

Lutz Fitjer und Wolfgang Lüttke

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen
an Indigofarbstoffen, XV¹⁾

Indigo-Grundchromophorsysteme und Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen aus 1.4.5.8-tetra-substituierten Octandionen-(3.6)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 25. Oktober 1971)

Die 1.4.5.8-tetrasubstituierten Octandione-(3.6) *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und *meso*-**4c** liefern mit Natriumsulfid das Indigo-Grundchromophorsystem **6** ($X = S$) sowie die Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen **8** und **9**. Unter vergleichbaren Bedingungen führen die Umsetzungen von *dl*-**4a** mit Ammoniak bzw. von *meso*-**4b** und *meso*-**4c** mit Methylamin zu den Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen **7** bzw. **10**, **11** und **12**. Konstitution und Konfiguration von **7**–**12** ergeben sich aus einer Analyse ihrer IR-, NMR-, UV/S- und Massenspektren. **7** und **8** absorbieren deutlich kürzerwellig als **6** ($X = NH$ bzw. S) und bestätigen damit den auf Grund von HMO-Rechnungen vorausgesagten Verlust der Indigoeigenschaften bei Verkleinerung des mesomeren Systems **1**.

Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XV¹⁾

Basic Chromophores of Indigo Dyes and some of their Subunits from 1.4.5.8-Tetrasubstituted Octane-3.6-diones

The 1.4.5.8-tetrasubstituted octane-3.6-diones *dl*-**4a**, *meso*-**4b** and *meso*-**4c** react with sodium sulfide to yield the basic chromophore of thioindigo **6** ($X = S$) as well as its subunits **8** and **9**. Under comparable conditions the reactions of *dl*-**4a** with ammonia or of *meso*-**4b** and *meso*-**4c** with methylamine lead to the subunits **7** or **10**, **11**, and **12** of the basic chromophore of indigo **6** ($X = NH$) or *N,N'*-dimethylindigo **6** ($X = NCH_3$). The constitution and configuration of **7**–**12** are assigned by means of i.r., n.m.r., u.v. and mass spectral data. **7** and **8** absorb at distinctly shorter wavelength than **6** ($X = NH$ or S). This confirms the loss of indigo properties upon reduction of the mesomeric system **1** predicted by HMO-calculations.

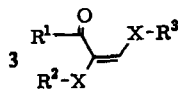
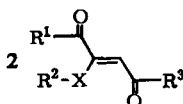
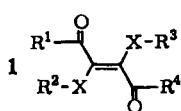
Die Voraussage der aus HMO- und PPP-Rechnungen abgeleiteten Indigo-Fartheorie^{2,3)}, daß Verbindungen mit einem planaren mesomeren System **1** noch alle für die Klasse der Indigofarbstoffe charakteristischen Eigenschaften, insbesondere deren

¹⁾ XIV. Mittel.: L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 929 (1972), vorstehend.

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

³⁾ M. Klessinger, Tetrahedron [London] 22, 3355 (1966).

ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption, aufweisen, konnte durch Synthese und spektroskopische Untersuchung von **6** mit $X = \text{NH}^4)$, $\text{S}^5)$ und $\text{Se}^6)$ bereits mehrfach experimentell bestätigt werden.



$X = \text{NH}, \text{S}, \text{Se}, \text{O}$

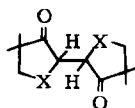
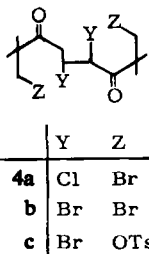
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{aliphatic. Reste}$

Dagegen konnte die Frage, ob bei Verkleinerung des mesomeren Systems **1**, etwa durch Weglassen eines Elektronendonators (wie in **2**) oder eines Elektronenakzeptors (wie in **3**), der von der Theorie²⁾ geforderte Verlust der Indigoeigenschaften tatsächlich eintritt, bisher nur orientierend geprüft werden⁷⁾, da geeignete Vergleichssubstanzen mit den mesomeren Systemen **2** bzw. **3** fehlten.

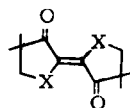
Wir berichten daher nachstehend über Verbindungen mit dem mesomeren System **2**, die wir bei Versuchen zur Synthese von Indigo-Grundchromophorsystemen **6** über die 1.4.5.8-tetrasubstituierten Octandione-(3.6) **4a–c**¹⁾ erhalten haben.

Ringschlußversuche mit **4a–c**

Entsprechend einem früheren Vorschlag¹⁾ haben wir versucht, **4a–c** mit geeigneten Nucleophilen zu den Leukoformen **5** der Indigo-Grundchromophorsysteme **6** umzusetzen⁸⁾. Nachfolgende Oxydation sollte die Indigo-Grundchromophorsysteme **6** selbst liefern.



5



6

$X = \text{NH}, \text{NCH}_3, \text{S}, \text{Se}$

Die Ringschlußversuche zeigten jedoch, daß nur bei Verwendung von Sulfid als Nucleophil die Reaktionsfolge $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ durchlaufen und das entsprechende Indigo-Grundchromophorsystem **6** ($X = \text{S}$) gebildet wird⁹⁾.

⁴⁾ E. Wille und W. Lüttke, Angew. Chem. **83**, 853 (1971).

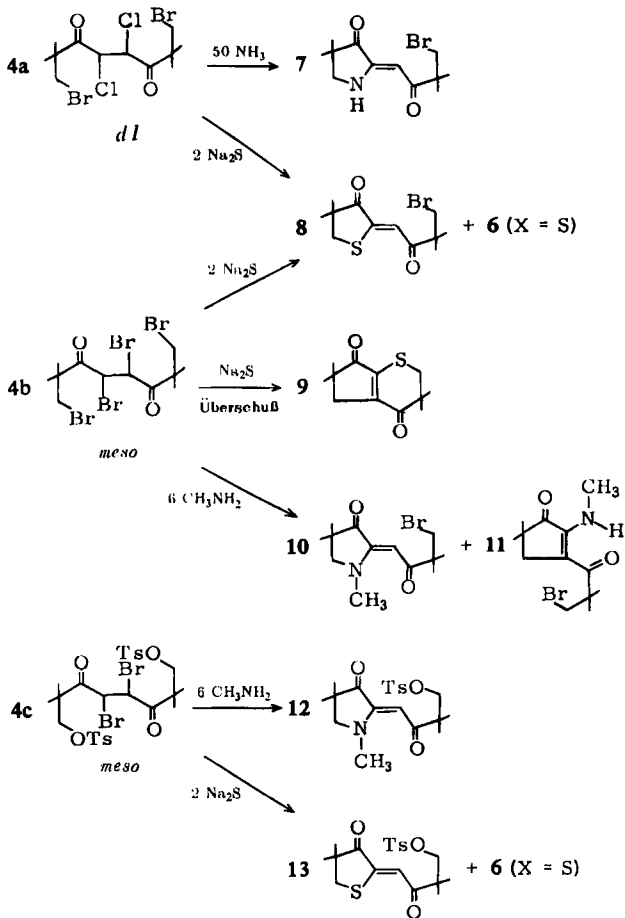
⁵⁾ W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. **78**, 638 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 598 (1966); H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708, 1715 (1968).

⁶⁾ L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 919 (1972).

⁷⁾ G. Kunz, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1965.

⁸⁾ Wir wählten hierfür die *dl*-Form von **4a** sowie die *meso*-Formen von **4b** und **c**, da sie im Vergleich zur *meso*-Form von **4a** und der *dl*-Form von **4b** leichter und in höheren Ausbeuten zugänglich sind¹⁾.

⁹⁾ Versuche mit Selenid stehen noch aus, sollten jedoch zu prinzipiell gleichartigen Ergebnissen führen wie die Versuche mit Sulfid.



Die Umsetzungen von *dl*-**4a** mit Ammoniak und *meso*-**4b**, **c** mit Methylamin führten dagegen zu Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen (**7**, **10**, **12**), die sich von den entsprechenden Indigo-Grundchromophorsystemen **6** durch das Fehlen einer Elektronendonator-Gruppe (NH, NCH₃) unterscheiden und das mesomere System **2** aufweisen. Abbausubstanzen analoger Struktur mit Schwefel als Heteroatom (**8**, **13**)¹⁰⁾ erhielten wir neben **6** mit X = S auch bei den Umsetzungen von *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und *meso*-**4c** mit äquivalenten Mengen Natriumsulfid.

Mit einem Überschuß an Natriumsulfid lieferte *meso*-**4b** das bicyclische **9**, mit Methylamin neben **10** das mit **9** in seinem Bildungsmechanismus verwandte **11**. Mögliche Bildungsmechanismen von **6**–**12** werden später diskutiert werden.

¹⁰⁾ **13** konnte bisher nicht analysenrein erhalten werden und wird bei der Struktur- und Konfigurationszuordnung sowie bei der Untersuchung möglicher Bildungsmechanismen nicht mitdiskutiert.

Struktur- und Konfigurationszuordnung von 7–12

Die Struktur- und Konfigurationszuordnung der einzelnen Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen stützt sich auf eine Analyse ihrer IR-, NMR-, UV/S- und Massenspektren.

Das IR-Spektrum von 7 in KBr (s. Tab. 1) zeigt eine relativ niedrig liegende, intensive NH-Valenzschwingung bei 3326/cm und Carbonylfrequenzen bei 1748/cm (Fünfringketon) und (aufgespalten) bei 1649 und 1641/cm (Enaminoketon). Lösungsspektren von 7 in Tetrachloräthylen zeigen gegenüber der Feststoffaufnahme nahezu lagekonstante Banden bei 3320, 1754 und (unaufgespalten) bei 1648/cm. Steigende Verdünnung ändert die Bandenlagen nicht mehr. Das Vorliegen intermolekularer Wasserstoffbrücken kann daher mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Zur Erklärung der relativ niedrig liegenden NH-Valenzschwingung muß vielmehr angenommen werden, daß 7 intramolekulare Wasserstoffbrücken bildet und deshalb *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration der Carbonylgruppen besitzt.

Tab. 1. IR-Daten (cm^{-1}) der Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen 7–12 fest in KBr bzw. in C_2Cl_4 -Lösung (Intensitäten: s = stark, m = mittel, w = schwach)

Nr.	Zustand	ν_{NH}	$\nu_{\text{C=O}}$		$\nu_{\text{C=C}}$
			s	s	
7	KBr	3326 s	1748	1649	1641
	C_2Cl_4	3320 m	1754	1648	1577
8	KBr	—	1717	1653	1547
9	KBr	—	1710	1657	1568 m
10	KBr	—	1748	1646	1585
11	KBr	3282 m	1705	1621	1567
	C_2Cl_4	3260 w	1716	1624	1570 m
12	KBr	—	1740	1649	1594

Tab. 2. NMR-Daten (τ -Werte) der Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen 7–12 in Deuteriochloroform

		7	8	9	10	11	12
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	s	8.75	8.73	8.83	8.80	8.85	8.81
		8.69	8.66	8.75	8.69	8.66	8.79
ArCH_3	s	—	—	—	—	—	7.56
CH_2	s	—	—	7.40	—	7.28	—
CH_2S	s	—	6.97	6.90	—	—	—
NCH_3	s	—	—	—	6.64	6.82 ^{a)}	6.69
CH_2N	s	6.33 ^{a)}	—	—	6.57	—	6.58
CH_2Br	s	6.35	6.44	—	6.45	6.42	—
CH_2OTs	s	—	—	—	—	—	5.95
$=\text{CH}-$	s	4.19	2.77	—	4.33	—	4.41
NH	s	0.32 ^{b)}	—	—	—	1.30 ^{b)}	—
aromat. H ^{c)}		—	—	—	—	—	2.69
							2.22

a) Verbreitert; scharf nach Schütteln mit D_2O .

b) Breit; mit D_2O austauschbar.

c) AA'BB'; analysiert als AB, $J_{\text{ortho}} = 8 \text{ Hz}$.

Auch den Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen **10** und **12** muß *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration der Carbonylgruppen zugeordnet werden, da ein Vergleich der NMR-Daten von **7**, **10** und **12** zeigt, daß die gegenüber einem Konfigurationswechsel besonders empfindlichen Methinprotonensignale annähernd gleiche Lage besitzen (s. Tab. 2).

Diese Konfigurationszuordnung für **10** und **12** wird durch einen Vergleich ihrer UV/S-Spektren mit dem von **7** noch erhärtet. Die längstwelligen Absorptionsmaxima äthanolischer Lösungen von **10** und **12** sind gegenüber dem von **7** um 18 bzw. 15 m μ (1300 bzw. 1100/cm) bathochrom verschoben (s. Tab. 3). Wären **10** und **12** nicht *trans-s-cis-s-cis*, sondern *cis-s-cis-s-cis* konfiguriert, dann sollten ihre längstwelligen Absorptionsmaxima gegenüber dem Maximum von **7** nicht bathochrom, sondern hypsochrom verschoben sein. Sehr deutlich zeigt dies ein Vergleich der Absorptionsdaten von Indigo (*trans-s-cis-s-cis*, λ_{\max} in CHCl₃ 604 m μ \approx 16550/cm)¹¹⁾, *N,N'*-Dimethylindigo (*trans-s-cis-s-cis*, λ_{\max} in CHCl₃ 650 m μ \approx 15400/cm)¹²⁾ und Äthylenindigo (*cis-s-cis-s-cis*, λ_{\max} in CHCl₃ 570 m μ \approx 17550/cm)¹²⁾.

Tab. 3. UV/S-Daten der Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen **7**–**12** in Cyclohexan und Äthanol

Nr.	in Cyclohexan		in Äthanol	
	λ_{\max} (m μ)	ϵ	λ_{\max} (m μ)	ϵ
7	359	11000	365	12200
8	349	7000	355	8600
9	338	8900	351	6000
10	370	10100	383	8200
11	373	11000	378	10300
12	—	—	380	8200

Auch die Grundchromophor-Abbausubstanz **8** sollte *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration der Carbonylgruppen besitzen. Zwar läßt die Abschätzung der chemischen Verschiebung des Methinprotons für die beiden möglichen Konfigurationen nach *Pascual, Meier* und *Simon*¹³⁾ keine Entscheidung über die in **8** vorliegende Konfiguration zu (τ (=CH—), geschätzte Lage für *trans-s-cis-s-cis*: 2.53, für *cis-s-cis-s-cis*: 3.05, tatsächliche Lage: 2.77, s. Tab. 2), doch spricht das UV/S-Spektrum von **8** (**8** absorbiert längerwellig als das invariabel *trans-s-trans-s-trans*-konfigurierte **9** und nur wenig kürzerwellig als das *trans-s-cis-s-cis*-konfigurierte **7**) eindeutig für eine *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration der Carbonylgruppen in **8**.

Der Grundchromophor-Abbausubstanz **11** muß *trans-s-cis-s-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen zugeordnet werden. Das IR-Spektrum von **11** in KBr (s. Tab. 1) zeigt eine noch etwas niedriger als bei **7** liegende NH-Valenzschwingung (3282/cm) und Carbonylfrequenzen bei 1705/cm (Fünfringketon mit konjugierter, endocyclischer Doppelbindung) und 1621/cm (Enaminoketon). Bei Lösungsaufnahmen in Tetra-

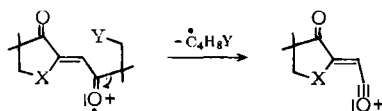
¹¹⁾ J. Weinstein und G. M. Wyman, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4007 (1956).

¹²⁾ R. Pummerer, F. Meininger, G. Schrott und H. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **590**, 195 (1954).

¹³⁾ C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

chloräthylen liegen die entsprechenden Banden bei 3260, 1716 und 1624/cm. Verdünnungseffekte wurden nicht beobachtet. Wie schon bei **7** erscheint auch bei **11** die Annahme einer intramolekularen, in einem Sechsring angeordneten Wasserstoffbrücke berechtigt, die hier eine *trans-s-cis-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen bedingt.

Die Massenspektren aller Grundchromophor-Abbausubstanzen, mit Ausnahme des bicyclischen **9**, lassen gleichartige Zerfallsreaktionen erkennen. Die beherrschende Fragmentierung besteht aus der Abspaltung eines C_4H_8Y -Radikals ($Y = Br, OTs$) aus dem Molekül-Ion und führt zu den Basispeaks der jeweiligen Massenspektren.



7: X = NH, Y = Br	MZ 287/289 (1.5)	MZ 152 (100)
8: X = S, Y = Br	MZ 304/306 (2.5)	MZ 169 (100)
10: X = NCH ₃ , Y = Br	MZ 301/303 (1.5)	MZ 166 (100)
12: X = NCH ₃ , Y = OTs	MZ 393 (8.5)	MZ 166 (100)



11: X = NHCH ₃ , Y = Br	MZ 301/303 (6.0)	MZ 166 (100)
---	------------------	--------------

Unterhalb der Basispeaks sind die Massenspektren relativ bruchstückarm und nur von geringem diagnostischem Wert. Eine Ausnahme macht das bicyclische **9**, dessen Massenspektrum im experimentellen Teil diskutiert wird.

Bildungsmechanismen von 6–12

Für die Bildung der Grundchromophor-Abbausubstanzen **7**, **8**, **10** und **12** durch Umsetzung von *dl*-**4a** mit Ammoniak, *meso*-**4b** und **c** mit Methylamin bzw. *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und **c** mit Natriumsulfid sind drei verschiedene Mechanismen denkbar:

1a) Substitution eines der zu den Ketogruppen α -ständigen Halogenatome von *dl*-**4a**, *meso*-**4b** bzw. *meso*-**4c**, Ringschluß, Eliminierung von Halogenwasserstoff;

1b) Eliminierung von Halogenwasserstoff, Addition an das gebildete Halogenolefin, Ringschluß, erneute Eliminierung von Halogenwasserstoff;

1c) Zweimalige Eliminierung von Halogenwasserstoff, Addition an das gebildete Acetylderivat, Ringschluß.

Mechanismus 1c) erscheint im Vergleich mit 1a) und 1b) jedoch sehr unwahrscheinlich, da das nach der Addition von Ammoniak bzw. Methylamin gebildete Enamino-keton zu schwach nucleophil sein dürfte, um noch einen Ringschluß herbeiführen zu können (vgl. hierzu z. B. die Struktur von **11**!).

Für die Bildung des Thioindigo-Grundchromophorsystems **6** ($X = S$) durch Umsetzung von *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und **c** mit Natriumsulfid sind zwei Mechanismen denkbar:

2a) Substitution beider zu den Ketogruppen α -ständigen Halogenatome, doppelter Ringschluß, Oxydation;

2b) Bildung von **8** nach 1a) oder 1b), Addition, Ringschluß, Oxydation.

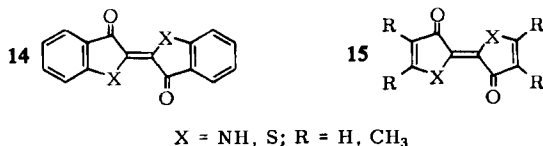
Für die Bildung der Grundchromophor-Abbausubstanzen **9** und **11** aus *meso*-**4b** und Natriumsulfid bzw. Methylamin ist nurmehr ein Mechanismus denkbar:

3a) Eliminierung von Halogenwasserstoff, Addition an das gebildete Halogenolefin, Fünfringschluß des gebildeten Carbanions, ehe Protonenwanderung eintritt, Sechsringschluß bei der zu **9**, nicht aber bei der zu **11** führenden Reaktion, Eliminierung von Halogenwasserstoff.

Die für die Bildung von **6–12** in Frage kommenden Mechanismen unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, ob im ersten Schritt der Reaktion Substitution oder Eliminierung eintritt. Es erscheint daher notwendig, *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und **c** in die entsprechenden *cis*- bzw. *trans*-Halogenolefine zu überführen und diese dann unter denselben Reaktionsbedingungen wie *dl*-**4a**, *meso*-**4b** und **c** mit Ammoniak, Methylamin und Natriumsulfid umzusetzen.

Lichtabsorptionsverhalten bei schrittweiser Verkleinerung des Indigo- bzw. Thioindigo-Gerüsts

Mit den Indigo-Grundchromophor-Abbausubstanzen **7** und **8** liegen nunmehr zwei Verbindungen mit dem mesomeren System **2** vor, die eine Prüfung der Frage erlauben, ob bei Verkleinerung des mesomeren Systems **1**, speziell beim Übergang von **1** zu **2**, der von der Theorie²⁾ geforderte Eigenschaftssprung auftritt.



Tab. 4. Vergleich der HMO-Daten (Kohlenstoffnäherung)²⁾ mit den experimentell gefundenen UV/S-Daten bei schrittweiser Verkleinerung des Indigo- bzw. Thioindigo-Gerüsts

Berechnet ²⁾		Experimentell in Äthanol ^{a)}					
Nr.	$\Delta E(\beta)$	$X = \text{NH}, R = \text{CH}_3$		$X = \text{S}, R = \text{H}$		ν_{max} (cm^{-1})	
		Nr.	λ_{max} ($m\mu$)	Nr.	λ_{max} ($m\mu$)		
14	0.224	14	606	16600	14	542 ¹⁴⁾	18500
15	0.242	15	528 ¹⁵⁾	18900	15	505 ⁵⁾	19800
1	0.261	6	480 ⁴⁾	20800	6	453 ⁵⁾	22100
2	0.684	7	365	27400	8	355	28200

a) **15** ($X = \text{NH}, \text{S}$) in Chloroform.

¹⁴⁾ M. A. Mostoslavskii, V. A. Izmailskii und M. M. Shapkina, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1731 (1962), C. A. **58**, 2021 (1963).

¹⁵⁾ H. Bauer, Angew. Chem. **80**, 758 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 734 (1968).

Hierzu haben wir die für die einzelnen Glieder der „Indigo-Abbaureihe“ **14**, **15**, **1**, **2** berechneten Anregungsenergien²⁾ den für **14**, **15**, **6** und **7** (bzw. **8**) gefundenen längstwelligen Absorptionsmaxima gegenübergestellt (s. Tab. 4).

Wie ein Vergleich mit den experimentell bestimmten Daten zeigt, wächst die Differenz der längstwelligen Absorptionsmaxima (in cm^{-1}) von **6** ($X = \text{NH}$) und **7** bzw. von **6** ($X = \text{S}$) und **8** gegenüber den Differenzen der längstwelligen Absorptionsmaxima von **14** und **15** bzw. von **15** und **6** bei jeweils gleichem Heteroatom auf nahezu das Dreifache an¹⁶⁾.

Zwar ist dieser Anstieg weniger stark als es die Rechnung erwarten ließ, doch erscheint es gleichwohl berechtigt, im Sinne der Theorie²⁾ beim Übergang von **14** über **15** zu **6** von einer – in Anbetracht der drastischen Verkleinerung des π -Elektronensystems – „geringen“, beim Übergang von **6** zu **7** bzw. von **6** zu **8** dagegen von einer „sprunghaften“ Änderung des Absorptionsverhaltens zu sprechen.

Inwieweit dies auch für den Übergang von **1** zu Verbindungen mit dem mesomeren System **3** zutrifft, kann erst geprüft werden, wenn entsprechende Abbausubstanzen vorliegen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spiteller für die Aufnahme der Massenspektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Düsseldorf, und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 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, die Massenspektren mit einem Atlas CH 4-Gerät. Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch der Firma Reichert bestimmt und sind nicht korrigiert.

4.4-Dimethyl-2-[4-brom-2-oxo-3.3-dimethyl-butyliden]-pyrrolidon-(3) (7): Zu einer siedenden Lösung von 2.13 g (5.0 mMol) *dl*-**4a**¹⁾ in 30 ccm Acetonitril tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb 30 Min. 16.4 g (250 mMol) 25proz. wäßrige Ammoniak-Lösung und kochte anschließend noch 4 Stdn. unter Rühren und Rückfluß. Nach Abkühlen goß man in Wasser, saugte den hellgelben Niederschlag ab, wusch mehrmals mit Wasser nach und trocknete. Man erhielt 970 mg (67%) Rohprodukt, die aus 10 ccm Methanol umkristallisiert wurden. Es verblieben 650 mg (45%) reines **7** in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 143–144°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2$ (288.2) Ber. C 50.01 H 6.30 Br 27.73 N 4.86
Gef. C 50.13 H 6.25 Br 27.77 N 4.75

IR (KBr): ν_{NH} 3326, $\nu_{\text{C=O}}$ 1748, 1649, 1641/ cm^{-1} ; (C_2Cl_4): ν_{NH} 3320, $\nu_{\text{C=O}}$ 1754, 1648/ cm^{-1} .

NMR (CDCl_3): $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ δ 8.75 (6), $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ δ 8.69 (6), CH_2Br δ 6.35 (2), CH_2N verbreitertes δ 6.33 (2), $=\text{CH}-$ δ 4.19 (1), NH breites δ 0.32 (1). Nach Schütteln mit D_2O erhält man für CH_2N ein scharfes δ bei τ 6.33, das NH -Signal ist verschwunden.

UV/S: Cyclohexan $\lambda = 359, 213 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11\,000, 7200$); Äthanol 365 (12200).

MS: 287/289 (M^+) (1.5%), 152 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{Br}$) (100).

¹⁶⁾ Dieser Vergleich ist zulässig, da alle angeführten Verbindungen gleiche Konfiguration der Carbonylgruppen (*trans-s-cis-s-cis*) besitzen.

3.3'-Dioxo-4.4.4'.4'-tetramethyl-2.2'-bithiolanyliden (6, X = S) und 4.4-Dimethyl-2-[4-brom-2-oxo-3.3-dimethyl-butyliden]-thiolanon-(3) (8)

a) *Aus meso-4b*¹⁾: Zu einer siedenden Lösung von 5.14 g (10.0 mMol) *meso-4b* in 60 ccm Acetonitril tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb 30 Min. eine Lösung von 4.80 g (20.0 mMol) *Natriumsulfid-nonahydrat* in 20 ccm Wasser, kochte anschließend noch 1.5 Stdn. unter Rückfluß und goß dann in Wasser. Extraktion mit Chloroform lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels 2.95 g tiefgelbes, kristallhaltiges Öl. Man digerierte mit wenig Methanol, saugte ab und erhielt 255 mg (10%) 6 (X = S) in gelben Blättchen vom Schmp. 230–232° als Rückstand. Das IR- und NMR-Spektrum stimmte mit den entsprechenden Spektren authentischen Materials⁵⁾ überein. Das methanolische Filtrat wurde eingengt, der Rückstand (2.5 g gelbes Öl) mit einer Lösung von 1.8 g *Eisen(III)-chlorid-hexahydrat* in 25 ccm *Tri-fluoressigsäure* aufgenommen und mehrere Stdn. stehengelassen. Man goß in Wasser, extrahierte mit Chloroform, wusch mehrmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, zog das Lösungsmittel ab, digerierte den Rückstand mit wenig Methanol, saugte ab und erhielt so weitere 150 mg (6%) 6 (X = S). Gesamtausb. 405 mg (16%).

Das methanolische Filtrat wurde eingengt, der Rückstand (2.3 g gelbes Öl) an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Chloroform chromatographiert. Die erste Zone (gelb) lieferte nach Abziehen des Elutionsmittels 1.02 g gelbes Öl, das über Nacht im Kühlschrank kristallisierte. Man wusch mit sehr wenig kaltem Methanol, saugte ab und kristallisierte den Rückstand (0.66 g) aus Äthanol/Wasser um. Es verblieben 440 mg (14%) reines 8 in hellgelben Kristallen vom Schmp. 102–104°.

C₁₂H₁₇BrO₂S (305.3) Ber. C 47.22 H 5.61 Br 26.18 S 10.50

Gef. C 47.37 H 5.52 Br 26.30 S 10.66

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1717, 1653; $\nu_{C=C}$ 1547/cm.

NMR (CDCl₃): C(CH₃)₂ s τ 8.73 (6), C(CH₃)₂ s 8.66 (6), CH₂S s 6.97 (2), CH₂Br s 6.44 (2), =CH– s 2.77 (1).

UV/S: Cyclohexan $\lambda = 349, 225 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7000, 4900$); Äthanol 355, 225 (8600, 6300).

MS: 304/306 (M⁺) (2.5%), 169 (M⁺–C₄H₈Br) (100).

b) *Aus dl-4a*¹⁾: Zu einer siedenden Lösung von 4.25 g (10.0 mMol) *dl-4a* in 60 ccm Acetonitril tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb 105 Min. eine Lösung von 4.80 g (20.0 mMol) *Natriumsulfid-nonahydrat* in 20 ccm Wasser und kochte anschließend noch 1 Stde. unter Rückfluß. Man arbeitete, wie vorstehend beschrieben, auf und erhielt eine erste Fraktion von 210 mg (8%) 6 (X = S). Nach Oxydation und üblicher Aufarbeitung verblieben 2.70 g eines gelben, kristallhaltigen Öls, die mit 5 ccm Methanol aufgenommen wurden. Es hinterblieb ein dicker gelber Kristallbrei, der abgesaugt und dreimal mit je 5 ccm Methanol gewaschen wurde. Man erhielt so 1.03 g eines Gemisches aus 6 (X = S) und 8. Aus dem methanolischen Filtrat kristallisierten beim Eindunsten 300 mg (10%) 8 vom Schmp. 98–102°.

Die 1.03 g Produktgemisch wurden mit 15 ccm warmem Methanol digeriert. Man saugte von 190 mg (7%) ungelöst gebliebenem 6 (X = S) ab und ließ das Filtrat bei Raumtemp. eindunsten. Dabei kristallisierten weitere 620 mg (20%) 8 aus. Gesamtausb. an 6 (X = S) 400 mg (15%), an 8 920 mg (30%). IR- und NMR-Spektren stimmten mit den entsprechenden Spektren authentischer Proben überein.

4.7-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-cyclopenta[b]thiopyran (9): 1.03 g (2.00 mMol) *meso-4b*¹⁾ und 1.20 g (5.00 mMol) *Natriumsulfid-nonahydrat* wurden in 25 ccm Äthanol 45 Stdn. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Anschließend goß man in Wasser, extrahierte mit Chloroform, wusch den Auszug mehrmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab. Es hinterblieben 0.55 g gelber, teilkristalliner

Rückstand, die an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Chloroform chromatographiert wurden. Die hellgelbe Nachzone der ersten, gelben Zone lieferte 300 mg (67%) reines **9**. Aus Äthanol schwach gelbliche Kristalle vom Schmp. 108–109°.

$C_{12}H_{16}O_2S$ (224.3) Ber. C 64.25 H 7.19 S 14.29 Gef. C 64.39 H 7.23 S 14.35

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1710, 1657; $\nu_{C=C}$ 1568/cm.

NMR ($CDCl_3$): $C(CH_3)_2$ s τ 8.83 (6), $C(CH_3)_2$ s 8.75 (6), CH_2 s 7.40 (2), CH_2S s 6.90 (2).

UV/S: Cyclohexan $\lambda = 338, 219$ m μ ($\epsilon = 8900, 9500$); Äthanol 351, 225 (6000, 7200).

MS: 224 (M^+) (82%), 209 (27), 196 (5), 182 (8), 181 (13), 168 (92), 140 (58), 125 (10), 112 (29). Metastabilen Ionen bei 195.5, 172, 168, 147.5, 117, 112 und 89.5 sind in dieser Reihenfolge die Zerfallsreaktionen $224 - CH_3 \rightarrow 209$, $224 - CO \rightarrow 196$, $196 - CH_3 \rightarrow 181$, $224 - CH_2CO$ oder $C_3H_6 \rightarrow 182$, $168 - CO \rightarrow 140$, $140 - CH_3 \rightarrow 125$ und $140 - CO \rightarrow 112$ zuzuordnen. Das den Basispeaks der Indigo-Grundchromophorsysteme **7**, **8**, **10**, **11** und **12** entsprechende Fragment-Ion von **9** liegt bei m/e 168 ($M^+ - C_4H_8$).

Einfacher erhält man **9**, wenn man *meso-4b* mit einem kräftigen Überschuß an Natriumsulfid-nonahydrat in Äthanol kurz aufkocht. Dieser Versuch wurde jedoch nur qualitativ ausgeführt.

1.4.4-Trimethyl-2-[4-brom-2-oxo-3.3-dimethyl-butyliden]-pyrrolidon-(3) (**10**) und 2-Methylamino-5.5-dimethyl-3-[3-brom-1-oxo-2.2-dimethyl-propyl]-cyclopenten-(2)-on-(1) (**11**): Zu einer siedenden Lösung von 5.14 g (10.0 mMol) *meso-4b*¹⁾ in 70 ccm Acetonitril tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb 30 Min. 5.64 g (60.0 mMol) 33proz. wäßrige Methylamin-Lösung und kochte anschließend noch weitere 30 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen goß man in Wasser, extrahierte mit Chloroform, wusch den Auszug mehrmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Es hinterblieben 2.25 g gelbes Öl, das auch über Nacht nicht kristallisierte. Chromatographie an Kieselgel in Chloroform lieferte:

a) 0.76 g (25%) rohes **11** (erste Zone, hellgelb) als gelbliches Öl, das über Nacht kristallisierte. Man kristallisierte aus Äthanol/Wasser um, indem man das Äthanol bei Raumtemp. abdunsten ließ und erhielt 0.36 g (12%) reines **11** in derben, hellgelben Kristallen vom Schmp. 73–74°.

$C_{13}H_{20}BrNO_2$ (302.2) Ber. C 51.66 H 6.67 Br 26.44 N 4.63
Gef. C 51.65 H 6.97 Br 26.82 N 4.54

IR (KBr): ν_{NH} 3282, $\nu_{C=O}$ 1705, 1621, $\nu_{C=C}$ 1567/cm; (C_2Cl_4): ν_{NH} 3260, $\nu_{C=O}$ 1716, 1624, $\nu_{C=C}$ 1570/cm.

NMR ($CDCl_3$): $C(CH_3)_2$ s τ 8.85 (6), $C(CH_3)_2$ s 8.66 (6), CH_2 s 7.28 (2), NCH_3 verbreitertes s 6.82 (3), CH_2Br s 6.42 (2), NH breites s 1.30 (1). Nach Schütteln mit D_2O erhält man für NCH_3 ein scharfes s bei τ 6.82, das NH -Signal ist verschwunden.

UV/S: Cyclohexan $\lambda = 373$ m μ ($\epsilon = 11000$); Äthanol 378 (10300).

MS: 301/303 (M^+) (6%), 166 ($M^+ - C_4H_8Br$) (100).

b) 1.27 g (42%) rohes **10** (zweite Zone, gelb) als gelbes Öl, das nach zweitägigem Stehenlassen kristallisierte. Man kristallisierte wie oben um und erhielt 0.80 g (26%) reines **10** in derben, gelben Kristallen vom Schmp. 59°.

$C_{13}H_{20}BrNO_2$ (302.2) Ber. C 51.66 H 6.67 Br 26.44 N 4.63
Gef. C 51.70 H 6.74 Br 26.48 N 4.64

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1748, 1646, $\nu_{C=C}$ 1585/cm.

NMR ($CDCl_3$): $C(CH_3)_2$ s τ 8.80 (6), $C(CH_3)_2$ s 8.69 (6), NCH_3 s 6.64 (3), NCH_2 s 6.57 (2), CH_2Br s 6.45 (2), $=CH-$ s 4.33 (1).

UV/S: Cyclohexan $\lambda = 370, 223 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10100, 8000$); Äthanol 383, 325, 221 (8200, 9400, 6400).

MS: 301/303 (M^+) (1.5%), 166 ($M^+ - C_4H_8Br$) (100).

1.4.4-Trimethyl-2-[4-p-toluolsulfonyloxy-2-oxo-3.3-dimethyl-butyliden]-pyrrolidon-(3) (**12**): Zu einer siedenden Lösung von 6.96 g (10.0 mMol) *meso*-4c¹) in 75 ccm Acetonitril tropfte man unter heftigem Rühren innerhalb weniger Min. 5.64 g (60.0 mMol) 33proz. wäßrige *Methylamin*-Lösung und kochte anschließend 15 Min. unter Rückfluß. Nach Abkühlen goß man in Wasser, extrahierte mit Äther, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, zog das Lösungsmittel i. Vak. ab und erhielt 3.67 g gelbes Öl, das nach einigen Std. durchkristallisierte. Man löste in 130 ccm siedendem Äther und ließ langsam bei Raumtemp. eindunsten. Dabei kristallisierten 1.70 g (43%) reines **12** in hellgelben Stäbchen vom Schmp. 106° aus.

$C_{20}H_{27}NO_5S$ (393.5) Ber. C 61.05 H 6.91 N 3.56 S 8.15

Gef. C 61.21 H 6.89 N 3.48 S 8.16

IR (KBr): $\nu_{C=O}$ 1740, 1649/cm.

NMR ($CDCl_3$): $C(CH_3)_2$ s τ 8.81 (6), $C(CH_3)_2$ s 8.79 (6), $ArCH_3$ s 7.56 (3), NCH_3 s 6.69 (3), NCH_2 s 6.58 (2), CH_2OTs s 5.95 (2), $=CH-$ s 4.41 (1), arom. H AA'BB' (analysiert als AB) 2.69 und 2.22 (4) ($J_{ortho} = 8 \text{ Hz}$).

UV/S: Äthanol $\lambda = 380, 322, 219 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8200, 11300, 18300$).

MS: 393 (M^+) (8.5%), 166 ($M^+ - C_4H_8OTs$) (100).

[417/71]