

Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, XIX<sup>1)</sup>

## Synthese und spektroskopische Eigenschaften eines sechsgliedrigen Thioindigo-Grundchromophor-Ringsystems

Udo Luhmann und Wolfgang Lüttke\*

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

Eingegangen am 3. November 1977

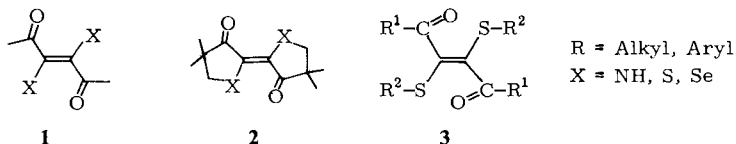
Bei der oxidativen Dimerisierung des Thianons **4** entstehen, neben wenig *trans*-**6** mit dem Grundchromophorsystem des Thioindigos und der „Leukoverbindung“ **7**, insbesondere der *cis*-Indigo *cis*-**6** und die Trimeren **5a, b**. Reaktionen mit besserer Ausbeute an *trans*-**6** und zur Darstellung seines Vinylogens **19** werden beschrieben. — Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen werden im Rahmen der Indigo-Theorie diskutiert.

### Theoretical and Spectroscopical Investigations of Indigo Dyes, XIX<sup>1)</sup>

#### Preparation and Spectroscopical Properties of a Basic Chromophoric System of Thioindigo Fixed in a Six-membered Ring

Oxidative dimerisation of the thianone **4** gives, besides few *trans*-**6**, which contains the basic chromophoric system of thioindigo, and the „leuko“ compound **7**, particularly the *cis*-indigo *cis*-**6** and the trimers **5a, b**. Reactions with better yields of *trans*-**6** and for the preparation of its vinylogue **19** are described. — The spectroscopical properties of these compounds are discussed with respect of the indigo theory.

Die spektroskopische Untersuchung verschiedener Modellverbindungen des Stammchromophors **1** der Indigo-Farbstoffe hat gezeigt, daß die für Indigoide charakteristische langwellige Lichtabsorption stark von der Konfiguration und der Konformation des zentralen mesomeren Systems abhängt<sup>1–4)</sup>. Während sich die coplanaren Fünfringsysteme **2** erwartungsgemäß verhalten, zeigen offene Verbindungen (**3**) die kurzwellige Absorption von  $\beta$ -Alkylthio- $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen. Sie erwiesen sich nach einer Kristallstrukturanalyse<sup>5)</sup> als nicht planar gebaut, wobei



<sup>1)</sup> XVIII. Mittel.: U. Luhmann, F. G. Wentz, B. Knieriem und W. Lüttke, Chem. Ber. **111**, 3233 (1978), vorstehend.

<sup>2)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1708, 1715 (1968).

<sup>3)</sup> L. Fitjer und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 919 (1972).

<sup>4)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **104**, 492 (1971).

<sup>5)</sup> H. Hermann, H. J. Ammon und L. Plastas, unveröffentlicht; H. Hermann, persönliche Mitteilung.

die Verdrillung auf die sterische Behinderung durch die voluminösen Alkyl- und Arylgruppen zurückgeht.

Die beim Übergang vom Fünfringsystem **2** zu den „offenen“ Verbindungen **3** auftretenden sterischen Effekte ließen es interessant erscheinen, die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften des Zentralsystems **1** bei Eingliederung in Ringsysteme unterschiedlicher Ringgröße zu untersuchen. Von Interesse wären besonders vier- bis siebengliedrige Ringe, da in diesem Ringgrößenbereich mit charakteristischen Änderungen der Eigenschaften zu rechnen ist. Bei Variation der Ringgröße ändert sich einerseits die Ringspannung, von der die Koplanarität des Mesomerierüstes **1** abhängt, und andererseits die Hybridisierung an den Ringatomen; in beiden Fällen werden die spezifischen Donator- und Akzeptoreigenschaften im Chromophor **1** beeinflusst.

Im folgenden wird über die Darstellung von 4,4,4',4'-Tetramethyl[2,2'-bithianyliden]-3,3'-dion (**6**), einer sechsgliedrigen Thioindigo-Grundchromophorverbindung, berichtet. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Substanz werden mit den entsprechenden Daten anderer Thioindigo-Grundchromophorverbindungen verglichen und unter Berücksichtigung der mit der Ringerweiterung verbundenen sterischen und elektronischen Effekte diskutiert.

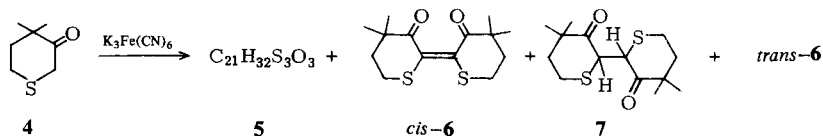
### Synthese von 4,4,4',4'-Tetramethyl[2,2'-bithianyliden]-3,3'-dion (**6**)

#### Oxidative Dimerisierung von 4,4-Dimethyl-3-thianon (**4**)

**4**<sup>6)</sup> wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung mit  $K_3Fe(CN)_6$  oxidiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab vier Substanzen:

Beim Behandeln des Reaktionsrückstandes mit kaltem Methanol fiel ein farbloser, kristalliner Festkörper aus (**5**).

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde eine orangefarbene, eine hellgelbe und eine gelbe Fraktion aufgefangen.



Aus der orangefarbenen Fraktion ließ sich ein zähes Öl gewinnen, das selbst nach mehrfacher extraktiver und chromatographischer Behandlung nicht kristallisierte. Wie das Massen- und NMR-Spektrum zeigten, bestand dieses Produkt im wesentlichen aus durch den „Leukoindigo“ **7** verunreinigtem Indigo **6** (Ausb. ca. 5%). Nach dem IR- und UV-Spektrum (s. u.) lag **6** vorwiegend (ca. 80%) als *trans*-Isomeres vor. Die mangelnde Kristallisationsfähigkeit ist sicherlich auf die Anwesenheit von *cis*-**6** und von **7** zurückzuführen, die sich weder chromatographisch noch sublimativ entfernen ließen (s. u.).

Aus dem Eindampfrückstand der hellgelben Fraktion ließ sich der „Leukoindigo“ **7** als gelbliche Festsubstanz gewinnen, und zwar als eines der Diastereomeren; seine Konfiguration (*dl* oder *meso*) wurde nicht untersucht. Möglicherweise macht das zweite Diastereomere von **7** einen Teil der Verunreinigung aus, die die Kristallisation von *trans*-**6** verhindert. Die Ausbeute an **7** hing vom Lösungsmittelverhältnis Ethanol/Wasser während der Reaktion ab; mit wachsendem Ethanol-Anteil stieg die Ausbeute an **7** (1–5%).

<sup>6)</sup> J. L. Baas, A. Davies-Fidder und H. O. Huisman, *Tetrahedron* **22**, 285 (1966).

Aus der gelben Fraktion konnte neben geringen Mengen zweier farbloser Substanzen, deren Identifizierung nicht gelang, *cis*-**6** in 15proz. Ausbeute isoliert werden. Die Konfigurationsbestimmung erfolgte mit Hilfe der IR- und UV-Spektren (s. u.).

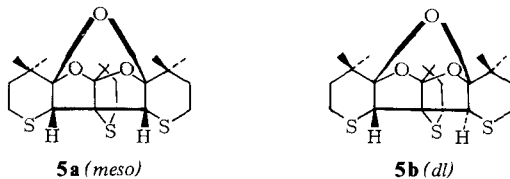
Die aus dem Reaktionsrückstand mit Methanol ausgefällte farblose Substanz **5** ließ sich durch vorsichtiges Umkristallisieren in zwei Diastereomere auftrennen, deren Konstitution an Hand einiger spektroskopischer Eigenschaften bestimmt wurde:

Das Massenspektrum zeigt einen Molekül-Ion-Peak bei 428 an, was einem Trimeren von **4** mit einem Mindergehalt von vier Wasserstoffatomen entspricht.

Das IR-Spektrum enthält keine Banden im Doppelbindungsbereich ( $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) mehr; die Carbonylgruppe von **4** muß daher während der Oxidation umfunktionalisiert worden sein. Dementsprechend deuten die zahlreichen starken Absorptionen im Bereich  $1000 - 1150 \text{ cm}^{-1}$  auf neu entstandene Etherbindungen.

Im Vergleich zu **4**, **6** und **7** zeigt das NMR-Spektrum von **5** im Methylenprotonenbereich ( $\tau = 6.5 - 8.7$ ) komplizierte Kopplungsaufspaltungen; eine genaue Zuordnung einzelner Signale und Signalgruppen zu speziellen Protonen wird dadurch verhindert. Als Ursache hierfür kommen z. B. während der Reaktion neu gebildete Asymmetrie-Zentren in Betracht, was u. a. die Nichtäquivalenz geminaler Protonen in den Thianringen zur Folge hat.

Alle spektroskopischen Befunde und die Elementaranalyse sind nur mit einer Konstitution **5** zu vereinbaren, die einem Trimeren mit gleichzeitiger Umfunktionalisierung der drei Carbonylgruppen zu einem Trioxanring entspricht. Eine ähnliche Häufung von sechs intensiven Absorptionen im C—O-Einfachbindungsbereich findet man auch im IR-Spektrum von 1,3,5-Trioxan<sup>7)</sup>. Es handelt sich hier somit um 3,15-Epoxy-4,4,14,14-tetramethyl-1,9-(4,4-dimethyl-1-thiabutano)-2,16-dioxa-7,11-dithiatetracyclo-[7.7.0.0<sup>3,8</sup>.-10<sup>10,15</sup>]hexadecan (**5a** bzw. **5b**).



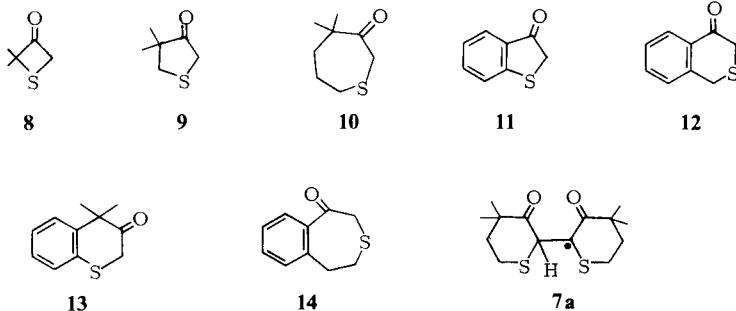
Von einigen Ausnahmen abgesehen<sup>8)</sup>, ist das symmetrische *meso*-Isomere eines Diastereomerenpaares stets schwerer löslich und besitzt auch den höheren Schmelzpunkt. So schmilzt das in Toluol schwer lösliche Isomere bei  $243^\circ\text{C}$  (*meso*, **5a**) und das in Toluol lösliche Isomere bei  $162^\circ\text{C}$  (*dl*, **5b**). Diese Zuordnung wird durch NMR-Daten bestätigt: Während bei **5a** für die beiden äquivalenten Methinprotonen nur ein Signal auftritt, werden bei **5b** wegen der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Protonen zwei Singulets der Intensität 1 beobachtet. Im IR-Spektrum unterscheiden sich die Diastereomeren trotz ihrer unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften nicht signifikant. Eine zweite mögliche *meso*-Form wurde nicht gefunden. Die Ausbeuten betragen 20% **5a** und 7% **5b**.

<sup>7)</sup> D. A. Ramsay, Trans. Faraday Soc. **44**, 289 (1948).

<sup>8)</sup> Vgl. P. Gouverneur, Ind. Chim. Belge. **39**, 467 (1974).

Bemerkenswert an der oxidativen Dimerisierung von **4** war die schlechte Ausbeute an Indigo **6** (20%).

Wie die Erfahrung zeigt, ist die Leichtigkeit einer Dehydrodimerisierung von  $\beta$ -Ketosulfiden ringgrößenabhängig.



Während Dimethylthietanon **8** bei der oxidativen Dimerisierung mit  $K_3Fe(CN)_6$  lediglich in geringer Ausbeute ein Umlagerungsprodukt ergibt<sup>9)</sup>, läßt sich **9** gut (40%)<sup>2)</sup>, **4** weniger gut (20%) und **10**<sup>10)</sup> garnicht dimerisieren. Die Ankondensation eines Benzolringes führt in jedem Fall zu einer Steigerung der Ausbeute: **11**, **12** und **13** lassen sich mit guten Ausbeuten dimerisieren (80, 40 bzw. 35%)<sup>10, 11)</sup>, sogar das Benzothiepanon **14** reagiert im gewünschten Sinne<sup>11)</sup>. Der Grund für das unterschiedliche Dimerisierungsverhalten ist mit Sicherheit in den sterischen Verhältnissen und in der Reaktivität der Ketone **4**, **8** – **14** sowie der Reaktionszwischenstufen zu suchen.

Der Verlauf der Oxidation von  $\beta$ -Ketosulfiden läßt sich in drei Schritte zerlegen (vgl. Lit.<sup>12)</sup>):

– Enolisierung von **4** – Oxidation zum Radikal von **4** – Dimerisierung zu **7**.

Der Weg von **7** zu **6** ist dann analog. Eine zentrale Rolle im Gesamtreaktionsverlauf scheint **7** bzw. der Radikalstufe **7a** (die in jedem Falle bei der Entstehung von **5** und **6** durchlaufen wird) zuzukommen. Die Dimerisierung von **4** zu **7** gelingt in guter Ausbeute (Gesamtausbeute an **5**, **6** und **7** über 50%); **7** wird unter den Reaktionsbedingungen größtenteils gleich weiteroxidiert (isolierbare Ausbeute an **7** nur 1%). Der Grund dafür, daß als Oxidationsprodukt von **7** nun nicht ausschließlich, wie sonst beobachtet, **6**, sondern überwiegend **5** entsteht, ist vermutlich in den sterischen Verhältnissen des Radikals **7a** zu suchen. Anscheinend ist eine Parallelstellung des radikalischen p-Orbitals und der zu spaltenden  $\sigma$ -CH-Bindung in **7a** sterisch so erschwert, daß die Kopplung mit dem Monomeren **4** (bzw. dessen Radikal) zur bestimmenden Reaktion wird. Die erschwerte Ausbildung von *exo*-Doppelbindungen, wie sie wegen des damit verbundenen Anstiegs der Ringspannung wiederholt bei sechsgliedrigen Ringen beobachtet wurde<sup>13)</sup>, ist ebenfalls zu diskutieren.

## Weitere Dimerisierungsversuche und Darstellung des Vinylogens von **6**

Kürzlich wurde über ein „neues“ Verfahren zur Synthese tetrasubstituierter symmetrischer Ethylene berichtet, die Dimerisierung CH-acider Substanzen mit Thionylchlorid<sup>14)</sup>.

<sup>9)</sup> U. Luhmann, F. G. Wentz, W. Lüttke und P. Süsse, Chem. Ber. **110**, 1421 (1977).

<sup>10)</sup> U. Luhmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1974.

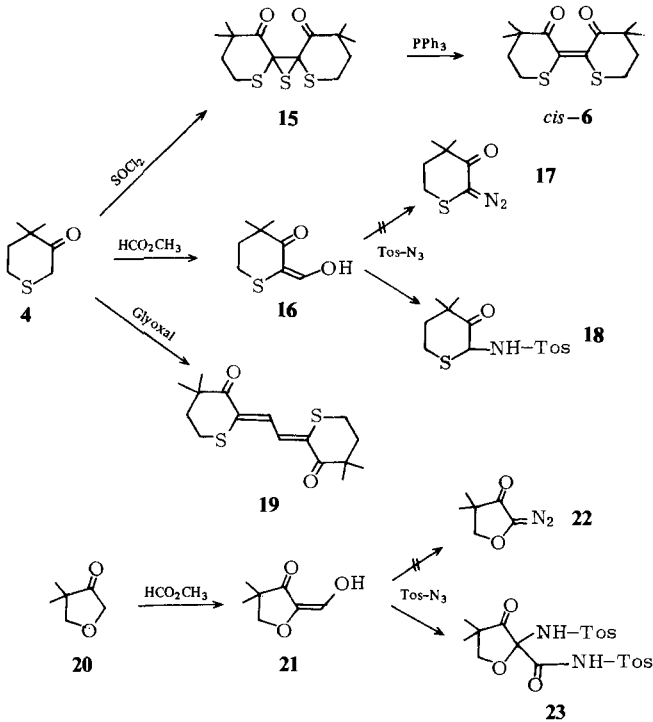
<sup>11)</sup> R. Hasenkamp, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

<sup>12)</sup> G. A. Russell und G. Kaupp, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3851 (1969).

<sup>13)</sup> H. C. Brown, J. H. Brewster und M. Shechter, J. Am. Soc. **76**, 467 (1954).

<sup>14)</sup> C. J. Ireland und J. S. Pizey, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 4. Entsprechende Indigo-synthesen sind bereits seit 1942 bekannt: P. Chovin, C. R. Acad. Sci. **215**, 419 (1942); C. Marchalk, Bull. Soc. Chim. Fr. (5) **9**, 691 (1942).

Die Umsetzung von **4** mit Thionylchlorid ergab nicht, wie zu erwarten, in einem Schritt **6**, sondern in geringer Ausbeute das Thiiran-Derivat **15**, das jedoch mit Triphenylphosphan leicht zu **6** entschwefelt werden konnte. Die Aufarbeitung lieferte nur eines der beiden möglichen Diastereomeren von **15**. Bei der Entschwefelung entstand fast ausschließlich *cis*-**6**.



Wegen der geringen Gesamtausbeute an **6** wurden einige weitere Dimerisierungsversuche unternommen. Jedoch führte ein Wechsel des Oxidationsmittels ebensowenig zum Erfolg wie Dimerisierungsversuche mit Derivaten von **4**, z. B. den entsprechenden  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Isonitrosoverbindungen. Auch die Reaktion des 2-Hydroxymethylen-Derivates **16** mit Tosylazid<sup>15)</sup> ergab nicht das erwartete Diazoketon **17**, das mit Kupfer(I)-oxid dimerisiert werden sollte (vgl. Lit.<sup>16)</sup>, sondern als einziges isoliertes Produkt **18**.

Einen vergleichbar überraschenden Verlauf nahm auch die Anwendung der „entformylierenden Diazogruppenübertragung“ auf eine zweite potentielle „Indigohälfte“, auf das 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-3(2H)-furanon (**20**)<sup>17)</sup>. Auch hier war das entsprechende Diazoketon **22** im Reaktionsgemisch nicht nachweisbar, und die Aufarbeitung ergab lediglich **23**<sup>10)</sup>.

<sup>15)</sup> „Entformylierende Diazogruppenübertragung“, vgl. M. Regitz und J. Rüter, Chem. Ber. **101**, 1263 (1968); M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 733 (1967); Synthesis **1972**, 351.

Für eine direkte Diazogruppenübertragung erwiesen sich sowohl **4** als auch **20** als zu wenig acid.

<sup>16)</sup> C. Grundmann und H. Trischmann, Liebigs Ann. Chem. **536**, 29 (1938); E. J. Moriconi und J. J. Murray, J. Org. Chem. **29**, 3577 (1964).

<sup>17)</sup> U. Luhmann und W. Lüttke, Chem. Ber. **105**, 1350 (1972).

Die Umsetzung von **4** mit Glyoxal verlief dagegen glatt und ergab in 30proz. Ausbeute das Thioindigo-Grundchromophor-Vinyloge **19**; die Zuordnung zur *trans-trans*-Konfiguration wird durch NMR-Daten gestützt<sup>18)</sup>.

### Die spektroskopischen Eigenschaften von 4,4',4'-Tetramethyl-[2,2'-bithianyliden]-3,3'-dion (**6**)

Hinweise auf die *cis*-Konfiguration des in der 3. Fraktion des Reaktionsgemisches (s. o.) isolierten Indigos **6** gaben zunächst die gute Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln (Ausnahme: Cyclohexan) und der unerwartet niedrige Schmelzpunkt von 120°C (zum Vergleich: **2** mit X = S: 234°C)<sup>2)</sup>. Zur Klärung dieser Besonderheiten führte schließlich die IR- und UV/S-spektroskopische Untersuchung von *cis-6*.

Das längstwellige UV-Absorptionsmaximum von *cis-6* liegt bei 358 nm ( $\lg \epsilon = 3.76$ ; frisch im Dunkeln bereitete Lösung in Cyclohexan) und damit erheblich kürzerwellig als die Absorptionsmaxima vergleichbarer Indigos. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht verschieben sich sowohl die exakten Bandenlagen als auch die Bandenintensitäten kontinuierlich, was sich auch an der zunehmenden Gelbfärbung der anfänglich nahezu farblosen Lösung äußert. Nach etwa zwölfstündiger Bestrahlung war unter den vorgegebenen Bedingungen der Gleichgewichtszustand erreicht.

Drei isobestische Punkte bei 377.5 nm ( $\lg \epsilon$  3.62), 255.5 (3.53) und 243 (3.43) deuten auf das Vorliegen einer photochemischen Umlagerung, die bathochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums auf eine *cis-trans*-Isomerisierung. Aus den UV/S-Spektren der dunkel gelösten und der bestrahlten Substanz berechneten wir nach dem von Wyman und Brode<sup>19)</sup> für Thioindigo angegebenen Näherungs-Verfahren die Spektren der reinen *cis*- und *trans*-Isomeren von **6** (Tab. 1).

Auf Grund der vorliegenden Daten wurde dem kürzerwellig absorbierenden Isomeren (358 nm) vorläufig die *cis*-Konfiguration, dem längerwellig absorbierende, bei der photochemischen Umlagerung entstehenden Isomeren (405 nm) die *trans*-Konfiguration zugeschrieben.

Die berechneten Absorptionswerte des *trans*-Isomeren stimmen weitgehend mit dem Spektrum einer öligen Substanz überein, die wir aus der ersten, orangegefärbten Fraktion der säulenchromatographischen Trennung (s. o.) isolierten. Bei der Bestrahlung einer Cyclohexan-Lösung der öligen Substanz mit sichtbarem Licht verschoben sich deren Bandenlagen und -intensitäten, bis nach etwa zwölf Stunden der Gleichgewichtszustand erreicht war, den wir auch nach der Bestrahlung von *cis-6* beobachteten. Abgesehen von kleineren Intensitätsdifferenzen stimmten die UV/S-Spektren beider Gleichgewichtsmischungen in allen Einzelheiten überein.

Eine säulenchromatographische Abtrennung und Kristallisation von *trans-6* aus dem *cis/trans*-Isomerengemisch gelang nicht, da an Kieselgel und an Aluminiumoxid auch im Dunkeln und bei tiefer Temperatur immer eine langsame Isomerisierung stattfand. Auch **7** ließ sich weder sublimativ noch chromatographisch von *trans-6* abtrennen (s. o.).

<sup>18)</sup> Vgl. H. Meier, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.

<sup>19)</sup> G. M. Wyman und W. R. Brode, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1487 (1951).

Tab. 1. Berechnete Lichtabsorptionsdaten von *cis*- und *trans*-6 in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\lambda_{\max}$  in nm)

Lösungsmittel	% <i>cis</i> <sup>a)</sup>	$\lambda_{\max}$	lg $\epsilon$	% <i>trans</i> <sup>b)</sup>	$\lambda_{\max}$	lg $\epsilon$		
Cyclohexan	99	358	3.76 <sup>e)</sup>	41.1 <sup>d)</sup>	405	3.95 <sup>c)</sup>		
		361 sh	3.75		283	3.18		
		347 sh	3.72		253	3.53		
		325 sh	3.58					
		273 sh	3.53					
Tetrachlorkohlenstoff	97.5	362	3.77	Zers. <sup>e)</sup>				
		264 sh	3.73					
Benzol	97.5	363	3.81	42.7	407	3.96		
					290	3.24		
Essigsäure	97.5	363	3.77	50	406	3.74 <sup>c)</sup>		
					266	3.55	294	3.17
							250 sh	3.50
Methanol	96	363	3.77	54	409	3.69		
		264	3.58		292	3.22		
Chloroform	97.5	367	3.79	Zers. <sup>e)</sup>	256	3.73		
		264	3.59					
Trifluoressigsäure	97	470	4.02	Zers. <sup>e)</sup>				
		305	3.76					
Schwefelsäure	76.7	477	4.03	93.1	440	3.92		
		312	3.74		325 sh	3.56		
		255	3.71		294	3.88		

<sup>a)</sup> *cis*-Anteil nach Auflösung von *cis*-6 im Dunkeln.

<sup>b)</sup> *trans*-Anteil im *cis/trans*-Gleichgewichtsgemisch nach zwölfstündiger Bestrahlung mit einer 100-W-Wolframlampe.

<sup>c)</sup> Experimentelle Oszillatorstärke  $f$ : *cis*-6 (Cyclohexan) 0.16, *trans*-6 0.13 (Cyclohexan) und 0.11 (Essigsäure).

<sup>d)</sup> Isosbestische Punkte im Gleichgewichtsgemisch: 377.5 (3.62), 255.5 (3.53) und 243 (3.43).

<sup>e)</sup> Beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht trat in CHCl<sub>3</sub>- und CCl<sub>4</sub>-Lösung vollständige, in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H-Lösung teilweise Zersetzung ein.

Aus den Absorptionsdaten der Tab. 1 lassen sich einige charakteristische Eigenschaften von *cis*- und *trans*-6 ablesen:

1. Wie Thioindigo und „Thio-Urindigo“ (2, X = S) zeigen *cis*- und *trans*-6 eine positive Solvatochromie der längstwelligsten Absorptionsmaxima.

2. Im UV-Spektrum von *cis*-6 werden wie bei *cis*-2 (X = S)<sup>2)</sup> zwei Absorptionen beobachtet, die jedoch erheblich hypsochrom verschoben und intensitätsschwächer sind. Dagegen treten bei *trans*-6 drei Absorptionsmaxima auf (*trans*-2 mit X = S eine Absorption), obwohl quantenchemische Rechnungen für den Thioindigo-Grundchromophor mit *trans-s-cis-s-cis*-Konfiguration nur einen Elektronenübergang oberhalb von 250 nm erlauben<sup>1)</sup>. Auch hier ist im Vergleich zu *trans*-2 (X = S) Hypso- und Hypochromie gegeben.

3. Abweichungen vom normalen Solvatochromieverhalten treten in den aciden Lösungsmitteln Trifluoressigsäure und Schwefelsäure auf und sind durch eine Protonierung des Chromophors zu erklären.

4. Die Lage des *cis/trans*-Gleichgewichtes ist stark Lösungsmittelabhängig. Während in unpolaren Solventien wie z. B. Cyclohexan die *cis*-Form im Gleichgewichtsgemisch überwiegt, begünstigen polare, protonische Lösungsmittel die *trans*-Form. Eine Lösung von nahezu reinem *trans*-6 erhält man in Schwefelsäure.

Die vorläufige Konstitutionszuordnung (s. o.) wird durch die IR-Spektren bestätigt (Abb. 1 und 2).

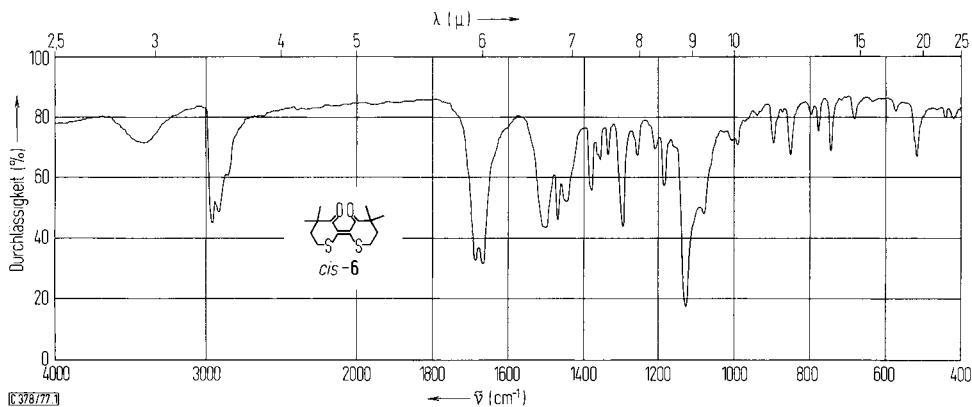


Abb. 1. IR-Spektrum von *cis*-6 (KBr)

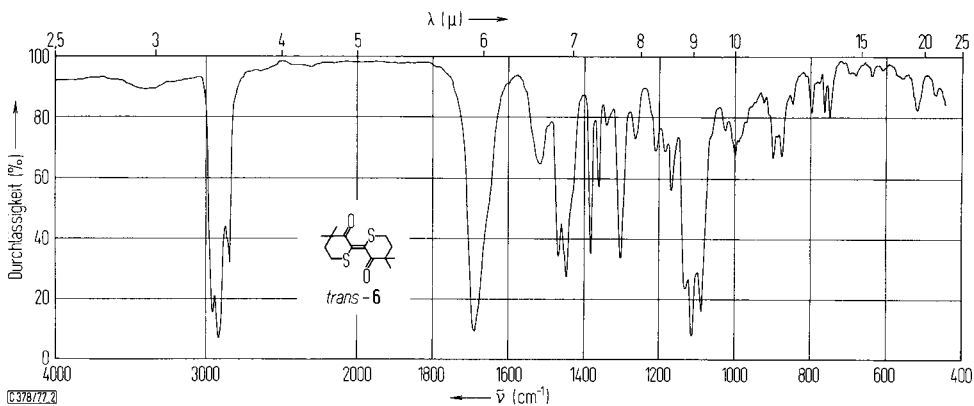


Abb. 2. IR-Spektrum von *trans*-6 (Film)

Wie die Banden bei  $1516$  und  $1130\text{ cm}^{-1}$  zeigen, ist *trans*-6 u. a. mit etwas *cis*-6 verunreinigt.

Die *cis/trans*-Isomerisierung während der Bestrahlung mit sichtbarem Licht läßt sich auch IR-spektroskopisch verfolgen. Der im UV/S-Spektrum kürzerwellig absorbierende gelbe Feststoff besitzt eindeutig die *cis*-Konfiguration, da in seinem IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei  $1686$  und  $1666\text{ cm}^{-1}$  und eine intensive C=C-Valenzschwingung



bei  $1502\text{ cm}^{-1}$  auftreten<sup>20)</sup>. Diese Schwingungen sowie die Absorption bei  $1130\text{ cm}^{-1}$  werden auch bei den anderen *cis*-konfigurierten Indigogrundchromophor-Verbindungen beobachtet<sup>2, 21)</sup>.

Das IR-Spektrum des längerwellig absorbierenden Isomeren enthält dagegen nur eine Carbonylbande bei  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Da im Doppelbindungsbereich des IR-Spektrums dieses Isomeren keine weiteren Absorptionen auftreten (abgesehen von den schwachen Banden, die der „Verunreinigung“ *cis*-**6** zuzuschreiben sind), muß es sich hier um die zentrosymmetrische *trans*-Form von **6** handeln.

Nach der Theorie von *Klessinger*<sup>22)</sup> ist es für Indigofarbstoffe besonders charakteristisch, daß die Vinylogen, die man durch Verlängerung des zentralen Leitsystems des Indigos um eine Doppelbindung (wie in **19**) erhält, geringfügig kürzerwellig als die „Mutterindigos“ absorbieren. Die Klasse der Indigofarbstoffe unterscheidet sich damit von Cyaninen, Merocyaninen und anderen Polymethin-Farbstoffen, bei denen jede Kettenverlängerung eine erhebliche Bathochromie hervorruft<sup>23)</sup>. Da bei den Vinylogen die sterische Behinderung der „Indigohälften“ wegfällt, wurden sie zu oft wertvolleren Studienobjekten als die entsprechenden Indigos<sup>18)</sup>.

*trans-trans*-**19** zeigt jedoch Abweichungen vom erwarteten Verhalten. Sein UV-Absorptionsmaximum ist gegenüber dem von *trans*-**6** nicht geringfügig kurzwellig, sondern z. B. in Cyclohexan um 15 nm langwellig verlagert (Tab. 2). Diese Abweichung vom spektroskopischen Verhalten anderer Indigo-Vinylogen<sup>2, 18, 21)</sup> ist jedoch weniger eine Folge spezifischer Eigenschaften von **19**, sie beruht vielmehr auf sterischen und elektronischen Verhältnissen im Molekül des *trans*-**6**-Indigos (s. u.).

Tab. 2. Lichtabsorptionsdaten von *trans,trans*-2,2'-(1,2-Ethandiyliden)-bis[4,4-dimethyl-3-thianon] (**19**) ( $\lambda_{\text{max}}$  in nm)

	$\lambda_{\text{max}}$	lg $\epsilon$	$\lambda_{\text{max}}$	lg $\epsilon$
Chloroform	435	4.20	243 sh	4.00
Ethanol	426	4.19	242	3.95
Cyclohexan	420	4.20	242	3.95
			216	3.80

In den wichtigen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von **19** kommt eine weitgehende Parallelität mit den entsprechenden Daten von **24**<sup>2)</sup> zum Ausdruck. **19** ist daher als typisches Indigo-Vinyloges anzusehen.

Ebenso wie *trans*-**6** und **24** liegt **19** in zentrosymmetrischer Molekülanordnung vor; sein IR-Spektrum ist unter Berücksichtigung der Molekülgröße relativ bandenarm und enthält nur eine Carbonylabsorption ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ), eine C=C-Valenzschwingungsbande ( $1491\text{ cm}^{-1}$ ) und, als stärkste IR-Absorption, eine Bande bei  $1073\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>20)</sup> Erste Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse bestätigen die *cis*-Konfiguration: *P. Süsse*, persönliche Mitteilung.

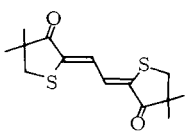
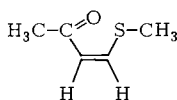
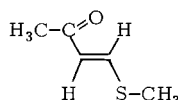
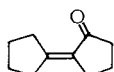
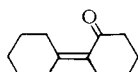
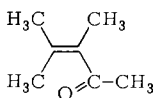
<sup>21)</sup> *L. Fitjer* und *W. Lüttke*, *Chem. Ber.* **105**, 919 (1972).

<sup>22)</sup> *M. Klessinger* und *W. Lüttke*, *Tetrahedron* **19**, Suppl. 2, 315 (1963); *M. Klessinger*, *Tetrahedron* **22**, 3355 (1966).

<sup>23)</sup> *H. A. Staab*, Einführung in die theoretische organische Chemie, S. 323ff., Verlag Chemie, Weinheim 1964.

## Diskussion

Die spektroskopischen Eigenschaften von *cis*- und *trans*-6 weisen im Vergleich zu anderen Thioindigo-Grundchromophor-Verbindungen gleicher Konfiguration einige Besonderheiten auf (s. o.). Zur Diskussion gliedern wir die Substanzen in drei Gruppen auf (Tab. 3): die *trans*-konfigurierten Substanzen (2 mit X = S, *trans*-6, *trans*-3) und das korrespondierende  $\beta$ -Alkylthio- $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **25**<sup>10)</sup> stellen die erste Gruppe dar, dann werden die entsprechenden *cis*-konfigurierten Indigoide (*cis*-2 mit X = S, *cis*-6, *cis*-3) sowie **26**<sup>10)</sup> verglichen und schließlich die vinylogenen Indigos **19** und **24** einander gegenübergestellt.

**24****25****26****27****28****29**

Der Einfluß der elektronischen Effekte, die auf der andersartigen Hybridisierung der an der Mesomerie beteiligten Atome in Ringen unterschiedlicher Ringgröße bzw. in „offenen“ Systemen beruhen, auf die IR- und UV/S-Spektren der hier betrachteten indigoiden Verbindungen ist an Hand einiger Referenzsubstanzen qualitativ abschätzbar. Wir wählten die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketone **27**<sup>24)</sup>, **28**<sup>25)</sup> und **29**<sup>26)</sup>, die jeweils in der *s-cis*-Anordnung vorliegen und deren spektroskopische Daten ebenfalls in Tab. 3 aufgenommen sind.

Wie aus den Daten hervorgeht, verhalten sich besonders **28** und **29** sehr ähnlich. Wegen der „spannungsfreien“ Anordnung des mesomeren Systems treten bei diesen Verbindungen keine wesentlichen Hybridisierungsunterschiede an den für die Mesomerie maßgebenden Atomen auf. Die geringen Unterschiede sind in Hinblick auf die vier voluminösen Substituenten an der C=C-Doppelbindung von **29** sicherlich auf eine Konjugationsabschwächung durch Verdrillung zurückzuführen (vgl. **3**)<sup>4)</sup>. Die erhöhten Carbonyl- und C=C-Doppelbindungsfrequenzen bei **27** sprechen dafür, daß im Cyclopentanring andere Hybridisierungsverhältnisse vorliegen. Abgesehen von der Intensitätszunahme (erzwungene Planarität des ungesättigten Systems im Fünfring) wird das UV-Spektrum jedoch kaum beeinflusst.

<sup>24)</sup> H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waight, J. Chem. Soc. B **1966**, 75.

<sup>25)</sup> E. Wenkert, S. K. Bhattacharya und E. M. Wilson, J. Chem. Soc. **1964**, 5617; H. O. House und R. L. Wasson, J. Am. Chem. Soc. **78**, 4394 (1956).

<sup>26)</sup> F. H. Cottee, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes und R. Shilton, J. Chem. Soc. B **1967**, 1146.

Tab. 3. IR-, UV/S- und PPP-Daten von *trans*- und *cis*-konfigurierten Thioindigogrundchromophor-Verbindungen, von *trans*- und *cis*-4-Methylthio-3-buten-2-on (**26** bzw. **25**) (IR: KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/S: Cyclohexan, nm) sowie der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen **27**–**29** (IR-Frequenzen:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/S: Ethanol, nm)

Verbindung	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon$	PPP $\lambda_{\text{max}}$	PPP $f$
<i>trans</i> - <b>2</b> (X=S)	1674			450	4.13		
<i>trans</i> - <b>6</b>	1690 <sup>a)</sup>			405 <sup>b)</sup>	3.95 <sup>b)</sup>	453	0.21
<i>trans</i> - <b>3</b> ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ )	1705	1642	1495	315	3.93		
<b>25</b>	1670 <sup>c)</sup>		1538 <sup>c)</sup>	300 <sup>b)</sup>	4.12 <sup>b)</sup>	326.2	0.21
<i>cis</i> - <b>2</b> (X=S)	1719	1692	1520	394	4.05		
<i>cis</i> - <b>6</b>	1686	1666	1502	358 <sup>b)</sup>	3.76 <sup>b)</sup>	378.3	0.21
<i>cis</i> - <b>3</b> ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ )	1698	1668	1485	318	3.94		
<b>26</b>	1685 <sup>c)</sup>		1554 <sup>c)</sup>	278 <sup>b)</sup>	4.25 <sup>b)</sup>	291.1	0.42
<b>24</b>	1690		1535	446	4.49		
<b>19</b>	1654		1491	420	4.20		
<b>27</b>	1715		1646	256	4.05		
<b>28</b>	1670		1610	254	3.83		
<b>29</b>	1690		1622	245	3.76		

<sup>a)</sup> Film. – <sup>b)</sup> Berechnet aus dem *cis/trans*-Isomerengemisch. – <sup>c)</sup> Lösung in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ .

1. Wenn man die an Hand der Verbindungen **27**, **28** und **29** geschilderten Relationen auf die *trans*-konfigurierten Verbindungen **2** (X = S), **3** und **6** überträgt, fallen einige Besonderheiten auf (Tab. 3). Wider Erwarten besitzt **2** (X = S) die niedrigste Carbonylfrequenz; auch die Lage des längstwelligen Absorptionsmaximums und dessen Extinktionskoeffizient weichen weit deutlicher von den entsprechenden Daten der Indigos **3** und **6** ab, als aus den Daten für **27**–**29** zu erwarten war. Da die planare Anordnung des zentralen  $\pi$ -Systems bei **2** (X = S) durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert ist<sup>5)</sup>, muß die starke Abweichung von den theoretischen Werten (PPP; Tab. 3)<sup>1)</sup> bei **6** auf eine Verdrillung innerhalb der Sechsringe zurückzuführen sein. Die sehr hohe Carbonylfrequenz von  $1690 \text{ cm}^{-1}$  macht deutlich, daß die Carbonylgruppen unter Erhaltung einer nur noch schwachen  $\pi$ -Wechselwirkung mit der zentralen Doppelbindung aus der Konjugationsebene herausgedreht sind, wobei jedoch die Zentrosymmetrie des Molekülgerüsts von **6** bestehen bleibt, da andernfalls eine zweite starke Carbonylabsorption und eine C=C-Doppelbindungsfrequenz im IR-Spektrum auftreten müßten<sup>4, 11)</sup>. Für eine starke Verdrillung spricht auch das UV/S-Spektrum von **6** mit der hypsochromen Verschiebung von 45 nm und der Intensitätsabnahme um  $\Delta \lg \epsilon = 0.18$  gegenüber **2** (X = S). Die Nichtplanarität des  $\pi$ -Systems von **6** hat zur Folge, daß Elektronenübergänge, für die PPP-Rechnungen<sup>1)</sup> Oszillatorstärken von  $f = 0$  ergaben und die daher im UV/S-Spektrum von **2** (X = S) auch nicht beobachtet werden, bei **6** erlaubt sind. Daher treten im UV/S-Spektrum von **6** drei Absorptionsbanden auf (Tab. 1).

Die offenen Verbindungen **3** lassen sich formal als Ringsysteme unendlicher Ringgröße beschreiben. Bedingt durch die sterische Wechselwirkung der Alkylsubstituenten an den Donator- und Akzeptorgruppen verhalten sie sich spektroskopisch wie einfache  $\beta$ -Alkyl-

thio- $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone mit nur noch geringer mesomerer Wechselwirkung zwischen der Thio-Enon-Einheit und den herausgedrehten Resten<sup>4)</sup>.

Daß die Verdrillung innerhalb des Molekülgerüsts von *trans*-6 nicht allein auf die sterische Spannung der Heterocyclen zurückzuführen ist, zeigt ein Vergleich der Vinylogen 24 und 19. Hier findet man den erwarteten Gang der IR-Frequenzen – sinkende Carbonyl- und Doppelbindungsfrequenz beim Übergang vom Fünf- zum Sechsring – und eine im Vergleich zu den entsprechenden Indigos (2, X = S; *trans*-6) erhebliche Annäherung der Lichtabsorptionsspektren. Aus den spektroskopischen Daten der „unbehinderten“ Vinylogen 19 und 24 läßt sich der Beitrag ablesen, den die mangelnde Planarität der Sechsringe und deren andersartige Hybridisierung zur kurzwelligen Lichtabsorption von 19 und damit auch von *trans*-6 leisten. Bei der zuletzt genannten Verbindung müssen darüber hinaus auch noch Abstoßungskräfte zwischen den beiden Sechsringen wirken, die bei 19 wegen der räumlichen Distanz nicht ins Gewicht fallen.

2. Die starke hypsochrome Verschiebung, die die UV/S-Maxima aller *cis*-konfigurierten Verbindungen gegenüber denen der *trans*-Isomeren auszeichnet, entspricht den aus PPP-Daten gewonnenen Erkenntnissen<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich besitzt keiner der in Tab. 3 aufgeführten *cis*-Indigos eine planare Anordnung des Mesomerieystems, da die Coulomb-Abstoßung der räumlich nahen, gleichsinnig geladenen Carbonyldipole Konformationen begünstigt, bei denen diese Wechselwirkung auf ein Minimum reduziert wird. Die relativ „starren“ Fünfringe in *cis*-2 (X = S) setzen einer Verdrillung erwartungsgemäß den größten Widerstand entgegen; die langwellige Lichtabsorption und der hohe Extinktionskoeffizient bestätigen dies. Bei *cis*-6 kommt es wegen der im Vergleich zu *cis*-2 (X = S) aufgeweiteten Bindungswinkel in den Ringen zu einer noch größeren Annäherung und Dipolabstoßung der Carbonyl-Sauerstoffatome, was sicherlich eine Verdrillung des „flexiblen“ Sechsringsystems zur Folge hat.

Drei Möglichkeiten einer Verdrillung sind zu diskutieren:

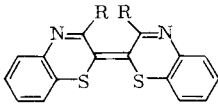
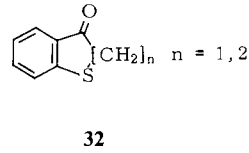
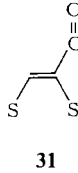
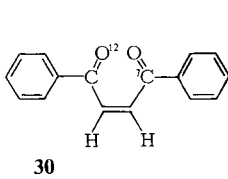
1. *cis*-6 weicht der Spannung durch eine Verdrillung um die zentrale Doppelbindung aus,
2. symmetrische Verdrillung beider Carbonylgruppen im entgegengesetzten Uhrzeigersinn,
3. asymmetrische Verdrillung: eine Carbonylgruppe bleibt koplanar zur zentralen Doppelbindung angeordnet (Enon-System), während die zweite Carbonylgruppe um einen bestimmten Winkel aus dieser Ebene gedreht wird.

Möglichkeit 1 scheidet aus, da eine Verdrillung um die zentrale Doppelbindung eine Rotverschiebung des UV-Maximums zur Folge haben müßte (*Brunings-Corwin-Effekt*<sup>27)</sup>).

Nach einer quantenchemischen Untersuchung<sup>28)</sup> (vgl. auch Lit.<sup>4)</sup>), ist bei stärkeren Verdrillungsgraden der Verlust an Mesomerieenergie bei asymmetrischer Verdrillung (Möglichkeit 3) anscheinend geringer als bei symmetrischer Verdrillung (Möglichkeit 2). Daher liegt *cis*-Dibenzoyl-ethylen (30) im Kristall so vor, daß eine der Carbonylgruppen vollständig (Torsionswinkel 97°) aus der Konjugationsebene herausgedreht ist und als mesomeres Restsystem ein Benzoyl-ethylen übrigbleibt. Darüber hinaus schloß man aus dem kurzen C<sub>7</sub>–O<sub>12</sub>-Abstand (2.67 Å) auf eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung der entgegengesetzt partialgeladenen Atome<sup>28)</sup>, wodurch die verdrillte Konformation zweifellos stabilisiert wird.

<sup>27)</sup> K. J. Brunings und A. H. Corwin, J. Am. Chem. Soc. 64, 593 (1942); E. Heilbronner und R. Gerdil, Helv. Chim. Acta 39, 1996 (1956).

<sup>28)</sup> D. Rabinovich, G. M. J. Schmidt und Z. Shaked, J. Chem. Soc. B 1970, 17.



Ein ähnlicher Effekt ist auch bei *cis*-6 denkbar; das UV/S-Spektrum scheint für den geforderten Teilchromophor **31** zu sprechen (vgl. Lit.<sup>29)</sup>).

Auf ein planares oder nur geringfügig verdrilltes System **31** deuten auch die Carbonylbande bei  $1666\text{ cm}^{-1}$  und die Doppelbindungsbande bei  $1502\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum; die zweite Carbonylabsorption bei  $1686\text{ cm}^{-1}$  ist dann einer herausgedrehten, nur noch wenig mit dem Restchromophor **31** wechselwirkenden Carbonylgruppe zuzuordnen.

*cis*-6 nimmt damit eine Mittelstellung zwischen *cis*-2 ( $X = S$ ) und *cis*-3 ( $R = \text{CH}_3$ ) ein. Von letzterem wird angenommen, daß als Restchromophor nur noch ein  $\beta$ -Alkylthio- $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Keton vorliegt (s. o.). Daß jedoch auch hier noch eine geringe Wechselwirkung der tordierten Gruppen mit dem Restchromophor besteht, beweist der Vergleich mit dem „Thio-Merocyanin“ **26**.

Aus dem spektroskopischen Verhalten der betrachteten *trans*-Indigos kann geschlossen werden, daß die typischen Indigo-Eigenschaften, wie z. B. ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption und hohe thermische Stabilität, nur bei solchen Thioindigo-Grundchromophorverbindungen voll zur Geltung kommen, bei denen das zentrale mesomere System vollkommen planar, d. h. in einem aliphatischen Fünfring angeordnet ist. Jede Ringerweiterung bis hin zu den „offenen“ Verbindungen führt zu Konformationen, bei denen infolge der aus der Mesomerieebene herausgedrehten Akzeptor- und Donatorgruppen eine optimale Konjugation des gesamten  $\pi$ -Systems nicht mehr gewährleistet ist. Bei weiterer Vergrößerung der Substituenten R in den „offenen“ Verbindungen **3** werden schließlich Konformationen erhalten, in denen alle Akzeptor- und Donatorgruppen zentrosymmetrisch (!) aus der Doppelbindungsebene herausgedreht sind<sup>4)</sup>.

Daß die Hypsochromie der längstwelligsten Absorptionsbande, die man beim Übergang vom „Fünfringindigo“ **2** ( $X = S$ ) zum „Sechsringindigo“ **6** beobachtet, vor allem durch sterische Effekte hervorgerufen wird, wird dadurch unterstrichen, daß selbst bei vier (**32**,  $n = 2$ , absorbiert deutlich kürzerwellig als **32**,  $n = 1$ )<sup>30)</sup> oder sogar fünf  $\pi$ -Zentren im Sechsring<sup>10, 11)</sup> keine vollständige Koplanarität des gesamten  $\pi$ -Elektronensystems zu erreichen ist.

Der Grund für die hohe Stabilität von *cis*-6 – in unpolaren Lösungsmitteln überwiegt bei Raumtemperatur die *cis*-Form von **6** (Tab. 1) – ist zur Zeit noch nicht bekannt. Es sind mehrere mit Schwefelresten mono- oder disubstituierte Ethylene beschrieben, deren

<sup>29)</sup> H. Hermann und W. Lüttke, unveröffentlichte Ergebnisse (vgl. Lit.<sup>4)</sup>).

<sup>30)</sup> G. Kresze und W. Amann, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 1283 (1968).

*cis*-Isomeres das thermodynamisch stabilere ist<sup>4, 31</sup>). Auch bei fast allen 1,2-Dihalogenethylenen dominiert das *cis*-Isomere im Gleichgewichtsgemisch<sup>32, 33</sup>). Besonders bemerkenswert ist die hohe Stabilität des indigoiden Bibenzothiazinyliden-Derivats **33**, welches der starken sterischen Hinderung durch eine Torsion der Doppelbindung um 6° und durch Wellung der Heterocyclen ausweicht<sup>34</sup>).

Sicherlich wird *cis*-**6** durch elektronische Faktoren stabilisiert, die entgegengerichtete Kräfte, welche die *trans*-Form begünstigen sollten (sterische Hinderung und Dipol-Dipol-Abstoßung der Carbonylgruppen), ausgleichen. Im Falle von *cis*-**6** sind drei Möglichkeiten zu diskutieren:

– *trans*-**6** wird durch eine  $S \cdots O=C$ -Abstoßung destabilisiert, was die Isomerisierung zu *cis*-**6** erleichtern sollte. Bisher wurde jedoch zumeist eine  $S \cdots O=C$ -Anziehung diskutiert<sup>35</sup>).

– *cis*-**6** wird durch eine Dipol-Dipol-Anziehung, ähnlich wie bei *cis*-Dibenzoylthylen (**30**), stabilisiert (s. o.).

– *cis*-**6** wird durch eine anziehende Wechselwirkung zwischen den n-Elektronenpaaren der beiden Schwefelatome oder zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der beiden Carbonylgruppen über die zentrale Doppelbindung energetisch begünstigt. INDO-Rechnungen an 1,2-Dihalogenethylenen ergeben die Möglichkeit einer derartigen Wechselwirkung zwischen den nichtbindenden Elektronenpaaren der Halogenatome<sup>33</sup>).

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spittler für die Aufnahme der Massenspektren und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., und der BASF AG, Ludwigshafen, für die großzügige Gewährung von Sachbeihilfen.

## Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Varian HA-100 (TMS; ppm). – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 225. – Massenspektren: Atlas CH 4. – UV/S-Spektren: Spektrophotometer Modell 14 (Cary).

*Oxidation von 4 mit Kaliumhexacyanoferrat(III)*: Zu einer Lösung von 5,0 g 4,4-Dimethyl-3-thianon (**4**) (34,7 mmol) in 70 ml Ethanol gab man bei 80°C auf einmal eine auf 80°C vorgewärmte Lösung von 35 g (106 mmol)  $K_3Fe(CN)_6$  und 4,2 g (105 mmol) Natriumhydroxid in 160 ml Wasser. Man hielt 15 min unter Rühren bei dieser Temp., ließ auf Raumtemp. abkühlen, verdünnte mit 200 ml Wasser und extrahierte mit Chloroform. Die vereinigten, über Natriumsulfat getrockneten Extrakte wurden im Rotationsverdampfer eingedampft. Beim Hinzufügen von Methanol fiel *dl/meso*-**5** als farblose kristalline Substanz aus; Rohausb. 1.63 g. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der braungelbe Rückstand an der Kieselgelsäule mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt drei Fraktionen, eine orangefarbene, eine blaßgelbe und eine gelbe.

Aus der orangefarbenen Fraktion ließ sich beim Eindampfen ein zähes Öl gewinnen, das selbst nach mehrfacher extraktiver und chromatographischer Behandlung nicht kristallisierte. Nach den spektroskopischen Daten bestand das Öl im wesentlichen aus durch *cis*-**6** und **7** verunreinigtem

<sup>31</sup>) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. West, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4756 (1962).

<sup>32</sup>) H. G. Viehe, Chem. Ber. **93**, 1697 (1960).

<sup>33</sup>) N. D. Epiotis, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3087 (1973).

<sup>34</sup>) F. Giordano, L. Mazzarella, G. Prota, C. Santacroce und D. Sica, J. Chem. Soc. C **1971**, 2610.

<sup>35</sup>) Vgl. z. B. 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. B **27**, 1948, 1954, 1959 (1971); R. Gleiter und R. Gygas, Top. Curr. Chem. **63**, 49 (1976).

*trans*-6. Rohausbeute an *trans*-4,4,4',4'-Tetramethyl[2,2'-bithianyliden]-3,3'-dion (*trans*-6) 257 mg (5%). — MS:  $m/e = 284$  ( $M^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.71$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.81 (t,  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 7.12 (t,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). — IR (Film): 1690 (CO), 1115 und 1090  $\text{cm}^{-1}$ .

Der Eindampfrückstand der blaßgelben Fraktion kristallisierte dagegen schnell durch. Der hellgelbe kristalline Festkörper wurde als 4,4,4',4'-Tetramethyl[2,2'-bithianyl]-3,3'-dion (7) identifiziert. Ausb. 53 mg (1%), Schmp. 135°C (aus Petroläther). — MS:  $m/e = 286$  ( $M^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.89$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.68 (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.9–7.7 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7.7–6.6 (m,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 5.76 (s, CH). — IR (KBr): 1705 und 1691  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 307 (2.83), 252 (2.83); Cyclohexan: 309 (2.77), 257.5 (2.78), 254 nm (2.82).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_2$  (286.5) Ber. C 58.70 H 7.74 S 22.39 Gef. C 58.90 H 7.59 S 22.19

Der Eindampfrückstand der gelben Fraktion wurde mehrfach mit Petrolether ausgekocht. Über Nacht fiel im Kühlschrank *cis*-6 in kleinen gelben Kristallen aus. Ausb. 743 mg (15%), Schmp. 120°C (aus Petroläther).

MS:  $m/e = 284$  ( $M^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.75$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.80 (t,  $\text{CH}_2\text{C}$ ), 7.08 (t,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). — IR (KBr): 1686, 1666 (CO), 1502 (C=C), 1128  $\text{cm}^{-1}$ . — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 358 (3.76), 263 (3.57); Methanol: 363 (3.77), 264 (3.58); Chloroform: 367 (3.79), 264 nm (3.59).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_2$  (284.45) Ber. C 59.12 H 7.09 S 22.54 Gef. C 59.00 H 7.10 S 22.65

Die Auftrennung von **5** in die beiden Diastereomeren war auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften möglich. So löste sich **5** in der Hitze quantitativ in Toluol auf; beim Abkühlen kristallisierte lediglich *meso*-**5** aus, *dl*-**5** blieb in Lösung. Auch mit Petrolether war eine Trennung zu erreichen: man kochte das rohe **5** mehrmals mit Petrolether aus; ungelöst zurück blieb reines *meso*-**5** (= **5a**); aus der Petrolether-Lösung ließ sich nahezu reines *dl*-**5** (= **5b**) gewinnen. *meso*-**5**: Schmp. 243°C (aus Toluol); Ausb. 997 mg (20%); *dl*-**5**: Schmp. 162°C (aus Petrolether); Ausb. 350 mg (7%).

MS (*meso* und *dl*):  $m/e = 428$  ( $M^+$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), *meso*:  $\tau = 9.00$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.90 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.77 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.65–6.9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 6.24 (s, CH). — IR (KBr), *meso*: 1112, 1100, 1049, 1016 (C–O), 778  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), *dl*:  $\tau = 8.97$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.86 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.76 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.71 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.65–6.7 (m,  $\text{CH}_2$ ), 6.46 (s, CH), 5.40 (s, CH). — IR (KBr), *dl*: 1104, 1095, 1048, 1018, 998  $\text{cm}^{-1}$  (C–O).

$\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{S}_3\text{O}_3$  (428.7) Ber. C 58.84 H 7.52 S 22.44  
Gef. (*meso*) C 58.99 H 7.39 S 22.68  
Gef. (*dl*) C 58.87 H 7.35 S 22.47

2-(Hydroxymethylen)-4,4-dimethyl-3-thianon (**16**): Man tropfte unter Eiskühlung 4.32 g (30 mmol) **4** zu einer Suspension von 3.24 g (60 mmol) Natriummethylat in 3.6 g (60 mmol) Ameisensäuremethylester und 200 ml Ether, rührte 2 h, goß auf 15 ml Eiswasser, säuerte mit verd. Salzsäure an und extrahierte mit Ether. Nach der üblichen Aufarbeitung ergab die Destillation 3.2 g (62%) **16**, Sdp. 130–132°C/21 Torr.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.74$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.04 (t,  $\text{CCH}_2$ ), 7.17 (t,  $\text{SCH}_2$ ), 1.58 (s, CH), –4.10 (s, OH). — IR (Film): 3700–2300 (OH), 1618 (CO), 1564  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — UV: (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 360 (358), 250 (3.14), 216 (3.80); Methanol: 338 (3.65), 250 (3.22), 218 nm (3.94).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_2$  (172.25) Ber. C 55.78 H 7.02 S 18.62 Gef. C 55.96 H 6.82 S 18.65

Umsetzung von **16** mit Tosylazid: 3.2 g **16** und 4.2 g Triethylamin in 30 ml Methylchlorid wurden bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren mit 3.9 g Tosylazid umgesetzt. Nach weiterem 3stündigen Rühren arbeitete man, wie bei Regitz<sup>15)</sup> beschrieben, auf. Das Rohmaterial zeigte im IR-Spektrum keine  $\nu\text{N}=\text{N}$ -Bande. Das gewünschte Diazoketon **17** war also nicht entstanden. Aus dem gelbbraunen Öl fiel bei Etherzusatz weißes kristallines 4,4-Dimethyl-2-(4-methylphenylsulfonamino)-3-thianon (**18**) aus. Ausb. 1.1 g (19%), Schmp. 135°C (aus Ligroin).

MS:  $m/e = 313 (M^+)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.93$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.88 (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.87 (dd,  $\text{CCH}_2$ ), 7.7–6.6 (m,  $\text{SCH}_2$ ), 7.60 (s,  $\text{CH}_3\text{-Ar}$ ), 4.54 (d, CH), 4.14 (d, NH), 2.9–2.1 (m, Aromat). — IR (KBr): 3240, 3215 (NH), 1702 (CO), 1165  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2\text{O}_3$  (313.4) Ber. C 53.65 H 6.11 N 4.47 S 20.46  
Gef. C 53.67 H 6.04 N 4.45 S 20.62

4,4,9,9-Tetramethyl-1,12,13-trithiadispiro[5.0.5.1]tridecan-5,8-dion (**15**): 1.4 g **4** (10 mmol) und 1.3 g  $\text{SOCl}_2$  wurden gemischt und bei Raumtemperatur stehengelassen. Unter langsamem Erwärmen setzte HCl-Entwicklung ein, wobei sich die Lösung braunschwarz verfärbte. Man ließ einen Tag stehen, nahm in 25 ml Ethanol auf und trennte so einen schmierigen Rückstand ab (Schwefel?). Das Ethanol wurde abgezogen und das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die vorn laufende, schwach gelbliche Zone wurde aufgefangen, eingedampft und unter Erwärmen in Petrolether aufgenommen. Im Kühlschrank fielen gelbe Kristalle von **15** aus. Ausb. 80.2 mg (6%), Schmp. 109 °C (aus Petrolether).

MS:  $m/e = 316 (M^+)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\tau = 8.83$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.80 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.76 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.2–7.9 (m,  $\text{CH}_2$ ), 7.25–7.0 (m,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). — IR (KBr): 1665 und 1632  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 368 (2.62), 243 nm (3.76).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_2$  (316.5) Ber. C 53.13 H 6.37 S 30.39 Gef. C 52.99 H 6.27 S 30.56

Entschwefelung von **15** mit Triphenylphosphan: 51 mg **15** in 4 ml trockenem Toluol versetzte man mit 63 mg Triphenylphosphan, hielt 20 h unter Rückfluß, dampfte das Lösungsmittel ab und arbeitete den Rückstand säulenchromatographisch auf (Kieselgel, Benzol/Cyclohexan 1:1). Neben 25 mg (5%) Ausgangsmaterial **15** wurden so 18 mg (39%) reines *cis*-**6** gewonnen, Schmp. 119–120 °C (Petrolether).

*trans,trans*-2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis[4,4-dimethyl-3-thianon] (**19**): Zu einer Lösung von 0.76 g (10 mmol) Glyoxalhydrat in 20 ml Wasser gab man 2.9 g (20 mmol) **4**. Die Suspension wurde mit Ethanol homogenisiert und mit 2.6 g (30 mmol) Piperidin versetzt. Die Lösung verfärbte sich rasch rotbraun. Nach 5 Tagen filtrierte man den Niederschlag ab und kristallisierte aus Ligroin um. Braunorange Nadeln, Schmp. 177 °C, Ausb. 931 mg (30%). Aus dem Filtrat kann das unumgesetzte **4** zu 35% zurückgewonnen werden.

MS:  $m/e = 310 (M^+)$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.76$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.85 (t,  $\text{CCH}_2\text{C}$ ), 7.04 (t,  $\text{SCH}_2\text{C}$ ), 2.67 (s, CH). — IR (KBr): 1654 (CO), 1491 (C=C), 1073  $\text{cm}^{-1}$ . — UV/S (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 426 (4.19), 242 (3.95); Chloroform: 435 (4.20); Cyclohexan: 420 (4.20), 242 (3.95), 216 nm (3.80).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_2$  (310.5) Ber. C 61.90 H 7.14 S 20.65 Gef. C 61.80 H 7.20 S 20.48

[378/77]