sind die Zerfallsreaktionen $352 \rightarrow 296$ und $296 \rightarrow 268$ zuzuordnen. **6e** fragmentiert danach ebenso wie der Thioindigo-Grundchromophor **6d**¹³⁾ unter Abspaltung von Isobutylen und CO:



Das Biselenolanyliden **6e** zeigt in nahezu allen verwendeten Lösungsmitteln das UV/S-Spektrum eines *trans-cis*-Gleichgewichtsgemisches (Abbild. 4 und Tab. 1). Eine Zuordnung der beiden Isomeren zur *trans*- bzw. *cis*-Form war an Hand ihrer IR-Spektren möglich (Abbild. 2).



Abbild. 2. IR-Spektren des *trans*- und *cis*-¹⁸⁾3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-biselenolanylids (**6e**) in KBr

Das IR-Spektrum des *trans*-Isomeren (λ_{max} um $480 \text{ m}\mu$, Schmp. $249\text{--}250^\circ$) zeigt eine, die antisymmetrische Carbonylfrequenz bei $1568/\text{cm}$ mit schwacher Vorbande bei $1668/\text{cm}$, während die symmetrische Carbonylfrequenz und die Doppelbindungs-frequenz fehlen.

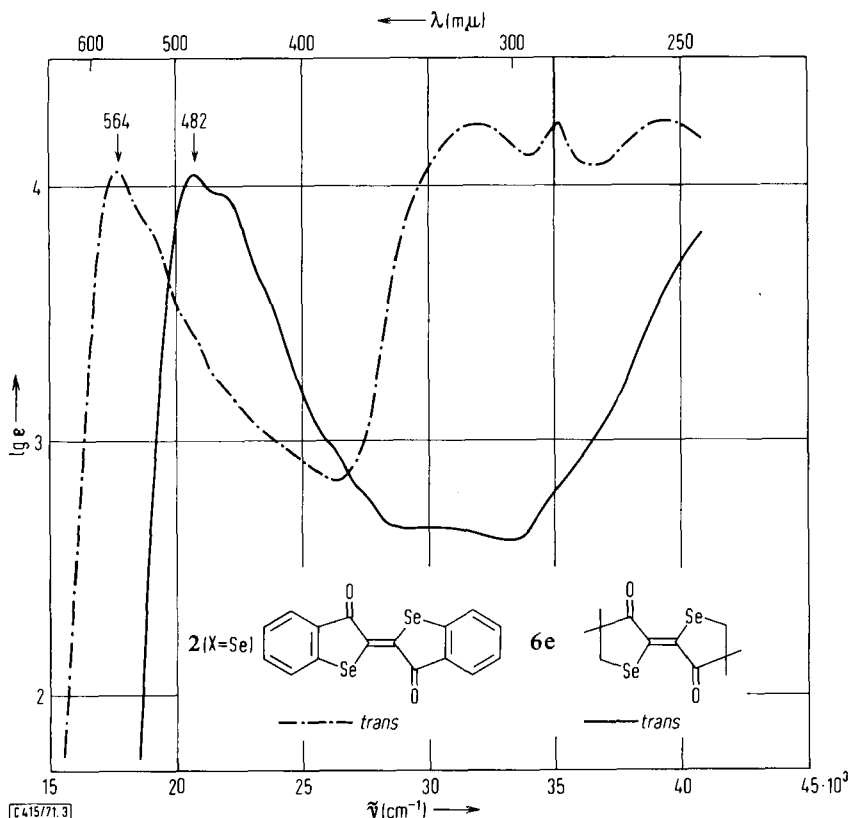
¹⁷⁾ Die genaue Masse des Molekül-Ions bei $M = 352$ wurde durch Hochauflösung bestimmt (gef. 351.9490 ; ber. für $^{12}\text{C}_{12}^{1}\text{H}_{16}^{16}\text{O}_2^{80}\text{Se}_2$: 351.9482).

Im Gegensatz hierzu beobachtet man im IR-Spektrum des *cis*-Isomeren¹⁸⁾ (λ_{\max} um 410 m μ , Schmp. 118–120°²⁰⁾ die erwarteten zwei Carbonylfrequenzen bei 1689 und 1716/cm sowie eine intensive Doppelbindungsfrequenz bei 1529/cm.

Lichtabsorption und Grundchromophoreigenschaften

Schon die gegenüber der Carbonylfrequenz des Selenoindigos (*trans*-2, X = Se, $\nu_{C=O}$ in KBr 1642/cm) nur wenig nach höheren Wellenzahlen verschobene Carbonylfrequenz von *trans*-6e deutet darauf hin, daß die Donatorfähigkeit der Selenatome in 6e im Vergleich zu Selenoindigo (2, X = Se) nur geringfügig geschwächt ist. Noch deutlicher zeigt dies ein Vergleich der UV/S-Spektren (Abbild. 3).

Trotz Verkleinerung des mesomeren Systems von 22 auf 10 π -Elektronen liegt das längstwellige Absorptionsmaximum von *trans*-6e gegenüber dem des Selenoindigos



Abbild. 3. UV/Spektren des Selenoindigos (2, X = Se) und des *trans*-3.3'-Dioxo-4.4.4'-tetramethyl-2.2'-bisenolanylids (6e) in Chloroform-Lösung

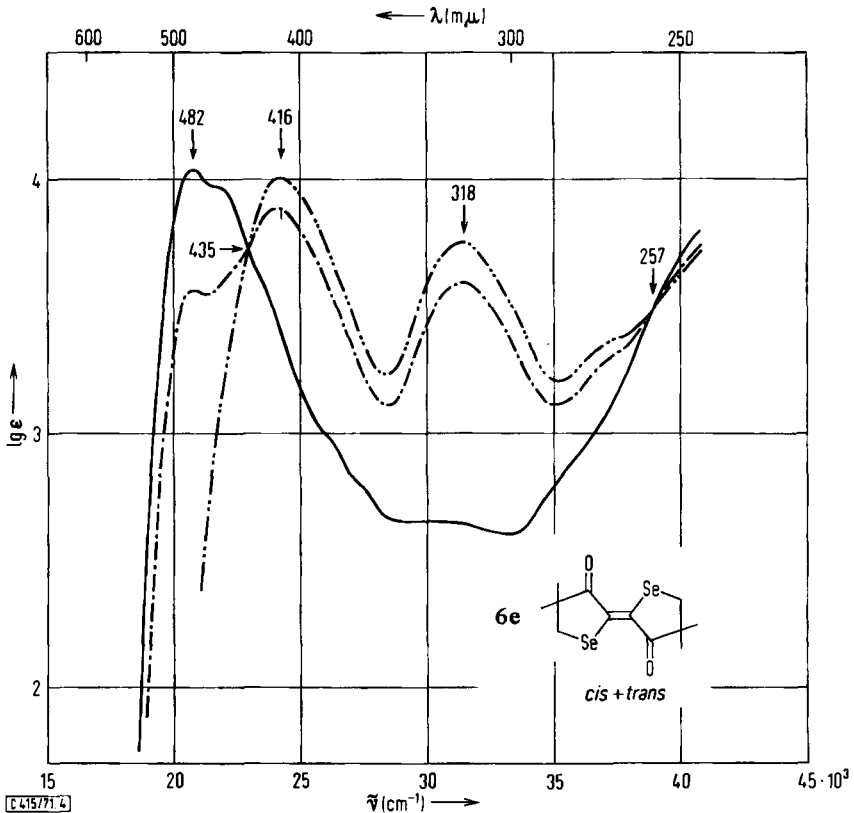
¹⁸⁾ IR-Spektrum eines *cis-trans*-Gemisches mit 79% *cis*-Anteil¹⁹⁾.

¹⁹⁾ In dieser Zusammensetzung fällt 6e nach Abziehen des Lösungsmittels einer bis zum photochemischen Gleichgewicht mit einer 100-W-Wolframlampe bestrahlten Lösung von *trans*-6e in Benzol an (vgl. Tab. 1).

²⁰⁾ Schmp. eines *cis-trans*-Gemisches mit 79% *cis*-Anteil¹⁹⁾.

(2, X = Se) nur um 82 m μ (3000/cm) hypsochrom verschoben, und zwar von 564 m μ (17750/cm) nach 482 m μ (20750/cm, in Chloroform). Dieser Betrag ist dem beim Übergang von Thioindigo (2, X = S) zum Thioindigo-Grundchromophor **6d** gefundenen Betrag (3500/cm, in Chloroform)¹³ vergleichbar und daher als erneuter Beweis für die Richtigkeit der aus HMO-Rechnungen abgeleiteten Indigo-Farbtheorie anzusehen, wonach die Benzolringe das Absorptionsverhalten der Indigofarbstoffe in nur untergeordnetem Maße beeinflussen²¹).

Ebenso wie Thioindigo (2, X = S)²², das Thioindigo-Grundchromophorsystem 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (**6d**)¹³ und Selenoindigo (2, X = Se)²³ kann auch das Selenoindigo-Grundchromophorsystem 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden (**6e**) durch Bestrahlung von der *trans*- in die *cis*-Form umgelagert werden (Abbild. 4).



Abbild. 4. UV/S-Spektrum des 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanylidens (**6e**) in Chloroform: Spektrum des reinen *trans*-Isomeren (—), *cis-trans*-Gleichgewicht nach Bestrahlen mit einer 100-W-Wolframlampe (- · -), berechnetes Spektrum des reinen *cis*-Isomeren (- - -)

²¹ M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron [London] **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

²² G. M. Wyman und W. R. Brode, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1487 (1951).

²³ R. Pummerer und G. Marondel, Chem. Ber. **93**, 2834 (1960); D. L. Ross, J. Amer. chem. Soc. **92**, 5750 (1970).

Das UV/S-Spektrum des reinen *trans*-Isomeren (—) erhielten wir durch Aufnahme einer im Dunkeln hergestellten Lösung von sublimiertem **6e** in Chloroform.

Bestrahlung mit einer 100-W-Wolframlampe lieferte ein *cis-trans*-Gleichgewicht mit 67% *cis*-Anteil (— · —). Das Spektrum des reinen *cis*-Isomeren (— · · —) wurde anschließend nach dem von Wyman und Brode²²⁾ für Thioindigo (**2**, X = S) angegebenen Verfahren aus dem Spektrum des *cis-trans*-Gemisches berechnet. Bestrahlung der an *cis*-Isomeren angereicherten Lösung (— · —) mit UV-Licht lieferte unter weitgehender Rückumlagerung ein *cis-trans*-Gleichgewicht mit 92% *trans*-Anteil.

Die Lage des *cis-trans*-Gleichgewichtes ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Polare Lösungsmittel begünstigen die *trans*-Form (Tab. 1).

Tab. 1. Lichtabsorptionsdaten des *trans*- und *cis*-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanylidens (**6e**) und des Selenoindigos (**2**, X = Se) in verschiedenen Lösungsmitteln (λ_{\max} in m μ)

	Selenoindigo (2 , X = Se)		Biselenolanylidens 6e					% <i>cis</i> ^{b)}	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>		<i>cis</i>		isobest. Punkt	WL	UV
	λ_{\max} (lg ϵ)	λ_{\max} (lg ϵ)	λ_{\max} (lg ϵ)	λ_{\max} (lg ϵ)	λ_{\max} (lg ϵ)	$\epsilon^1/\epsilon^{2a)}$	λ (lg ϵ)		
PPP-Rechnung ²⁴⁾	—	—	453 <i>f</i> = 0.34	398 0.27	263 0.12	2.25	—	—	—
Dampf	527	—	455	—	—	—	—	—	—
Cyclohexan	555	473	476 (4.17)	400 (4.04)	311 (3.69)	2.25	423 (3.67)	89	17
Äthanol	559	—	478 (4.07)	420 (4.00)	318 (3.73)	1.86	436 (3.80)	53	18
Benzol	562 (4.07)	—	480 (4.12)	409 (4.04)	316 (3.73)	2.05	430 (3.72)	79	13
Chloroform	564 (4.06)	495 (3.91)	482 (4.04)	416 (4.00)	318 (3.75)	1.78	435 (3.73)	67	8
Essigsäure	557	—	475 (4.09)	409 (3.99)	315 (3.70)	1.95	433 (3.77)	34	—
Trifluoressigsäure	607	—	506 (3.99)	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure (konz.)	715	—	695	565	397	—	608	—	—
KBr	577	—	514	—	—	—	—	—	—

a) Quotient aus ϵ_{\max} der Übergänge bei 410 und 315 m μ von *cis*-**6e**.

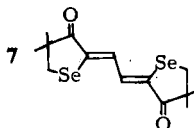
b) Prozent *cis*-Anteil im *cis-trans*-Gleichgewichtsgemisch nach Bestrahlen mit einer 100-W-Wolframlampe (WL) bzw. mit UV-Licht (UV).

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums ist im Falle organischer Lösungsmittel bei *trans*-**6e** nur schwach, bei *cis*-**6e** dagegen wesentlich stärker ausgeprägt (Tab. 1). Ebenso wie *trans*-**6d** und Thioindigo (**2**, X = S)¹³⁾ zeigen auch *trans*-**6e** und Selenoindigo (**2**, X = Se) gleiches Solvatochromieverhalten. Die Annahme gleichartiger Solvatationsmechanismen erscheint

²⁴⁾ Für **6a**: M. Klessinger, Tetrahedron [London] **22**, 3355 (1966).

berechtigt²⁵⁾. Das abweichende Solvatochromieverhalten von **6e** in konz. Schwefelsäure und Trifluoressigsäure entspricht dem beim Thioindigo-Grundchromophor **6d** in diesen Lösungsmitteln gefundenen Verhalten¹³⁾.

Besonders charakteristisch für die Klasse der Indigofarbstoffe **2** ist die bei Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems um eine Vinylgruppe auftretende hypochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums^{21,26)}.



Um auch das Biselenolanylidene **6e** auf diese Eigenschaft hin zu prüfen, stellten wir durch Kondensation von Glyoxal mit 4,4-Dimethylselenolanon-(3) (**5e**) *trans.trans*-1,2-Bis-[3-oxo-4,4-dimethylselenolanylidene-(2)]-äthan (**7**)²⁷⁾ dar. **7** zeigt tatsächlich das für ein vinyloges Indigo-Grundchromophorsystem erwartete Verhalten: bei gleichzeitiger starker Intensitätserhöhung liegt sein längstwelliges Absorptionsmaximum in allen verwendeten Lösungsmitteln kürzerwellig als das von **6e** (Tab. 2).

Tab. 2. Lichtabsorptionsdaten von *trans*-3,3'-Dioxo-4,4,4',4'-tetramethyl-2,2'-biselenolanylidene (**6e**) und *trans.trans*-1,2-Bis-[3-oxo-4,4-dimethylselenolanylidene-(2)]-äthan (**7**) in verschiedenen Lösungsmitteln (λ_{\max} in m μ)

	6e		7	
	λ_{\max}	ϵ	λ_{\max}	ϵ
Cyclohexan	476	14700	463	28200
Äthanol	478	11900	465	22800
Benzol	480	13300	472	24700
Chloroform	482	10900	476	22000
Dimethylformamid	—	—	472	23100
KBr	514	—	483	—

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß **6e** in allen seinen bisher untersuchten chemischen und spektroskopischen Eigenschaften eine weitgehende Parallelität zu denen des Selenoindigos (**2**, X = Se) zeigt. So besitzt **6e** einen relativ hohen Schmelzpunkt (249–250°; Selenoindigo: Schmp. 330–335°⁶⁾), ist in allen verwendeten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich, läßt sich mit Natriumdithionit reversibel zu seiner Leukoform reduzieren²⁸⁾ und zeigt die für ein Indigo-Grundchromophorsystem geforderte ungewöhnlich langwellige Absorption. Darüber hinaus läßt sich **6e** ebenso wie Thioindigo (**2**, X = S)²²⁾, der Thioindigo-Grundchromophor **6d**¹³⁾ und Selenoindigo (**2**, X = Se)²³⁾ durch Bestrahlen reversibel von der *trans*- in die *cis*-Form umlagern und zeigt mit Selenoindigo Parallelität im Solvatochromieverhalten. Schließlich wird bei Verlängerung des zentralen Doppelbindungssystems von **6e** die für ein vinyloges Indigo-Grundchromophorsystem zu erwartende hypochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums beobachtet.

²⁵⁾ Vgl. l. c.¹³⁾, Anmerkung 14).

²⁶⁾ D. Leupold und S. Dähne, Theoret. chim. Acta [Berlin] 3, 1 (1965).

²⁷⁾ Zur Konfigurationszuordnung siehe H. Meier, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

²⁸⁾ Dieser Versuch wurde nur qualitativ ausgeführt.

Alle diese Eigenschaften sind als typisch indigoid zu bezeichnen und zeigen, daß 3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden (**6e**) als Grundchromophor der Selenoindigo-Farbstoffe anzusehen ist.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spittler für die Aufnahme des Massenspektrums, Herrn Dipl.-Chem. G. Kunz für die Aufnahme der UV/S-Dampfspektren sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für die Gewährung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 225, die NMR-Spektren mit einem Varian-HA 100-Gerät aufgenommen (TMS innerer Standard). Die UV/S-Spektren erhielten wir mit dem Modell 14 der Firma Cary Instruments, das Massenspektrum mit einem Atlas CH 4-Gerät. Als Lichtquellen für die *trans-cis*-Isomerisierungen wurden eine 100-W-Wolframlampe und ein Hg-Hochdruckbrenner Q 81 (mit Schwarzfilter) der Quarzlampengesellschaft Hanau verwendet. Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Tottoli der Firma Büchi bestimmt und sind nicht korrigiert.

trans-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden (**6e**): Zu einer Lösung von 2.09 g eines Gemisches aus ca. 85 Mol-% (1.77 g = 10 mMol) 4.4-Dimethyl-selenolanon-(3) (**5e**)¹¹ und ca. 15 Mol-% (0.32 g = 1.8 mMol) 4-Brom-3.3-dimethyl-butanon-(2)¹¹ in 20 ccm Äthanol gab man in der Kälte eine Lösung von 8.7 g (30 mMol) Kaliumhexacyanoferrat(III) und 2.0 g (30 mMol) 86proz. Kaliumhydroxid in 90 ccm Wasser und erhitze anschließend 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad. Man versetzte mit 150 ccm Wasser und saugte noch warm von 790 mg (45%) rohem *trans*-**6e** ab. Nach Chromatographie an Kieselgel (0.05 bis 0.20 mm) in Chloroform und Umkristallisation aus Äthanol verblieben 540 mg (31%) reines *trans*-**6e** in orangeroten Nadeln vom Schmp. 249–250° (geschlossenes Röhrchen).

$C_{12}H_{16}O_2Se_2$ (350.2) Ber. C 41.16 H 4.61 Gef. C 41.00 H 4.68

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1659/cm.

NMR (CDCl₃): C(CH₃)₂ s τ 8.72 (12), CH₂ s 6.93 (4).

UV/S: Dampf $\lambda = 455, 433$ m μ ; KBr $\lambda = 514, 472, 437$; Cyclohexan $\lambda = 476, 446$ (lg $\epsilon = 4.17, 4.07$); Benzol $\lambda = 480, 452$ (lg $\epsilon = 4.12, 4.04$); Äthanol $\lambda = 478$ (lg $\epsilon = 4.07$); Chloroform $\lambda = 482$ (lg $\epsilon = 4.04$); Essigsäure $\lambda = 475$ (lg $\epsilon = 4.09$); Trifluoressigsäure $\lambda = 506$ (lg $\epsilon = 3.99$); konz. Schwefelsäure $\lambda = 695$.

MS: 352 (M⁺) (79%), 296 (M⁺-C₄H₈) (8%), 268 (296-CO) (80%), 212 (268-C₄H₈) (15%), 184 (212-CO) (40%), 136 (C₄H₈Se) (48%); alle Massenzahlen sind auf das Selenisotop ⁸⁰Se bezogen.

cis-3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-biselenolanyliden (**6e**): Man bestrahlte eine gesättigte Lösung von *trans*-**6e** in Benzol bis zum photochemischen Gleichgewicht mit einer 100-W-Wolframlampe und erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels ein *cis-trans*-Gemisch mit 79% *cis*-Anteil. Schmp. 118–120°, ab 190° schnelle Umlagerung zu *trans*-**6e**.

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1689, 1716; $\nu_{C=C}$ 1530/cm.

Die UV/S-Daten des reinen *cis*-Isomeren wurden nach dem von Wyman und Brode²²) angegebenen Verfahren aus den UV/S-Spektren der an *cis*- bzw. *trans*-**6e** angereicherten Lösungen berechnet und sind vollständig in Tab. I enthalten.

trans.trans-1.2-Bis-[3-oxo-4.4-dimethyl-selenolanyliden-(2)]-äthan (7): Zu einer Lösung von 3.13 g eines Gemisches aus ca. 85 Mol-% (2.66 g = 15 mMol) 4.4-Dimethyl-selenolanon-(3) (5e)¹⁾ und ca. 15 Mol-% (0.47 g = 2.6 mMol) 4-Brom-3.3-dimethyl-butanon-(2)¹⁾ in 20 ccm Äthanol gab man 0.44 g (7.5 mMol) Glyoxal (1.45 g einer 30proz. wäbr. Lösung) und 2.5 g Piperidin und ließ das Reaktionsgemisch 2 Tage bei Raumtemp. stehen. Der abgeschiedene Kristallbrei wurde abgesaugt und mehrmals mit wenig Methanol gewaschen. Man erhielt so 390 mg (14%) reines 7 in orangeroten, glänzenden Blättchen vom Schmp. 213°.

C₁₄H₁₈O₂Se₂ (376.2) Ber. C 44.70 H 4.82 Gef. C 44.77 H 4.73

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1680, $\nu_{C=C}$ 1536/cm.

NMR (CDCl₃): C(CH₃)₂ s τ 8.76 (12), CH₂ s 6.98 (4), CH s 2.73 (2).

UV/S: KBr λ = 483 m μ ; Cyclohexan λ = 463, 435 (lg ϵ = 4.45, 4.36); Benzol λ = 472, 446 (lg ϵ = 4.39, 4.34); Äthanol λ = 465 (lg ϵ = 4.36); Chloroform λ = 476, 449 (lg ϵ = 4.34, 4.30); Dimethylformamid λ = 472, 446 (lg ϵ = 4.36, 4.31).

[415/71]