

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, XVII¹⁾

Darstellung und Kristallstruktur von 2,2,5,5-Tetramethyl-2,3,5,6-tetrahydrothieno[3,2-*b*]thiophen-3,6-dion, eines Thioindigo-Grundchromophorsystems mit *trans-s-trans-s-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen

Udo Luhmann, Friedrich Georg Wentz und Wolfgang Lüttke*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen, und

Peter Süsse

Mineralogisch-Kristallographisches Institut der Universität Göttingen,
V. M.-Goldschmidt-Str. 1, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 7. Juli 1976

Das tetrasubstituierte 3,6-Octandion **14** reagiert mit Natriumsulfid zum Thienothiophen-Derivat **16**, dem ersten Thioindigo-Grundchromophorsystem mit *trans-s-trans-s-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen. Diese Verbindung ist auch durch oxidative Dimerisierung des Thietanons **26** zugänglich, wobei Gerüstumlagerung eintritt. – Die Kristallstruktur von **16** wurde durch Röntgenanalyse bestimmt (*R*-Faktor von 0.064).

Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XVII¹⁾

Preparation and Crystal Structure of 2,2,5,5-Tetramethyl-2,3,5,6-tetrahydrothieno[3,2-*b*]thiophene-3,6-dione, a Basic Chromophoric System of Thioindigo Dyes with *trans-s-trans-s-trans*-Configuration of the Carbonyl Groups

The tetrasubstituted 3,6-octanedione **14** reacts with sodium sulfide to yield the thienothiophene derivative **16**, the first compound containing the basic chromophoric system of the thioindigo dyes with *trans-s-trans-s-trans*-configuration of the carbonyl groups. This compound is also available by oxidative dimerization of the thietanone **26** involving a molecular rearrangement of the thietane skeleton. – The crystal structure of **16** was determined by X-ray analysis (*R* = 0.064).

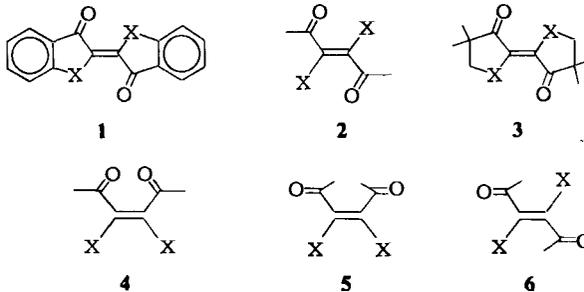
Mit Hilfe von quantenchemischen Untersuchungen war die Gruppierung **2** als chromophores Stammsystem der Indigofarbstoffe **1** identifiziert worden^{2,3)}. Nach dieser aus HMO- und PPP-Rechnungen abgeleiteten Farbtheorie bestimmen im wesentlichen drei Faktoren die charakteristischen Eigenschaften der Indigoide, insbesondere deren ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption:

¹⁾ XVI. Mittell.: E. Wille und W. Lüttke, Chem. Ber. **106**, 3240 (1973).

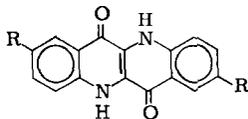
²⁾ M. Klessinger und W. Lüttke, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 315 (1963).

³⁾ M. Klessinger, Tetrahedron **22**, 3355 (1966).

- die spezielle, doppelt gekreuzt konjugierte Anordnung aus je zwei Elektronen-Donator- und -Akzeptor-Gruppen zu einem zentralen mesomeren System
- die Konformation und Konfiguration der beiden Carbonylgruppen gegenüber der zentralen Doppelbindung (in **1** und **2**: *trans-s-cis-s-cis*)
- und die Natur des Heteroatoms X.



X = NH, S, Se



7: R = H, CH₃

Eine experimentelle Bestätigung der Theorie gelang durch die Darstellung und spektroskopische Untersuchung der Verbindungen **3** mit X = S⁴⁾, NH⁵⁾ und Se⁶⁾.

Die Abhängigkeit der indigoïden Eigenschaften von der Konformation und der Konfiguration der Carbonylgruppen zur zentralen Doppelbindung ist von *Klessinger*³⁾ theoretisch erfaßt und im Falle der *trans-s-cis-s-cis*- (vgl. **1** und **3**), der *cis-s-cis-s-cis*- (**4**)^{4, 6, 7)} und der *cis-s-trans-s-trans*-Konfiguration (**5**)⁴⁾ experimentell untersucht worden.

Als einziger Indigo mit *trans-s-trans-s-trans*-Konfiguration (vgl. **6**) war bisher Epindolindion **7** beschrieben⁸⁾. Um experimentell zu überprüfen, ob das Indigokzept^{2, 3)} auch auf das System **6** Anwendung finden kann, war die Synthese einer „Abbaureihe“ (entsprechend **1**, **3**) mit *trans-s-trans-s-trans*-Konfiguration des zentralen mesomeren Systems erforderlich.

Im folgenden soll über die Darstellung eines entsprechenden Indigo-Grundchromophorsystems mit Schwefel als Heteroatom berichtet werden (**6**, X = S). Um bei verschiedenen Reaktionsvorstufen Nebenreaktionen zu vermeiden, wählten wir als Syntheseeziel das tetramethyl-substituierte Derivat **16**. Die Fixierung in einem aliphatischen Fünfring ergab sich aus der Forderung nach planarer Anordnung des gesamten mesomeren Systems.

⁴⁾ W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **78**, 638 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 598 (1966); H. Hermann und W. Lüttke, *Chem. Ber.* **101**, 1708, 1715 (1968).

⁵⁾ E. Wille und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **83**, 853 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 803 (1971).

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

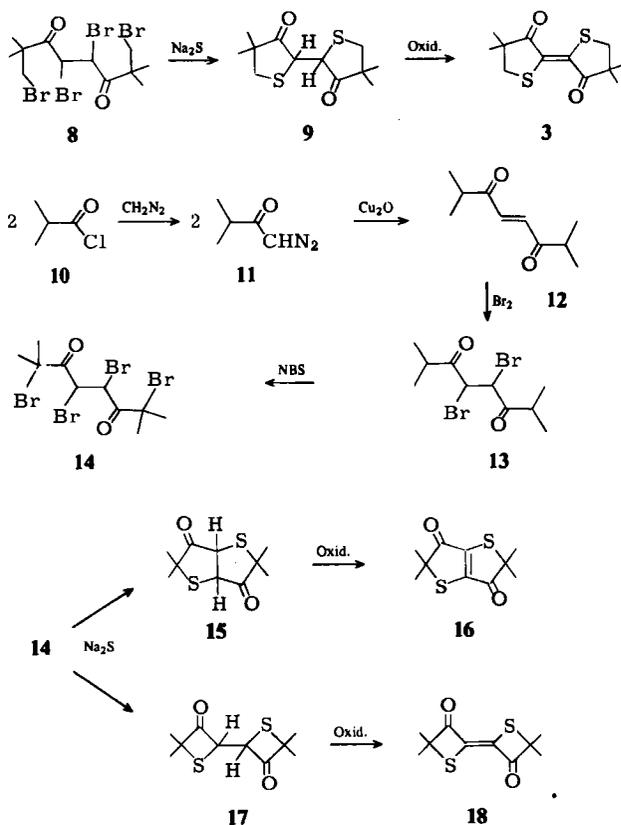
⁷⁾ H. Hermann, Dissertation, Univ. Göttingen 1966.

⁸⁾ A. D. Ainley und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1934**, 1508; E. E. Jaffe und H. Matrick, *J. Org. Chem.* **33**, 4004 (1968).

Synthese von 16

Wie *Fitjer* und *Lüttke*⁹⁾ berichteten, reagiert das 1,4,5,8-tetrasubstituierte 3,6-Octandion **8** mit Na_2S in einem doppelten Cyclisierungsschritt zur „Leukoverbindung“ **9**, die bei der Oxidation in das Grundchromophorsystem **3** ($\text{X} = \text{S}$, „Thio-Urindigo“) übergeht.

Dieses Prinzip bot sich auch zur Darstellung des Indigo-Grundchromophors **16** mit *trans-s-trans-trans*-Konfiguration der Carbonylgruppen an. Ausgehend von 2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (**14**) sollte durch Umsetzung mit Na_2S die „Leukoverbindung“ **15** und daraus durch Dehydrierung der Indigo **16** zugänglich sein. Ein anderer Reaktionsverlauf, die Bildung des ebenfalls noch unbekanntenen „Vierring-Indigos“ **18**, der den gleichen Chromophor wie **3** besitzt, war auf Grund der zur Vier-ringbildung notwendigen starken Deformation der Bindungswinkel unwahrscheinlich, aber nicht ganz auszuschließen.



Zum Aufbau des Octandion-Gerüsts **14** wählten wir die katalytische Spaltung und Dimerisierung von α -Diazoketonen, die symmetrische Diacylethylene liefert¹⁰⁾:

⁹⁾ *L. Fitjer* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **105**, 937 (1972).

¹⁰⁾ *C. Grundmann*, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938); *I. Ernest* und *J. Stanek*, Chem. Listy **52**, 302 (1958); Collect. Czech. Chem. Commun. **24**, 530 (1959).

Dazu wurde Isobuttersäurechlorid (10) mit einem Überschuß an etherischer Diazomethan-Lösung zum Diazoketon 11 umgesetzt. Die kupfer(I)-oxid-katalysierte Thermolyse einer benzolischen Lösung von 11 lieferte 2,7-Dimethyl-4-octen-3,6-dion (12). Während die Umsetzung von 12 mit Brom in Chloroform, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff nur zu undefinierbaren Zersetzungsprodukten führte, erhielten wir in methanolischer Lösung das gewünschte 4,5-Dibrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (13). Auch die anschließende Umsetzung von 13 mit Brom in Eisessig und Chloroform erbrachte keine Resultate. Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff hingegen ergab mit guter Ausbeute 2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (14), das mit Na₂S in Acetonitril cyclisiert wurde. Als einziges Reaktionsprodukt konnte in 17.5proz. Ausbeute eine orangefarbene Substanz isoliert werden, deren Massenspektrum und Elementaranalyse eine Molekülmasse von 228 und die Summenformel C₁₀H₁₂O₂S₂ ergab und bei der es sich demnach bereits um den Indigo 16 oder 18 handelte. Die Leukovorstufe 15 bzw. 17 wird also schon in Lösung durch Luftsauerstoff zum entsprechenden Indigo weiteroxidiert. Eine Behandlung des Rohproduktes mit Eisen(III)-chlorid in Trifluoressigsäure erhöhte die Ausbeute nicht.

Eine sichere Unterscheidung zwischen 16 und 18 war mit spektroskopischen Mitteln nicht möglich. Daher wurde parallel zur oben beschriebenen Synthese und zu der nachstehend geschilderten Röntgenstrukturanalyse versucht, 18 gezielt durch oxidative Dimerisierung der „Indigohälfte“ 2,2-Dimethyl-3-thietanon (26) darzustellen.

Zur Synthese des noch unbekanntes Thietanons 26 wurde anfangs ein Weg beschritten, der sich bei der Darstellung verschiedener gesättigter Heterocyclen unterschiedlicher Ringgröße als vorteilhaft erwiesen hatte, die säurekatalysierte Cyclisierung eines geeignet substituierten Diazomethylketons (vgl. z. B. Lit.^{5, 11, 12)}, in unserem Falle 23.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von 23 diente α -Bromisobuttersäure-ethylester (19). Der nucleophile Austausch des Bromatoms gegen einen Benzylthioester lieferte α -(Benzylthio)isobuttersäure-ethylester (20), der über die Säure 21 in das Säurechlorid 22 übergeführt wurde. Die Umsetzung mit einem Überschuß an etherischer Diazomethan-Lösung ergab in quantitativer Ausbeute 23.

Beim Versuch, 23 mit Essigsäure zu cyclisieren, entstand allerdings nicht das gewünschte Thietanon 26, sondern das offenkettige Umlagerungsprodukt 24. Auch mit anderen Säuren (HCl, H₂SO₄) trat kein Ringschluß ein, obwohl das entsprechende Oxetanon unter diesen Bedingungen dargestellt werden konnte^{12a)}. Dem Umlagerungsprodukt ist die Konstitution 24 und nicht die isomere Konstitution 27 zuzuschreiben, wie eindeutig aus seinem NMR- und IR-Spektrum hervorgeht. Die Bildungsweise dieser Verbindung ist aus dem Mechanismus des säurekatalysierten Ringschlusses von ω -heterosubstituierten Diazomethylketonen verständlich (vgl. Weiland^{12b)}).

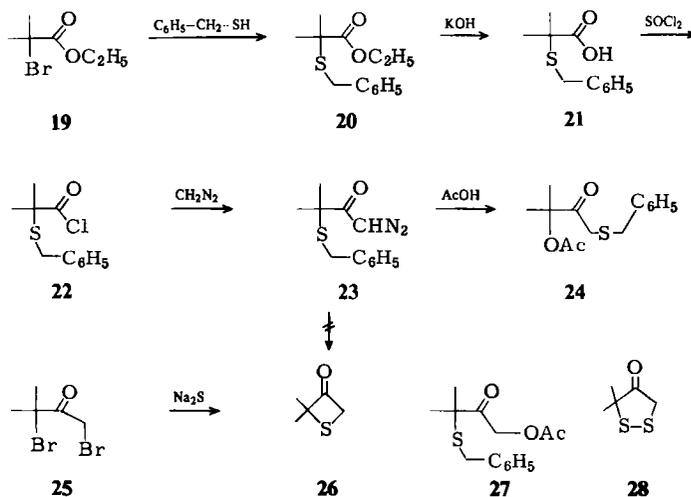
Es gelang schließlich, 1,3-Dibrom-3-methyl-2-butanon (25)¹³⁾ mit Na₂S zum Thietanon 26 zu cyclisieren. Mit dieser Reaktion konkurriert die Bildung des Dithiolanons 28, welches unabhängig von den Reaktionsbedingungen – auch unter Ausschluß von Sauer-

¹¹⁾ U. Luhmann und W. Lüttke, Chem. Ber. 105, 1350 (1972); A. K. Bose und P. Yates, J. Am. Chem. Soc. 74, 4703 (1952).

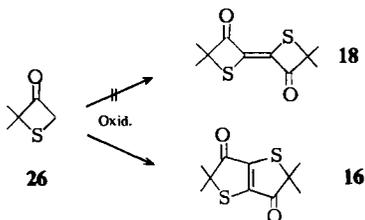
^{12a)} J. R. Marshall und J. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 467. – ^{12b)} J. H. S. Weiland, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 81 (1964).

¹³⁾ R. B. Wagner und J. A. Moore, J. Am. Chem. Soc. 72, 974 (1950).

stoff – zumeist das Hauptprodukt, bisweilen sogar das einzige isolierbare Produkt ist ¹⁴⁾. Als Reaktionsmedium mit optimalen Ausbeuten an **26** erwies sich das zweiphasige System Diethylenglycoldibutylether/Ethylenglycol-Wasser (Ausbeute an **26**: 30%, an **28**: 20%).



Die Oxidation von 2,2-Dimethyl-3-thietanon (**26**) im alkalischen Medium mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ergab nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung in geringer Ausbeute eine orangefarbene Substanz, die sich als identisch mit der aus 2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (**14**) (s. o.) hergestellten Verbindung erwies.



Dieses Ergebnis schien zunächst darauf hinzudeuten, daß bei beiden beschriebenen Reaktionen **18** und nicht **16** entstanden war. Jedoch ergab die Röntgenstrukturanalyse (s. u.), daß es sich bei dem Produkt doch um **16** handelt. Während **16** bei der Cyclisierung von 2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (**14**) das erwartete Produkt war, überrascht seine Bildung aus **26**.

Der Mechanismus der bei der oxidativen Dimerisierung von **26** auftretenden Gerüstumlagerung ist noch ungeklärt, doch sind ähnliche, mit Ringerweiterungen verbundene Reaktionsfolgen unter carbenoiden und radikalischen Bedingungen bekannt ¹⁵⁾.

¹⁴⁾ L. Fitjer und W. Lüttke, unveröffentlichte Ergebnisse, Sdp. 74–75°C/10 Torr; ¹H-NMR: $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\delta = 1.52$ (s, 6H); CH_2 3.57 ppm (s, 2H).

¹⁵⁾ M. Kodomari und K. Itabashi, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi **30**, 629 (1972) [C. A. **77**, 151820h (1972)]; T. Kubota, N. Ichikawa, K. Matsuo und K. Shibata, Tetrahedron Lett. **1966**, 4671.

Das NMR-Spektrum von 16 zeigt ein Signal bei $\tau = 8.36$ für die vier äquivalenten Methylgruppen, wie für ein solches symmetrisches Molekül zu erwarten.

Im Massenspektrum von 16 findet man neben dem Molekülion-Peak bei m/e 228 starke Peaks bei 213 ($M^+ - CH_3$), 185 ($213 - CO$), 160, 98 und 59.

Kristallstruktur von 16

Experimentelles

Die orange-gelben Kristalle sind monoklin. Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterkonstanten (s. Tab. 1) basieren auf Weissenberg- und Precession-Filmdaten und wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Damit errechnet sich eine Dichte von 1.35 gcm^{-3} . Die experimentelle, nach der Immersionsmethode gemessene Dichte ist $1.3 \pm 0.1 \text{ gcm}^{-3}$.

Die Messung der Röntgen-Diffraktionsdaten erfolgte mit einem automatischen Zweikreisgoniometer auf Weissenberg-Basis. Als Drehachse des Kristalls diente die a -Achse. Mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung wurden im Winkelbereich bis $\sin \theta/\gamma = 0.55 \text{ \AA}^{-1}$ 458 unabhängige Diffraktionsdaten gemessen, die anschließend mit dem Polarisations- und Lorentz-Faktor korrigiert wurden.

Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe von direkten Methoden durchgeführt. Die Verfeinerung des so gewonnenen Strukturmodells erfolgte mit Fourier- und Kleinst-Quadrate-Methoden und wurde mit einem Zuverlässigkeitsfaktor von

$$R = [\Sigma \omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma \omega(|F_o|)^2]^{1/2} = 0.064$$

abgeschlossen. Damit ergeben sich Standardabweichungen der Atomabstände von 0.02 \AA für die C-C-Bindungen und 0.01 \AA für die übrigen Abstände, sowie 1° für die Bindungswinkel. Die Atomparameter mit Standardabweichungen in Klammern sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 1. Kristallographische Daten des $C_{10}H_{12}S_2O_2$

$a = 9.12(1) \text{ \AA}$	$V = 558.8 \text{ \AA}^3$
$b = 5.879(4) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{exp}} = 1.3(1) \text{ gcm}^{-3}$
$c = 10.56(3) \text{ \AA}$	$\rho_{\text{cal}} = 1.35 \text{ gcm}^{-3}$
$\beta = 99.25(8)^\circ$	$Z = 2 \times (C_{10}H_{12}S_2O_2)$

Tab. 2. Atomparameter (ohne Wasserstoffe) des $C_{10}H_{12}S_2O_2$

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
S	0.4327 (3)	0.7291 (7)	0.3468 (3)	3.4 (2)
O	0.2209 (7)	0.460 (1)	0.6047 (7)	4.0 (5)
C(1)	0.461 (1)	0.448 (2)	0.544 (1)	2.3 (8)
C(2)	0.307 (1)	0.523 (2)	0.533 (1)	1.6 (8)
C(3)	0.268 (1)	0.669 (2)	0.417 (1)	2.2 (7)
C(4)	0.151 (1)	0.540 (2)	0.318 (1)	4.2 (9)
C(5)	0.194 (1)	0.894 (2)	0.453 (1)	4.6 (9)

Beschreibung der Struktur

Eine Projektion zweier Elementarzellen der Kristallstruktur (ohne Wasserstoffatome) auf die Ebene (010) in der Abbildung zeigt, daß die Moleküle mit ihren Schwerpunkten auf Symmetriezentren liegen, sie sind daher in sich streng zentrosymmetrisch. Intra-

und intermolekulare Abstände sind in den Molekülen II und III und intramolekulare Winkel im Molekül IV eingezeichnet (vgl. Tab. 3). Da alle intermolekularen Abstände die entsprechenden Kovalenzradien bei weitem übersteigen, ist mit stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen nicht zu rechnen.

Tab. 3. Intra- und intermolekulare Abstände und Winkel im $C_{10}H_{12}S_2O_2$
(vgl. auch die Abb.)

Abstände			Winkel			
Atome A	Atome B	Abstand A-B	Atome A	Atome Z	Atome B	Winkel A-Z-B
C(1')	C(1)	1.41 (2) Å	C(1)	C(1')	S	114.4 (7)°
C(1)	C(2)	1.46 (2)	C(2)	C(1)	C(1')	113.5 (9)
C(2)	C(3)	1.49 (2)	C(3)	C(2)	C(1)	110.2 (8)
C(3)	S	1.82 (1)	S	C(3)	C(2)	110.0 (7)
S	C(1')	1.73 (1)	C(1')	S	C(3)	91.5 (5)
C(2)	O	1.23 (1)	O	C(2)	C(1)	123.7 (9)
C(3)	C(4)	1.56 (2)	O	C(2)	C(3)	126.0 (9)
C(3)	C(5)	1.56 (2)	C(4)	C(3)	C(2)	108.4 (8)
S	O'	3.31 (1)	C(4)	C(3)	S	109.9 (6)
S	O	3.92 (1)	C(4)	C(3)	C(5)	107.8 (8)
S	S'	4.24 (1)	C(5)	C(3)	C(2)	110.1 (8)
C(3)	C(3')	4.75 (1)	C(5)	C(3)	S	110.6 (7)
S	S''	3.89 (1)				
S	O''	3.47 (1)				
O'	O'''	4.30 (1)				

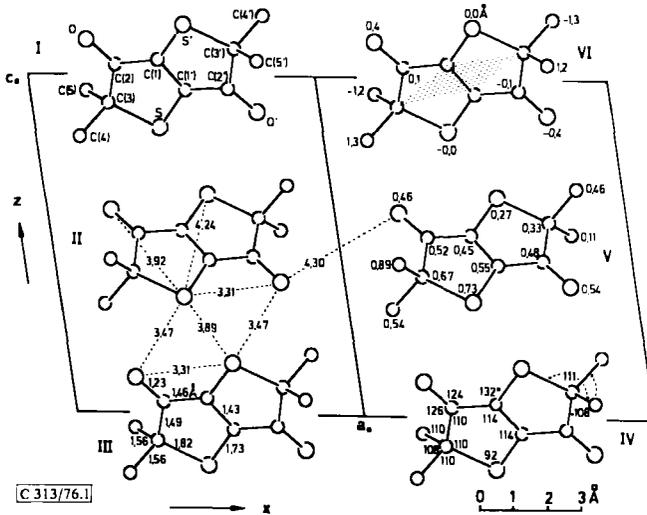


Abb.: Projektion zweier Elementarzellen der Kristallstruktur des $C_{10}H_{12}S_2O_2$ auf die Ebene (010). Molekül I enthält die Atombezeichnungen. Moleküle II und III die Atomabstände, Molekül IV die Winkel, Molekül V die y -Parameter und Molekül VI die absoluten Höhen der Atome über der zentralen Ebene C(3)–C(1)–C(1')

Die räumliche Anordnung der Donator- und Akzeptorgruppen im einzelnen Molekül bewirkt, daß eine Schwefel-Carbonylsauerstoff-Anziehung, wie sie wiederholt bei Molekülen mit $S=C=C-O$ -Einheiten festgestellt wurde¹⁶⁾; hier ausgeschlossen ist (experimenteller S-O-Abstand bei **16**: 3.31 Å; Summe der Kovalenzradien: 3.25 Å).

Die Abweichung der einzelnen Atome aus der Projektionsebene (γ -Parameter) ist im Molekül V angegeben. Im Molekül VI ist die absolute Höhe der einzelnen Atome über der zentralen Ebene C(3)–C(1)–C(1') eingezeichnet. Daraus geht hervor, daß das Molekül keineswegs planar gebaut ist. Während der Schwefel praktisch noch in dieser Ebene liegt, befindet sich das Kohlenstoffatom C(2) 0.1 Å und der Sauerstoff 0.4 Å oberhalb dieser Ebene.

In einer folgenden Arbeit¹⁷⁾ werden die UV/S- und IR-Spektren von **16** unter Berücksichtigung der experimentellen Bindungslängen und -verdrillungen diskutiert und das spektroskopische Verhalten von **16** und anderer isomerer Thioindigo-Grundchromophorsysteme mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen verglichen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spittler für die Aufnahme der Massenspektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg (Projekt Su 64/1), dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, und der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 225; NMR-Spektren: Varian HA-100 bzw. A 60 (TMS; $CDCl_3$); Massenspektren: Atlas CH 4.

1-Diazo-3-methyl-2-butanon (**11**): Zu einer ether. Diazomethanolösung, dargestellt aus 83.2 g (0.333 mol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dinitrosoterephthalamid¹⁸⁾, tropfte man bei 0–5°C unter ständigem Rühren innerhalb 1 h eine Lösung von 18.7 g (0.176 mol) Isobuttersäurechlorid (**10**) in 100 ml Ether und rührte nach beendeter Zugabe noch 1 h bei 0–5°C. Anschließend entfernte man den Überschuß an ether. Diazomethanolösung im Vakuum-Rotationsverdampfer. Man erhielt so 18.0 g (91.5%) rohes **11** als klare gelbe Flüssigkeit.

IR (Film): $\nu_N \equiv N$ 2100; ν_{CO} 1650 cm^{-1} . – NMR (60 MHz): $\tau = 4.62$ (s, CH), 7.88 (Septett, CH), 9.34 (d, CH_3 , $J = 7$ Hz).

2,7-Dimethyl-4-octen-3,6-dion (**12**): Zu einer Lösung von 18.0 g (0.16 mol) **11** in 100 ml absol. Benzol gab man 18.0 g Kupfer(I)-oxid und erwärmte die Mischung unter ständigem Rühren langsam auf dem Wasserbad. Bei einer Badtemp. von ca. 60°C schäumte das Reaktionsgemisch unter heftiger Stickstoffentwicklung stark auf und begann zu sieden. Nach wenigen min war die Stickstoffentwicklung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit Benzol auf ca. 400 ml aufgefüllt, der Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum-Rotationsverdampfer abgezogen. Aus dem gelbbraunen Öl schieden sich nach kurzer Zeit Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen. Man erhielt so 4.0 g (30%) grünlich-gelbe Kristalle

¹⁶⁾ J. A. Kapecki, J. E. Baldwin und I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5800 (1968); T. R. Lynch, I. P. Mellor und S. C. Nyburg, Acta Crystallogr., Sect. **27**, 1948, 1954, 1959 (1971).

¹⁷⁾ U. Luhmann, F. G. Wentz, B. Knieriem und W. Lüttke, in Vorbereitung.

¹⁸⁾ J. A. Moore und D. E. Reed, Org. Synth., Coll. Vol. **5**, 351 (1973).

von **12**. Schmp. 54–55°C (aus Ethanol). Beim Eindampfen der Mutterlauge kristallisierte weiteres **12** (0.9 g, 6.5%) aus.

IR (KBr): $\nu = \text{CH}$ 3055; νCO (*trans-12*) 1680; νCO (*cis-12?*) 1700; $\nu\text{C}=\text{C}$ (*cis-12?*) 1617 cm^{-1} .
– NMR (60 MHz): $\tau = 2.93$ (s, CH), 7.13 (Septett, CH), 8.84 (d, CH_3 , $J = 7$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2) Ber. C 71.42 H 9.58 Gef. C 71.53 H 9.54

4,5-Dibrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (**13**): 4.9 g (29 mmol) **12** wurden in 50 ml 10proz. methanol. Bromlösung für 30 min auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von Wasser fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurde. Man erhielt so 7.2 g (75%) **13** in farblosen Nadeln, Schmp. 81–82°C.

IR (KBr): νCO 1712 cm^{-1} . – NMR (60 MHz): $\tau = 5.05$ (s, CH), 7.02 (Septett, CH), 8.76 (d, CH_3), 8.79 (d, CH_3 , $J = 7$ Hz).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ (328.1) Ber. C 36.60 H 4.92 Br 48.70 Gef. C 36.44 H 4.85 Br 49.15

2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (**14**): 7.2 g (22 mmol) **13** und 7.3 g (48.8 mmol) (ca. 10% Überschuß) *N*-Bromsuccinimid wurden mit einigen Körnchen Azobis(isobutyronitril) in 200 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad zum Sieden gebracht. Es wurde 45 min unter Rückfluß gekocht, anschließend abgekühlt, vom Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum-Rotationsverdampfer abgezogen. Zurück blieb ein blaßgelbes Öl, das schnell durchkristallisierte. Man erhielt 7.9 g (74%) **14** in farblosen Blättchen, Schmp. 142 bis 143°C (aus Methanol).

IR (KBr): νCO 1710 cm^{-1} . – NMR (60 MHz): $\tau = 4.42$ (s, CH), 7.88 (s, CH_3), 8.00 (s, CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_2$ (485.9) Ber. C 24.71 H 2.90 Br 65.77 Gef. C 24.83 H 2.81 Br 65.65

α -(Benzylthio)isobuttersäure-ethylester (**20**): 4.6 g (0.2 mol) Natrium wurden in 200 ml Ethanol gelöst und tropfenweise bei Raumtemp. mit 24.8 g (0.2 mol) Phenylmethanthiol versetzt. Nach etwa 10 min erfolgte die Zugabe von 39.0 g (0.2 mol) α -Bromisobuttersäure-ethylester (**19**). Danach ließ man ca. 30 min bei 50°C (Wasserbad) rühren und abkühlen. Zum Auflösen des abgeschiedenen NaBr wurden 80 ml Wasser zugegeben, die Esterphase im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden wie üblich aufgearbeitet. Die Fraktionierung ergab 41.9 g (88%) **20**. Sdp. 100°C/0.3 Torr.

IR (Film): νCO 1720; dazu 1256, 1150 cm^{-1} . – NMR (60 MHz): $\tau = 8.74$ (t, CH_3CH_2); 8.47 (s, CH_3); 6.17 (s, CH_2S); 5.89 (q, CH_2CH_3); 2.76 (s, arom. H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (238.4) Ber. C 65.51 H 7.61 S 13.45 Gef. C 65.78 H 7.52 S 13.35

α -(Benzylthio)isobuttersäure (**21**): Eine Mischung von 41.0 g **20** und 22.8 g KOH in 100 ml Ethanol wurde 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete Kaliumsalz abgenutscht, in Wasser gelöst und die Säure **21** mit verd. Schwefelsäure ausgefällt. Nach Umkristallisation aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 97°C (Lit.¹⁹⁾ 96–97°C). Ausb. 22.6 g (63%).

IR (KBr): νOH 3500–2250; νCO 1678; dazu 1285 cm^{-1} . – NMR (60 MHz): $\tau = 8.44$ (s, CH_3); 6.11 (s, CH_2); 2.74 (s, arom. H); –1.14 (s, OH). – MS: $M^+ m/e = 210$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (210.3) Ber. C 62.83 H 6.71 S 15.25 Gef. C 62.90 H 6.76 S 15.14

α -(Benzylthio)isobutyrylchlorid (**22**): 10.5 g (0.05 mol) **21** wurden mit 23.8 g (0.2 mol) SOCl_2 versetzt und 15 h im Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Man destillierte das überschüssige

¹⁹⁾ Y. Iskander und R. Tewfik, J. Chem. Soc. 1951, 2050.

SOCl_2 bei Normaldruck ab und entfernte die letzten Spuren i. Vak. Die Destillation des braunen Rohmaterials erbrachte 9.7 g (85%) **22** vom Sdp. $102^\circ\text{C}/0.4$ Torr.

IR (Film): νCO 1811, 1763 cm^{-1} . — NMR (60 MHz): $\tau = 8.43$ (s, CH_3); 6.27 (s, CH_2); 2.77 (s, arom. H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClOS}$ (228.7) Ber. C 57.76 H 5.73 Cl 15.50 S 14.02
Gef. C 57.64 H 5.74 Cl 15.42 S 14.22

3-(Benzylthio)-1-diazo-3-methyl-2-butanon (23): Zu einer ether. Lösung von Diazomethan, hergestellt aus 144 g *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dinitrosoterephthalamid¹⁸⁾, wurden unter Rühren bei -10°C 45.8 g (0.2 mol) **22** in 50 ml Ether getropft. Nach beendeter Zugabe ließ man die gelbe Lösung über Nacht bei Raumtemp. stehen, filtrierte vom flockigen Niederschlag ab und verdampfte das Lösungsmittel und überschüssiges Diazomethan im Rotationsverdampfer. Das rohe Diazoketon wurde ohne weitere Reinigung umgesetzt. Ausb. (roh): 47 g (100%).

IR (Film): $\nu\text{N}\equiv\text{N}$ 2095; νCO 1625; außerdem 1342 cm^{-1} . — NMR (60 MHz): $\tau = 8.59$ (s, CH_3); 6.34 (s, CH_2); 4.22 (s, CH); 2.88 (s, arom. H).

3-Acetoxy-1-(benzylthio)-3-methyl-2-butanon (24): 11.7 g des rohen Diazoketons **23** wurden mit 10 g Eisessig versetzt und bei Raumtemp. magnetisch gerührt. Die Reaktionsmischung erwärmte sich sehr stark. Die spontan einsetzende Gasentwicklung wurde mit einer Gasbürette verfolgt. Nachdem die Reaktion abgeklungen war (15 min), rührte man solange NaHCO_3 ein, bis die Lösung neutral reagierte. Die Mischung wurde in Ether aufgenommen, das Salz abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Ausb. an **24** 8.0 g (60%). Sdp. $115-118^\circ\text{C}/0.2$ Torr.

IR (Film): νCO 1730, 1710 (sh); dazu 1250 cm^{-1} . — NMR (60 MHz): $\tau = 8.50$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 8.02 (s, CH_3CO); 6.75 (s, CH_2CO); 6.28 (s, CH_2Ph); 2.74 (s, arom. H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (266.4) Ber. C 63.13 H 6.81 S 12.04 Gef. C 62.95 H 6.92 S 12.11

2,2-Dimethyl-3-thietanon (26): 109.7 g $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.457 mol) wurden in 250 ml Wasser mit 100 ml Ethylenglycol und 150 ml Diethylenglycoldibutylether versetzt. Zu dieser Suspension gab man bei 80°C unter Stickstoff tropfenweise 110.0 g (0.451 mol) 1,3-Dibrom-3-methyl-2-butanon (**25**)¹³⁾. Man ließ weitere 2 h bei 80°C rühren und dann auf Raumtemp. abkühlen. Die vereinigten Etherextrakte der wäßrigen Lösung wurden zu der organischen Phase gegeben. Nach der Aufarbeitung lieferte die Destillation zwei Fraktionen: Sdp. $50-75^\circ\text{C}/25$ Torr, 17.8 g stark verunreinigtes **26**, Sdp. $90-102^\circ\text{C}/25$ Torr, 13.4 g 3,3-Dimethyl-1,2-dithiolan-4-on (**28**) (relativ rein). Das rohe **26** wurde ein zweites Mal fraktioniert und dann gaschromatographisch gereinigt (Säule: 20% Dow 710 Kieselgur, 0.2–0.3 mm). Ausb. 15.7 g (30%). Sdp. $48-52^\circ\text{C}/22$ Torr.

IR (Film): νCO 1768; dazu 1125 cm^{-1} . — NMR (60 MHz): $\tau = 8.37$ (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 5.77 (s, CH_2).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}$ (116.2) Ber. C 51.69 H 6.94 S 27.60 Gef. C 51.52 H 7.07 S 27.48

2,2,5,5-Tetramethyl-2,3,5,6-tetrahydrothieno[3,2-b]thiophen-3,6-dion (16)

a) *Durch Cyclisierung von 2,4,5,7-Tetrabrom-2,7-dimethyl-3,6-octandion (14)*: Zu einer Lösung von 5.2 g (10.5 mmol) **14** in 750 ml Acetonitril wurde unter heftigem Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 5.1 g (21 mmol) Natriumsulfid ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$) in 50 ml Wasser getropft. Nach dem Zutropfen (ca. 20 min) wurde noch 40 min bei Raumtemp. gerührt, danach mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Chloroform dreimal extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuumrotationsverdampfer abgezogen. Das anfallende orangefarbene Öl kristallisierte beim Stehenlassen; es wurde mit kaltem Petrolether digeriert, abfiltriert und mit kaltem Petrolether gewaschen. Man erhielt 690 mg rohes **16**. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft und in einer Säule über Kieselgel (0.08–0.5 mm) mit Chloroform chromatographiert. Die zweite orangefarbene Fraktion wurde aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels ergaben sich

weitere 55 mg rohes **16**, das mit der Hauptmenge vereinigt und aus Petrolether umkristallisiert wurde. Man erhielt so 420 mg (17.5%) reines **16** in orangefarbenen, kleinen rhombischen Kristallen, Schmp. 204°C.

b) *Durch oxidative Dimerisierung aus 2,2-Dimethyl-3-thietanon (26)*: Zu 4.6 g (40 mmol) **26** in 100 ml Ethanol gab man in der Kälte auf einmal eine Lösung von 33.0 g (100 mmol) $K_3Fe(CN)_6$ und 6.8 g (120 mmol) KOH in 350 ml Wasser. Man erwärmte unter Rühren langsam und hielt dann 20 min bei 90°C. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, gab man weitere 200 ml Wasser zu, extrahierte mit Ether, trocknete über Natriumsulfat und zog den Ether im Rotationsverdampfer ab. Das gelbe Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel getrennt. Das an der Lösungsmittelfront laufende, grün fluoreszierende Eluat wurde eingedampft und der erhaltene Kristallbrei aus Petrolether umkristallisiert. Ausb. 150.6 mg (3.7%). Schmp. 204°C.

IR (KBr): ν_{CO} 1684, 1664 cm^{-1} . — NMR (100 MHz): $\tau = 8.36$ (s, CH_3). — MS: $m/e = 228$ (M^+ , 100%), 213 ($M^+ - CH_3$, 39.5%), 185 (213 — CO, 21.7%), 160, 98 und 59.

$C_{10}H_{12}O_2S_2$ (228.3) Ber. C 52.60 H 5.30 S 28.09 Gef. C 52.72 H 5.45 S 28.09

[313/76]