

Lutz Fitjer und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen
an Indigofarbstoffen, XIV¹⁾

1.4.5.8-Tetrasubstituierte Octandione-(3.6) als mögliche Vorstufen zu Indigo-Grundchromophorsystemen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 25. Oktober 1971)

Die für Ringschlußversuche zu den Leukoformen **5a–e** der Indigo-Grundchromophorsysteme **3a–e** benötigten 1.4.5.8-tetrasubstituierten Octandione-(3.6) **4a–c** können durch Addition von Brom bzw. Chlor an die 2.3-ungesättigten 1.4-Diketone **8** bzw. **9** dargestellt werden. Die Additionen verlaufen nicht stereoselektiv. Das Diastereoisomerenverhältnis ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. **8** wird durch Umsetzung von **9** mit Silber-tosylat, **9** durch katalytische Zersetzung des Diazoketons **7** erhalten.

Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XIV¹⁾

1.4.5.8-Tetrasubstituted Octane-3.6-diones as Potential Precursors of Basic Chromophores of Indigo Dyes

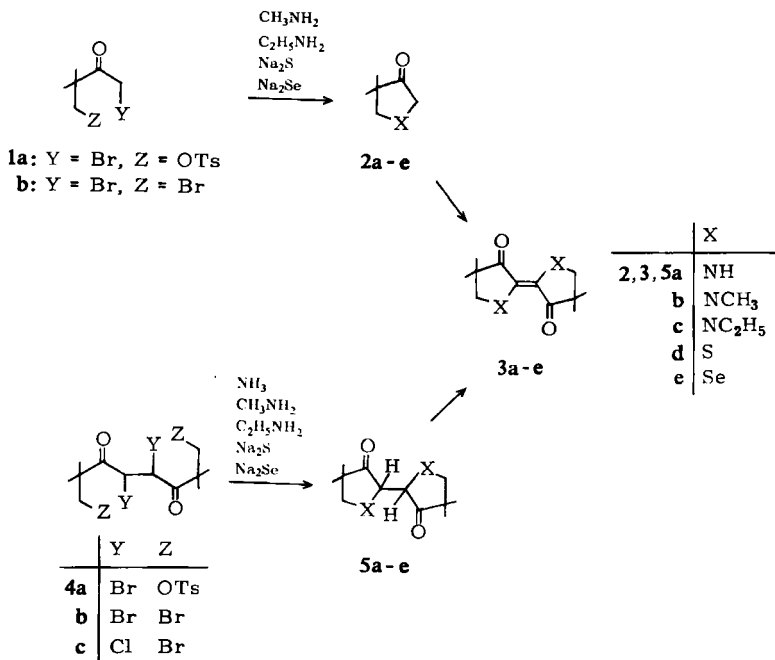
The 1.4.5.8-tetrasubstituted octane-3.6-diones **4a–c**, needed for cyclization reactions to produce the leuco forms **5a–e** of the basic chromophores of indigo dyes **3a–e**, can be prepared by addition of bromine or chlorine to the 2.3-unsaturated 1.4-diketones **8** or **9**. The additions do not proceed stereoselectively. The ratio of diastereoisomers markedly depends on the solvent used. **8** is obtained by the reaction of **9** with silver tosylate, **9** by catalytic decomposition of the diazoketone **7**.

Wie kürzlich berichtet¹⁾, können von den heterocyclischen Fünfringketonen **2a–e** nur **2d** und **e** durch oxydative Dimerisierung in die entsprechenden Indigo-Grundchromophorsysteme **3d** und **e** übergeführt werden. Wir haben daher versucht, weitere Synthesemöglichkeiten für **3a–e** zu entwickeln.

Als allgemeinste Methode zur Darstellung der Indigo-Grundchromophorsysteme **3a–e** bot sich nach den Ergebnissen der Synthesen von **2b–e**²⁾ die Umsetzung von **4a** und **b**, der 1.1'-verknüpften Dimeren von **1a** und **b**, mit Ammoniak, Alkylamin, Natriumsulfid und Natriumselenid an.

¹⁾ XIII. Mittel.: L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 919 (1972), vorstehend.

²⁾ L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 907 (1972).



Ebenso wie eine doppelte, im Primärschritt intermolekulare, im Sekundärschritt intramolekulare nucleophile Substitution von **1a** und **b** zu **2b-e** geführt hatte²⁾, konnte eine vierfache, im Primärschritt doppelte intermolekulare, im Sekundärschritt doppelte intramolekulare nucleophile Substitution von **4a** und **b** direkt zu den Leukoformen **5a-e** der Indigo-Grundchromophorsysteme **3a-e** führen.

Da nach allen bisherigen Erfahrungen³⁾ Indigo-Grundchromophorsysteme **3** wesentlich leichter durch Oxydation ihrer Leukoformen **5** als durch oxydative Dimerisierung entsprechender Fünfringketone **2** zugänglich sein sollten, schien der Erfolg der angestrebten Synthese nur vom Gelingen des doppelten Ringschlusses zu **5a-e** abzuhängen. Hier allerdings war auch mit Eliminierungen als Nebenreaktionen zu rechnen.

Wir haben daher, wie in **4c**, die zentralen Abgangsgruppen variiert und berichten hier zunächst über die Synthesen der Ausgangsverbindungen **4a-c** und in einer weiteren Mitteilung⁵⁾ über die Ringschlußversuche zu **5a-e**.

Zum Aufbau des Octandion-(3.6)-Gerüsts von **4a-c** wählten wir die katalytische Spaltung von α -Diazo-ketonen, die symmetrische Diacyläthylene liefert^{6,7)}. Die auf dieser Reaktion aufgebauten Synthesen von **4a-c** gehen von Brompivaloylchlorid

³⁾ So wird kristallines **5d** bereits durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Licht langsam zu **3d** dehydriert⁴⁾, während **2d** unter diesen Bedingungen völlig stabil ist.

⁴⁾ H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708 (1968).

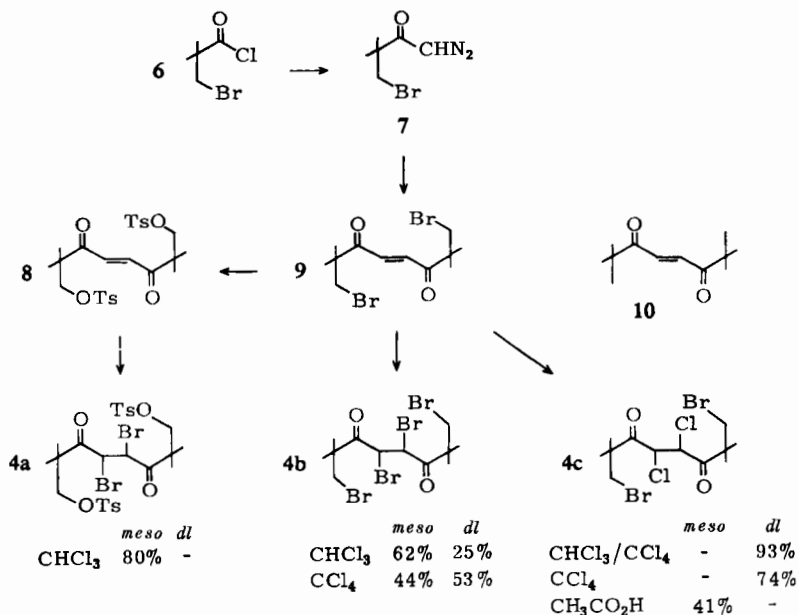
⁵⁾ L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 937 (1972), nachstehend.

⁶⁾ C. Grundmann, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938).

⁷⁾ J. Ernst und J. Stanek, Chem. Listy **52**, 302 (1958); Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 530 (1959).

(6) aus, das durch Addition von Isobutyraldehyd an Formaldehyd⁸⁾, nachfolgende Cannizzaro-Reaktion⁸⁾, Veresterung der gebildeten Hydroxypivalinsäure mit Bromwasserstoffsäure⁹⁾ und Umsetzung mit Thionylchlorid¹⁰⁾ hergestellt wurde.

Das aus 6 mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanlösung in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltliche 4-Brom-1-diazo-3.3-dimethyl-butanon-(2) (7) wurde roh der kupfer(I)-oxid-katalysierten Pyrolyse unterworfen, da ein Destillationsversuch bei 85° und 10 Torr wegen einer plötzlich auftretenden Druckerhöhung abgebrochen werden mußte.



Die Pyrolyseversuche zeigten, daß neben dem Lösungsmittel⁶⁾ auch die Konzentration der Diazoketonlösung die Ausbeute an Dimerem wesentlich mitbestimmt.

Die höchste Ausbeute (57%) an *trans*-1.8-Dibrom-2.2.7.7-tetramethyl-octen-(4)-dion-(3.6) (9) erhielten wir bei der katalytischen Zersetzung einer 1.71 *m* Lösung von 7 in Benzol. Arbeitete man mit geringeren Konzentrationen, dann ging die Ausbeute an 9 stark zurück (bei Verwendung einer 0.44 *m* Lösung von 7 in Benzol z. B. auf 27%), arbeitete man mit höheren Konzentrationen, dann wurde die Reaktion wegen mangelnder Wärmeableitung unkontrollierbar heftig.

Daß 9 in *trans*-Konfiguration vorliegt, zeigen sowohl das Fehlen einer Doppelbindungsfrequenz im IR-Spektrum als auch ein Vergleich einiger IR-, NMR- und UV/S-Daten von 9 und *trans*-2.2.7.7-Tetramethyl-octen-(4)-dion-(3.6) (10), dessen Konfiguration durch quantitative photochemische Umlagerung in das entsprechende *cis*-Isomere gesichert ist¹¹⁾:

⁸⁾ L. Wessely, Mh. Chem. **21**, 216 (1900); **22**, 66 (1901).

⁹⁾ J. L. Greene jr. und H. J. Hagemeyer jr., J. Amer. chem. Soc. **77**, 3016 (1955).

¹⁰⁾ F. Nerdel, P. Weyerstahl und U. Kretzschmar, Chem. Ber. **92**, 1329 (1959).

¹¹⁾ W. H. Brown und G. F. Wright, Canad. J. Chem. **35**, 236 (1957).

IR: $\nu_{\text{C=O}}$: **9** 1680/cm (KBr), **10** 1680/cm (Nujol);
 NMR: =CH—: **9** s τ 2.59 (CDCl₃), **10** s τ 2.65 (CCl₄);
 UV/S: λ_{max} : **9** 237 m μ (C₂H₅OH), **10** 235 m μ (CH₃OH).

trans-1.8-Bis-*p*-toluolsulfonyloxy-2.2.7.7-tetramethyl-octen-(4)-dion-(3.6) (**8**) erhielten wir mit 83% Ausbeute durch 52stündiges Kochen von *trans*-**9** mit Silberosylat in Acetonitril. Das Methinprotonensignal (τ 2.76) und die Carbonylfrequenz (1683/cm) von **8** sind mit den entsprechenden für **9** und **10** gefundenen Daten vergleichbar.

Die Addition von Brom bzw. Chlor an *trans*-**9** verlief sterisch uneinheitlich. Während die Brom-Addition an *trans*-**8** den für eine elektrophile *trans*-Addition erwarteten Verlauf nahm und mit 80% Ausbeute *meso*-4.5-Dibrom-1.8-bis-*p*-toluolsulfonyloxy-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (**4a**) lieferte, beobachtete man bei der Addition von Brom und Chlor an *trans*-**9** eine ausgeprägte Abhängigkeit der Produktzusammensetzung vom verwendeten Lösungsmittel.

Wechselte man bei der Addition von Brom an *trans*-**9** von Chloroform zu Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel über, dann fiel der Anteil an *trans*-Additionsprodukt, d. h. an *meso*-1.4.5.8-Tetrabrom-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (**4b**) von 62 auf 44%, gleichzeitig stieg der Anteil an *cis*-Additionsprodukt, d. h. an *dl*-**4b**, von 25 auf 53%.

Bei der Addition von Chlor an *trans*-**9** erhielten wir mit Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff bzw. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel sogar ausschließlich *cis*-Additionsprodukt, nämlich *dl*-4.5-Dichlor-1.8-dibrom-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (**4c**) in Ausbeuten von 93 bzw. 74%. Hier konnte *trans*-Addition nur noch durch Eisessig als Lösungsmittel erzwungen werden.

Im allgemeinen schmilzt bei Diastereoisomeren die *meso*-Form höher als die *dl*-Form. Entsprechend verhalten sich auch **4b** und **c**. So schmelzen die Diastereoisomeren von **4b** bei 154–155° (*meso*) bzw. bei 89° (*dl*), die Diastereoisomeren von **4c** bei 142° (*meso*) bzw. 78° (*dl*). Der Schmelzpunkt von **4a** (164–166°) spricht für das Vorliegen der *meso*-Form.

Daß diese Zuordnung richtig ist, bestätigt ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren von **4b** und **c**. Da die *meso*-Formen von **4b** und **c** eine höhere Symmetrie (C₂ für die jeweiligen *trans*-Konformationen) besitzen als die entsprechenden *dl*-Formen (C₁), sollten sich ihre IR-Spektren gegenüber denen der *dl*-Formen durch eine gewisse Bandenarmut auszeichnen. Dies ist tatsächlich der Fall. Auffällig ist, daß die Carbonylfrequenzen der *meso*-Formen deutlich höher liegen als die der entsprechenden *dl*-Formen (**4b**: $\nu_{\text{C=O}}$ *meso* 1714, *dl* 1696/cm; **4c**: $\nu_{\text{C=O}}$ *meso* 1718, *dl* 1706/cm).

Wie ein Vergleich der NMR-Daten von *meso*- und *dl*-**4b** bzw. *meso*- und *dl*-**4c** zeigt, wird das Methinprotonensignal beim Übergang von der *dl*- zur *meso*-Form nach tieferem Feld verschoben: bei **4b** um 0.19 ppm von τ 5.01 (*dl*) nach 4.82 (*meso*), bei **4c** um 0.10 ppm von τ 5.03 (*dl*) nach 4.93 (*meso*). Diese Verschiebung ist in Größe und Vorzeichen mit der beim Übergang von der *dl*- zur *meso*-Form des mit **4b** strukturverwandten 1.2-Dibrom-1.2-dibenzoyl-äthans beobachteten Verschiebung [0.19 ppm von τ 4.26 (*dl*) nach 4.07 (*meso*)]¹²⁾ identisch.

¹²⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, Varian NMR Spectra Catalog, Vol. 2, Nr. 648, Varian Associates, Palo Alto 1963.

Wir danken 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 Gitterspektrometer Modell 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die NMR-Spektren erhielten wir mit den Geräten A 60 und HA 100 der Firma Varian (TMS innerer Standard). Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt und sind nicht korrigiert.

4-Brom-1-diazo-3,3-dimethyl-butanon-(2) (7): Zu einer ätherischen *Diazomethan*-Lösung, dargestellt aus 83.2 g (0.333 Mol) *N,N'*-Dinitroso-*N,N'*-dimethyl-terephthalamid¹³⁾, tropfte man bei 0–5° unter ständigem Rühren innerhalb 1 Stde. eine Lösung von 35.0 g (0.175 Mol) *Brompivaloylchlorid* (6)¹⁰⁾ in 60 ccm Äther und rührte nach beendeter Zugabe noch 1 Stde. bei 0–5° weiter. Anschließend destillierte man überschüss. *Diazomethan*-Lösung bei Normaldruck ab und engte den Rückstand im Vakuum-Rotationsverdampfer (Badtemp. 35°) ein. Letzte Reste Lösungsmittel wurden bei 10 Torr/Raumtemp. entfernt. Man erhielt so 35.4 g (99%) 7 als klare, gelbe Flüssigkeit. Bei dem Versuch, diese unter vermindertem Druck zu destillieren, trat bei 10 Torr/Badtemp. 85° eine plötzliche Druckerhöhung ein, worauf die Destillation abgebrochen und auf eine weitere Reinigung des rohen *Diazoketons* verzichtet wurde.

IR: ν_{CH} 3080, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 2090, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1625/cm (Film); ν_{CH} 3135, $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ 2100, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1640/cm (C_2Cl_4).

NMR (60 MHz, CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s τ 8.73 (6), CH_2 s 6.50 (2), CH s 4.37 (1).

trans-1,8-Dibrom-2,2,7,7-tetramethyl-octen-(4)-dion-(3,6) (9): Zu einer Lösung von 35.0 g (0.171 Mol) 7 in 100 ccm absol. Benzol, die sich in einem 4-*l*-Zweihalskolben mit Rührer und zwei übereinandergesetzten Rückflußkühlern befand, gab man 35.0 g *Kupfer(I)-oxid* und erwärmte unter ständigem Rühren langsam auf dem Wasserbad. Bei einer Badtemp. von 67° schäumte das Reaktionsgemisch unter heftiger Stickstoffentwicklung plötzlich stark auf, erfüllte innerhalb weniger Sek. nahezu den gesamten Kolben und begann zu sieden. Nach wenigen Min. war die Stickstoffentwicklung vollständig abgeklungen. Man füllte das Reaktionsgemisch mit Benzol auf ca. 400 ccm auf, zentrifugierte den Katalysator ab, engte die überstehende, gelbbraune Lösung im Vakuum-Rotationsverdampfer zur Trockne ein, digerierte den braungelben, teilkristallinen Rückstand (30.0 g) mit 30 ccm kaltem Äthanol, saugte vom ungelöst gebliebenen, hellgelben Kristallbrei ab, wusch dreimal mit je 10 ccm Äthanol und erhielt 14.5 g (48%) *trans-9* in hellgelben Kristallen vom Schmp. 113–116°. Die vereinigten Filtrate ließ man bei Raumtemp. eindunsten. Nach dreiwöchigem Stehenlassen hatte sich ein dicker, brauner Kristallbrei abgeschieden, der abgesaugt und mehrmals mit wenig Methanol gewaschen wurde. Man erhielt so weitere 2.6 g (9%) *trans-9* vom Schmp. 113–116°. Zur Analyse wurde eine Probe aus Äthanol umkristallisiert. Schwach gelbliche Kristalle, Schmp. 116–117°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_2$ (354.1) Ber. C 40.70 H 5.12 Br 45.14 Gef. C 40.77 H 5.21 Br 45.20

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

NMR (100 MHz, CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s τ 8.67 (12), CH_2 s 6.48 (4), CH s 2.59 (2).

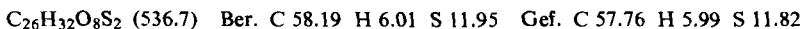
UV/S (Äthanol): λ_{max} 237 m μ .

¹³⁾ J. A. Moore und D. E. Reed, *Org. Syntheses* **41**, 16 (1961).

trans-1.8-Bis-*p*-toluolsulfonyloxy-2.2.7.7-tetramethyl-octen-(4)-dion-(3.6) (**8**): 35.4 g (100 mMol) *trans*-**9** und 71.3 g (240 mMol) Silberbromid wurden mit 100 ccm Acetonitril versetzt. Man kochte die in Zeile 1, Spalte 1, der Tab. angegebene Zeit unter Rühren und Rückfluß,

Zeit (Stdn.)	zugesetztes Acetonitril (ccm)	abgeschied. Silberbromid (g)	Vol. der vereinigten Filtrate (ccm)	abgeschied. Ditosylat 8 (g)	Filtrat eingengt auf (ccm)
25	150	23.5 (62.6%)	350	9.2 (17.1%)	100
6	100	3.9 (10.4%)	300	17.9 (33.4%)	80
12	100	5.6 (14.9%)	300	11.4 (21.2%)	70
9	100	1.3 (3.5%)	200	4.8 (8.9%)	40
—	—	—	—	1.4 (2.6%)	—

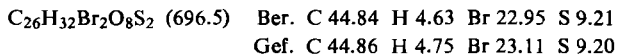
setzte dann die in Spalte 2 angegebene Menge Acetonitril zu, erhitze erneut zum Sieden, saugte noch heiß vom abgeschiedenen Silberbromid (Spalte 3) ab, wusch mehrmals mit warmem Acetonitril, ließ die vereinigten Filtrate (Spalte 4) abkühlen, saugte vom abgeschiedenen Ditosylat **8** (Spalte 5) ab, wusch mehrmals mit kaltem Acetonitril, engte die vereinigten Filtrate auf das in Spalte 6 angegebene Volumen ein und kochte anschließend die in Zeile 2, Spalte 1, angegebene Zeit weiter unter Rückfluß. Die weiteren Arbeitsgänge sind, entsprechend der eben gegebenen Beschreibung, der Tab. zu entnehmen. Nach 52 Stdn. Gesamt-Reaktionszeit erhielt man insgesamt 44.7 g (83%) **8** vom Schmp. 165–170°. Zur Analyse wurden 1.8 g aus 30 ccm Acetonitril umkristallisiert. Es verblieben 1.6 g reines *trans*-**8** in langen, nahezu farblosen Nadeln vom Schmp. 174–175°.



IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1683/cm.

NMR (100 MHz, CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ s τ 8.79 (12), ArCH_3 s 7.54 (6), CH_2 s 5.95 (4), $-\text{CH}=\text{s}$ 2.76 (2), arom. H AA'BB' (analysiert als AB) 2.65 und 2.22 (8) ($J_{\text{ortho}} = 8$ Hz).

meso-4.5-Dibrom-1.8-bis-*p*-toluolsulfonyloxy-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (**4a**): Zu einer Lösung von 42.9 g (80 mMol) *trans*-**8** (Schmp. 165–170°) in 1.8 l Chloroform gab man 12.8 g (80 mMol) Brom in 50 ccm Chloroform und ließ die rotbraune Lösung stehen, bis sie sich hellgelb gefärbt hatte (4 Stdn.). Man zog das Lösungsmittel ab, kristallisierte den Rückstand (55.4 g) aus Acetonitril/Äthanol und erhielt 28.8 g (52%) reines *meso*-**4a** in farblosen Kristallen vom Schmp. 166–168°. Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte weitere 15.4 g (28%) vom Schmp. 164–166°. Gesamtausb. 44.2 g (80%).



IR (KBr): $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1722/cm.

NMR (100 MHz, CDCl_3): CH_3 s τ 8.70 (6), CH_3 s 8.61 (6), ArCH_3 s 7.52 (6), CH_2 AB 5.99 und 5.87 (4) ($J = 10$ Hz), CHBr s 4.95 (2), arom. H AA'BB' (analysiert als AB) 2.64 und 2.20 (8) ($J_{\text{ortho}} = 8$ Hz).

meso- und *dl*-1.4.5.8-Tetrabrom-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (**4b**)

a) Aus *trans*-**9** durch Addition von Brom in Chloroform: Zu einer Lösung von 21.2 g (60 mMol) *trans*-**9** in 300 ccm Chloroform gab man eine Lösung von 9.6 g (60 mMol) Brom in 30 ccm Chloroform und ließ das rotbraune Reaktionsgemisch stehen, bis es sich hellgelb gefärbt hatte (3 Stdn.). Man zog das Lösungsmittel ab, digerierte den grüngelben, kristallinen Rückstand (30.9 g) mit 30 ccm Methanol, saugte ab und wusch noch zweimal mit je 10 ccm Methanol. Es verblieben 29.1 g (94%) Rohprodukt, die aus 1 l Äthanol umkristallisiert wurden.

Ausb. 19.1 g (62%) reines *meso-4b* in farblosen Kristallen vom Schmp. 154–155°. Eindampfen der Mutterlauge lieferte 7.7 g (25%) fast reines *dl-4b* vom Schmp. 86–89°. Zur Analyse wurden 2.0 g aus 20 ccm Acetonitril/Wasser (4:1) umkristallisiert. Man erhielt 1.7 g analysenreines *dl-4b* in farblosen Nadeln vom Schmp. 89°.

$C_{12}H_{18}Br_4O_2$ (513.9)	Ber.	C 28.04	H 3.53	Br 62.2
	Gef. <i>meso</i> :	C 28.06	H 3.52	Br 62.0
	Gef. <i>dl</i> :	C 28.02	H 3.56	Br 62.1

IR (KBr) *meso*: $\nu_{C=O}$ 1714/cm.

NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *meso*: CH_3 s τ 8.58 (6), CH_3 s 8.48 (6), CH_2 AB 6.50 und 6.34 (4) ($J_{AB} = 10$ Hz), CH s 4.82 (2).

IR (KBr) *dl*: $\nu_{C=O}$ 1696/cm.

NMR (100 MHz, $CDCl_3$) *dl*: CH_3 s τ 8.62 (6), CH_3 s 8.48 (6), CH_2 AB 6.57 und 6.40 (4) ($J_{AB} = 10$ Hz), CH s 5.01 (2).

b) Aus *trans-9* durch Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstoff: Zu einer Lösung von 3.54 g (10 mMol) *trans-9* in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff gab man 1.60 g (10 mMol) Brom und ließ die rotbraune Lösung stehen, bis sie sich hellgelb gefärbt hatte (5 Tage). Dann zog man das Lösungsmittel ab, digerierte den kristallinen Rückstand mit 10 ccm Methanol, saugte ab und wusch dreimal mit je 5 ccm Methanol nach. Es verblieben 4.52 g (88%) Rohprodukt, die laut NMR-Spektrum aus *meso-* und *dl-4b* im Verhältnis 1:1 bestanden und nicht weiter aufgearbeitet wurden. Aus dem hellgelben Filtrat kristallisierten beim Eindunsten 0.40 g (9%) *dl-4b* vom Schmp. 86–89°. Insgesamt wurden bei diesem Versuch also 44% *meso-* und 53% *dl-4b* gebildet.

meso-4.5-Dichlor-1.8-dibrom-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (4c): Zu einer Lösung von 1.77 g (5.0 mMol) *trans-9* in 50 ccm Eisessig gab man 5.38 ccm einer 0.93 m Lösung von Chlor in Eisessig und ließ über Nacht stehen. Man versetzte mit Wasser, saugte den Niederschlag ab, wusch säurefrei und trocknete. Es verblieben 2.02 g (95%) Rohprodukt, die mit 6 ccm Methanol (der zum Lösen von 5.0 mMol *dl-4c* gerade eben nötigen Menge) ausgekocht wurden. Man saugte heiß ab, wusch den Rückstand zweimal mit je 3 ccm Methanol, kristallisierte die verbliebenen 1.08 g (51%) *dl*-freien Rohprodukte aus 20 ccm Äthanol/Acetonitril (3:1) um und erhielt 0.88 g (41%) reines *meso-4c* in farblosen Kristallen vom Schmp. 142°.

$C_{12}H_{18}Br_2Cl_2O_2$ (425.0)	Ber.	C 33.91	H 4.26	Br 37.61	Cl 16.68
	Gef.	C 33.92	H 4.25	Br 37.58	Cl 16.72

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1718/cm.

NMR (100 MHz, $CDCl_3$): CH_3 s τ 8.59 (6), CH_3 s 8.51 (6), CH_2 AB 6.50 und 6.37 (4) ($J_{AB} = 10$ Hz), CH s 4.93 (2).

dl-4.5-Dichlor-1.8-dibrom-2.2.7.7-tetramethyl-octandion-(3.6) (4c)

a) Aus *trans-9* durch Addition von Chlor in Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff: Zu einer Lösung von 1.77 g (5.0 mMol) *trans-9* in 25 ccm Chloroform gab man 8.7 ccm einer 0.575 m Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff und ließ die gelbe Lösung über Nacht stehen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieben 2.13 g (100%) eines leicht gelblichen Öls, das beim Anreiben durchkristallisierte. Aus 6 ccm Methanol erhielt man 1.32 g (63%) reines *dl-4c* in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78°. Aus den vereinigten Filtraten kristallisierten beim Eindunsten weitere 0.65 g (31%) vom Schmp. 77–78°, Gesamtausb. 1.87 g (93%).

$C_{12}H_{18}Br_2Cl_2O_2$ (425.0)	Ber.	C 33.91	H 4.26	Br 37.61	Cl 16.68
	Gef.	C 34.03	H 4.14	Br 37.75	Cl 16.80

IR (KBr): $\nu_{\text{C=O}}$ 1706/cm.

NMR (100 MHz, CDCl_3): CH_3 s τ 8.59 (6), CH_3 s 8.49 (6), CH_2 AB 6.55 und 6.41 (J_{AB} = 10 Hz), CH s 5.03 (2).

b) *Aus trans-9 durch Addition von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff*: Zu einer Lösung von 17.7 g (50 mmol) *trans-9* in 750 ccm Tetrachlorkohlenstoff gab man 87 ccm einer 0.575 m Lösung von *Chlor* in Tetrachlorkohlenstoff und ließ über Nacht stehen. Aufarbeitung, wie vorstehend beschrieben, lieferte 21.0 g (99%) Rohprodukt, die aus 60 ccm Methanol umkristallisiert wurden. Man erhielt 12.3 g (58%) reines *dl-4c* in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 78°. Aufarbeitung der Mutterlauge lieferte weitere 3.4 g (16%) vom Schmp. 76–77°, Gesamtausb. 15.7 g (74%).

[416/71]