

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

## Thioindigo-Farbstoffe mit unterbrochener peripherer Konjugation

Rainer Hasenkamp, Udo Luhmann und Wolfgang Lüttke\*

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

Eingegangen am 13. August 1979

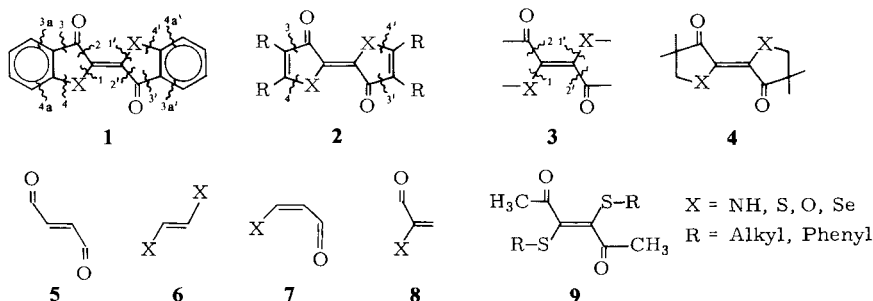
Einige neue Thioindigo-Farbstoffe mit unterbrochener peripherer Konjugation (**10**, **13**, **24**) wurden durch oxidative Dimerisierung aus den entsprechenden  $\alpha$ -Thioketonen dargestellt. Ein Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften mit den Daten verwandter Farbstoffe zeigt, daß der Indigochromophor durch eine periphere Konjugationsunterbrechung nicht abgeschwächt wird. Einige Abweichungen vom erwarteten spektroskopischen Verhalten sind auf die jeweiligen sterischen Gegebenheiten zurückzuführen.

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

#### Thioindigo Dyes with Interrupted Peripheral Conjugation

Some new thioindigo dyes with interrupted peripheral conjugation (**10**, **13**, **24**) were prepared by oxidative dimerisation of the corresponding  $\alpha$ -thioketones. A comparison of the spectroscopic properties of these compounds with the spectral data of related dyes shows that the indigo chromophore is not weakened by interrupted peripheral conjugation. Some deviations from the expected spectroscopic behaviour are due to steric peculiarities of these compounds.

Die im Vergleich zu anderen Molekülen mit ähnlicher Ausdehnung des mesomeren Systems ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption der Indigofarbstoffe **1** hat Anlaß zu zahlreichen Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei dieser Farbstoffklasse gegeben<sup>2)</sup>. Alle diese Überlegungen waren darauf gerichtet, die kleinstmögliche, für den typisch indigoiden Charakter von **1** verantwortliche Struktureinheit zu lokalisieren.



Nach der Synthese entsprechender Substanzen zeigte es sich, daß trotz erheblicher Verkleinerung des mesomeren Systems (entsprechend einem Schnitt 3a,3a', 4a,4a' in **1**) **2** noch alle wesentlichen Indigoeigenschaften aufweist<sup>3</sup>). Wie von quantenchemischen Rechnungen vorausgesagt<sup>4</sup>), erfüllt auch **3** (entspr. einem Schnitt 3,3',4,4' in **1**) noch diese Bedingung. Die Synthese einiger den Chromophor **3** enthaltender Verbindungen **4** bestätigt das theoretische Konzept<sup>5-7</sup>).

Jede weitere Verkleinerung des mesomeren Systems **3** – Schnitt 1,1' (**5**, „Friedländer-Chromophor“<sup>8</sup>), 2,2' (**6**), 1,2' (**7**, „Thio-Merocyanin“) und 1,2 (**8**, „Knott-Chromophor“<sup>9</sup>) in **1** – zerstört dagegen den Indigo-Chromophor, weswegen **3** auch als „Grundchromophor“ der Indigofarbstoffe bezeichnet wird.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Frage nach dem Einfluß einer peripheren Konjugationsunterbrechung in **1** (entspr. einem Schnitt 3,3' oder 4,4') auf den typischen Indigocharakter. PPP-Rechnungen<sup>10</sup> über den Einfluß der peripheren Konjugation auf das Lichtabsorptionsverhalten von Pyrrolindigo (**2**, X = NH, R = H) und Indigo (**1**, X = NH) zeigen, daß bei Konjugationsunterbrechung zwischen Donator bzw. Akzeptor und der peripheren Doppelbindung (entspr. einem Schnitt 3,3' bzw. 4,4' in **1** oder **2**) oder, anders formuliert, bei peripherer Konjugationserweiterung am Donator bzw. Akzeptor des Grundchromophors **3**, auf jeden Fall eine Bathochromie des längstwelligsten Absorptionsmaximums zu erwarten ist, wobei dieser Effekt beim 4,4'-Schnitt besonders stark ausfallen sollte. Die periphere Verknüpfung von Akzeptor und Donator in **3** ist also mit einer Hypsochromie verbunden, was sich qualitativ zufriedenstellend durch den Satz von der „Inversion der Auxochrome“ (*Wizinger*<sup>11</sup>) erklären läßt.

Eine periphere Konjugationsunterbrechung kann sowohl durch Bindungsbruch als auch durch Einfügen mesomerieindifferenter Methylengruppen in **1** herbeigeführt werden. Die synthetisierten „offenen“ Thioindigo-Verbindungen **9** konnten nicht zur Überprüfung der theoretischen Voraussagen beitragen, da sie nach Ausweis ihrer Spektren infolge der starken sterischen Wechselwirkung zwischen Donator- und Akzeptorgruppen (CH<sub>3</sub>, R) in nichtebenen Konformationen vorliegen<sup>12</sup>).

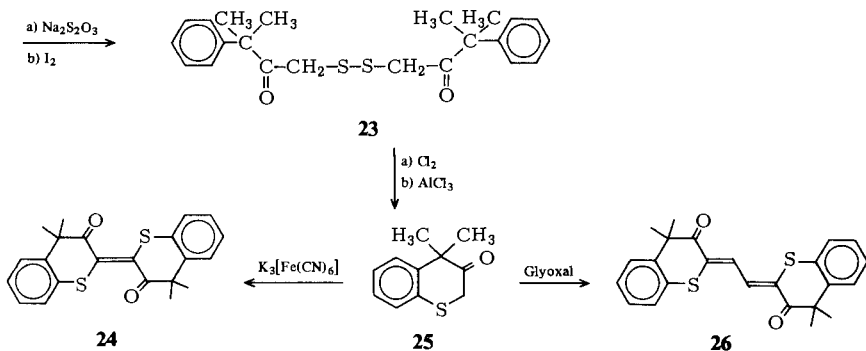
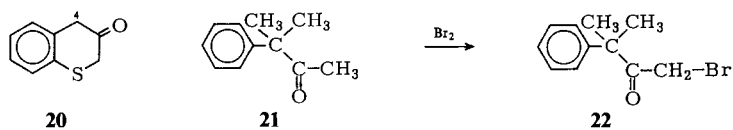
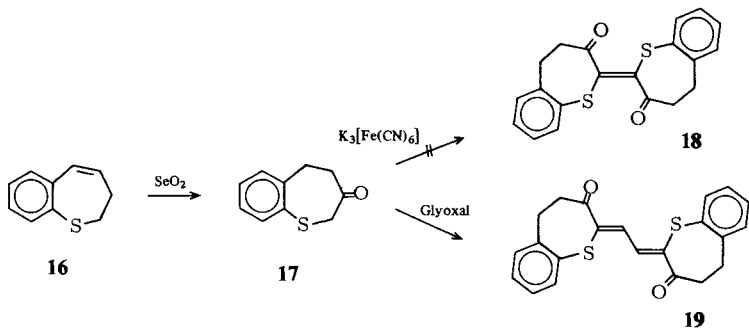
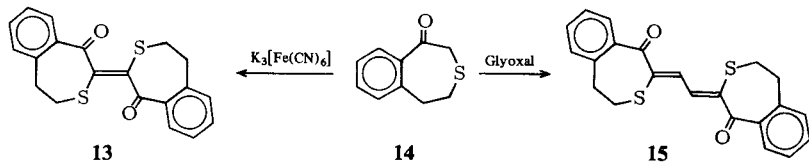
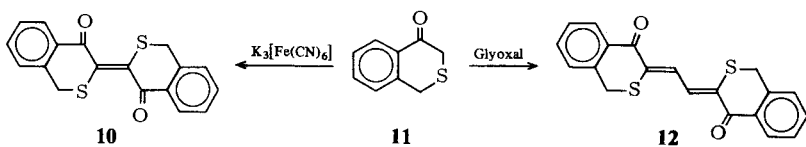
Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, einige Indigoverbindungen mit peripherer Konjugationsunterbrechung durch Einschleiben indifferenten Alkylengruppen (in **1**) zu synthetisieren und zu prüfen, wie ein derartiger Eingriff den Indigocharakter von **1** beeinflusst.

### Synthesen einiger Thioindigoide

Bei früheren Synthesen thioindigoider Farbstoffe aus ihren „Hälften“ hatte sich K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] als das Oxidationsmittel der Wahl erwiesen (vgl. Lit.<sup>13</sup>). Auf diesem Weg ließen sich auch **10** und **13**, zwei Thioindigoide mit peripherer Konjugationsunterbrechung zwischen Heteroatom und Benzolkern (Schnitt 4,4' in **1**), aus **11**<sup>13,14</sup>) bzw. **14**<sup>15</sup>) darstellen.

Dagegen scheiterten alle Versuche, **17** (dargestellt durch SeO<sub>2</sub>-Oxidation aus **16**<sup>16</sup>) und **20**<sup>17</sup>) zu den entsprechenden Thioindigoiden mit Konjugationsunterbrechung zwischen Carbonylgruppe und Benzolkern (entspr. einem Schnitt 3,3' in **1**) zu dimerisieren. Wie schon bei den Synthesen der Indigogrundchromophor-Verbindung **4**<sup>5-7</sup>) erwies es sich auch in diesem Fall als unumgänglich, das Kohlenstoffatom **4** in **20** durch

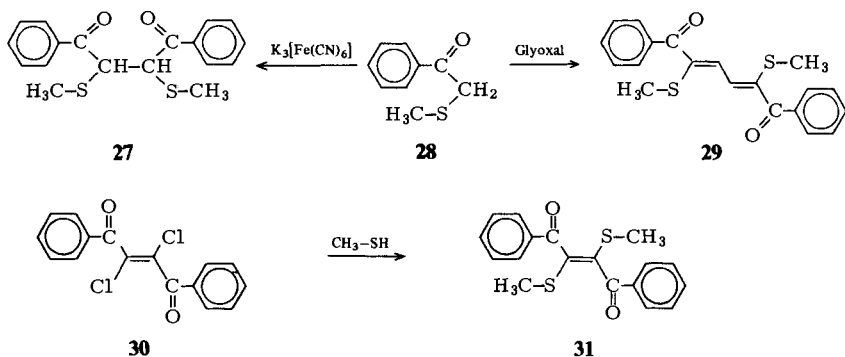
geminale Methylgruppen zu substituieren, um im alkalischen Oxidationsmedium Nebenreaktionen an dieser aktivierten Position zu unterbinden.



Zur Synthese des 4,4-disubstituierten Derivats von **20** gingen wir von 3-Methyl-3-phenyl-2-butanon (**21**)<sup>18)</sup> aus, das zu **22** bromiert und über das „Bunte-Salz“ mit Iod zum Disulfid **23** dimerisiert wurde (vgl. Lit.<sup>19)</sup>). Chlorolytische Spaltung nach *Asinger*<sup>20)</sup> und Cyclisierung des gebildeten Sulfenylchlorids mit  $\text{AlCl}_3$  ergab das gewünschte 4,4-Dimethyl-2*H*-1-benzothiopyran-3(4*H*)-on (**25**), dessen Oxidation mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  **24** lieferte.

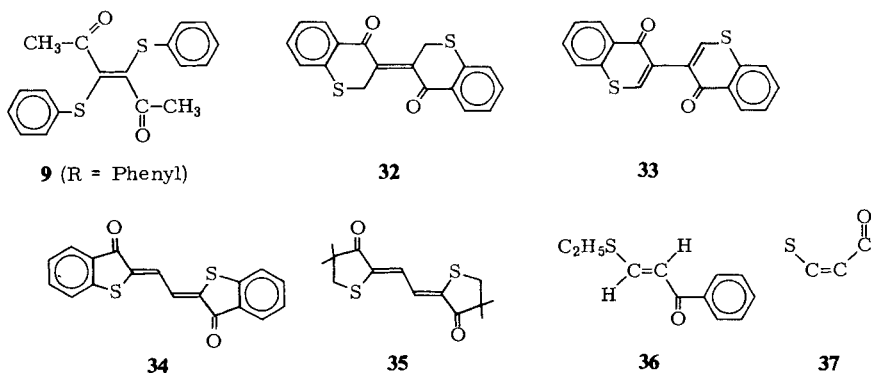
Die Umsetzung von **11**, **14**, **17** und **25** mit Glyoxal führte zu den Thioindigo-Vinylogen **12**, **15**, **19** und **26**.

Der „offene“ Thioindigo **31** ließ sich dagegen nicht durch direkte Dimerisierung aus dem Ketosulfid **28**<sup>21)</sup> darstellen, die Oxidation blieb auf der Leukostufe **27** stehen (vgl. Lit.<sup>1)</sup>). Dagegen gelang die Umsetzung mit Glyoxal und lieferte in guter Ausbeute das Vinyloge **29**. Durch nucleophilen Halogensaustausch an 2,3-Dichlor-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**30**)<sup>22)</sup> war schließlich auch **31** zugänglich (vgl. Lit.<sup>12,23)</sup>).



### IR- und UV-Spektren der dargestellten Thioindigo-Verbindungen

Die wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften der in dieser Arbeit dargestellten und einiger verwandter Thioindigoide sind mit berechneten PPP-Absorptionsdaten in der Tabelle zusammengefaßt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Substanzen in Gruppen aufgeteilt.



Die Lichtabsorptionsdaten der aufgeführten Thioindigoide mit unterbrochener peripherer oder zentraler Mesomerie entsprechen nicht in jedem Fall den Erwartungen. Besonders starke Abweichungen von den theoretischen Werten treten in der Reihe der siebengliedrigen Ringverbindungen **13**, **15** und **19** und, wie erwartet, bei den „offenen“ Verbindungen **29** und **31** sowie bei **32** auf.

Tab.: UV-, IR- und PPP-Daten einiger Abkömmlinge des Thioindigos **1**, X = S, und Thioindigo-Vinylogen **34** mit zentraler oder peripherer Unterbrechung des mesomeren Systems (UV/S: nm, CHCl<sub>3</sub>; IR: cm<sup>-1</sup>, KBr)

Substanz	Schnitt in <b>1</b>	$\lambda_{\max}$	lg $\epsilon$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	PPP <sup>a)</sup>
<b>1</b> , X = S		541	4.19	1658		521
<b>10</b>	4,4'	477	4.03	1627		556
<b>13</b>	4,4'	338	3.97	1676	1500	
				1637		
<b>31</b>	4,4'	340	3.60	1660	1510	
				1648		
<b>24</b>	3,3'	454	3.96	1658		522
<b>9</b> , R = Ph	3,3'	313	3.96	1689		
<b>32</b>	1,1'	379	3.34	1705		
<b>33</b>		528	4.41	1674	1552	480
					1541	
<b>4</b> , X = S	3,3',4,4'	458	4.07	1674		463
<b>34</b>		528	4.23	1670	1550	
					1539	
<b>12</b>	4,4'	481	4.32	1643	1520	
				1628	1502	
<b>15</b>	4,4'	419	3.78	1648	1519	
<b>29</b>	4,4'	398	4.11	1665	1528	
				1656		
<b>26</b>	3,3'	456	4.34	1677	1506	
<b>19</b>	3,3'	357	4.23	1683	1551	
<b>35</b>	3,3',4,4'	456	4.33	1690	1535	

<sup>a)</sup> Zum Rechenverfahren vgl. Lit.<sup>10,24)</sup>. Berechnet mit NH als Elektronendonator-Gruppe.

1. Die drei Thioindigoide **10**, **13** und **31** mit unterbrochener Konjugation zwischen Benzolkern und Schwefelatom (Schnitt 4,4' in **1**) zeigen nicht die von der Theorie vorausgesagte langwellige Lichtabsorption (556 nm). Ausgehend von Thioindigo **1**, X = S, erfährt das längstwellige Absorptionsmaximum mit zunehmender Ringgröße bis hin zur „offenen“ Verbindung **31** eine hypsochrome Verschiebung, die mit einer Intensitätsabschwächung verbunden ist.

**10** verhält sich trotz der relativ kurzwelligen Lichtabsorption ( $\Delta\lambda_{\max} = -64$  nm gegenüber **1**, X = S) noch indigoid. Sein IR-Spektrum ist wie das von **1**, X = S, relativ bandenarm und enthält nur eine Carbonyl- und keine  $\nu_{\text{C=C}}$ -Frequenz, woraus auf ei-

ne zentrosymmetrische Atomanordnung im Molekül zu schließen ist. Die Verschiebung der Carbonylbande nach niedrigeren Wellenzahlen ( $\Delta\nu = -31 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber **1**,  $X = S$ ) beruht auf der geringeren Ringspannung im Sechsring von **10**; eine ähnliche Differenz in der Lage ihrer Carbonylbanden zeigen auch die Indigohälften „Thioindoxyl“ ( $1706 \text{ cm}^{-1}$ ) und Isothiochromanon ( $1674 \text{ cm}^{-1}$ ).

Dagegen weichen **13** und **31** in ihren spektroskopischen Eigenschaften sehr stark von denen des Thioindigos und denen von **10** ab. **13** und **31** besitzen ähnliche Lichtabsorptionsspektren – die längstwelligen Absorptionsmaxima sind gegenüber Thioindigo um mehr als 200 nm hypsochrom verschoben –, sowie IR-Spektren, die jeweils zwei Carbonyl- und eine C=C-Bande und damit keine Ähnlichkeit mit den Spektren von **1**,  $X = S$ , und **10** zeigen. Die Molekülgerüste von **13** und **31** können danach nicht zentrosymmetrisch aufgebaut sein. **13** und **31** absorbieren nicht wesentlich längerwellig als 3-Ethylthio-1-phenyl-2-propen-1-on (**36**) ( $\lambda_{\text{max}} = 319 \text{ nm}$ )<sup>25</sup>) und als früher synthetisierte „offene“ Thioindigo-Grundchromophorverbindungen **9**, deren IR- und UV-Spektren auf einen Restchromophor **37** hindeuten<sup>12</sup>). Ein derartiges Thio-enon-System scheint auch für das spektroskopische Verhalten von **13** und **31** verantwortlich zu sein: neben den für den Restchromophor charakteristischen Banden bei  $1637$  und  $1500 \text{ cm}^{-1}$  (**13**) bzw.  $1648$  und  $1510 \text{ cm}^{-1}$  (**31**) tritt jeweils eine zweite, höherfrequente Carbonylbande auf (**13**:  $1676$ ; **31**:  $1660 \text{ cm}^{-1}$ ), die einer nur noch wenig mit dem Thio-enon **37** wechselwirkenden Carbonylgruppe zuzuordnen ist.

**2**, **24** und **9**,  $R = \text{Ph}$ <sup>12</sup>), zwei Thioindigoide mit Konjugationsunterbrechung zwischen Carbonylgruppe und Benzolkern (Schnitt 3,3' in **1**), verhalten sich entsprechend. IR- und UV-Spektrum von **24** bieten das Erscheinungsbild eines zentrosymmetrischen Moleküls der Punktgruppe  $C_i$ . Das Lichtabsorptionsverhalten von **24** verläuft parallel zu dem von **10**: auch **24** absorbiert entgegen der Erwartung etwas zu kurzwellig. **1**,  $X = S$ , und **24** besitzen im IR-Spektrum jeweils eine  $\nu\text{C}=\text{O}$ -Bande bei  $1658 \text{ cm}^{-1}$ . Auch bei den „Hälften“, Thioindoxyl und **25** ( $1709 \text{ cm}^{-1}$ ), liegt diese Frequenz im gleichen Bereich.

Die kurzwellige Lichtabsorption und das IR-Spektrum von **9** ( $R = \text{Ph}$ ) sind bereits eingehend diskutiert worden<sup>12</sup>). Im Gegensatz zu **31** sind im Kristall von **9** ( $R = \text{Ph}$ ) alle Substituenten der zentralen Doppelbindung derart aus der Ebene gedreht, daß zwar eine kurzwellige Lichtabsorption und eine hohe Carbonylfrequenz, gleichzeitig aber auch Zentrosymmetrie resultiert. (Im KBr-Spektrum fehlt die  $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bande; in Lösung ist die Zentrosymmetrie dagegen aufgehoben!)

**3**, **32**<sup>26</sup>) (mit Konjugationsbruch 1,1' in **1**) stellt bezüglich seines Ringgerüsts ein Isomeres von **10** und **24** dar. Dennoch bietet **32** nicht das Bild einer indigoiden Substanz. Abgesehen von der hohen Carbonylfrequenz ( $1705 \text{ cm}^{-1}$ ), die höher als die im Thiochroman-4-on ( $1676 \text{ cm}^{-1}$ ) liegt, verdeutlicht die sehr kurzwellige und intensitätsschwache Absorption bei  $379 \text{ nm}$  im UV-Spektrum, daß in **32** andere Mesomerieverhältnisse als in **10** und **24** zum Tragen kommen. **32** absorbiert nur unwesentlich längerwellig als *trans*-1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dion ( $\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon 2.50$ )<sup>27</sup>) und als Thiochroman-4-on ( $\lambda_{\text{max}} = 337 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon 3.50$ )<sup>28</sup>).

Durch die Einführung einer weiteren Doppelbindung in **32** gelangt man zu **33**<sup>26</sup>); in dieser Verbindung stehen die Schwefelatome wieder in direkter Konjugation zur zentralen Bindung. **33** absorbiert um  $149 \text{ nm}$  längerwellig als **32**.

4. Verlängert man das zentrale mesomere System von Indigofarbstoffen um eine Ethandiyliiden-Gruppe, so gelangt man zu ihren Vinylogen, den sogenannten „Friedländer-Indigos“, die erstmals von Friedländer<sup>29)</sup> synthetisiert wurden. Nach der Indigo-Theorie<sup>4)</sup> absorbieren die Indigo-Vinylogen geringfügig kürzerwellig als die „Mutter-Indigos“ und unterscheiden sich damit erheblich von Merocyaninen, bei denen eine derartige Kettenverlängerung eine erhebliche Bathochromie hervorruft<sup>30)</sup>. Darüber hinaus stellen sie als Modellsubstanzen oft wertvollere Studienobjekte als die entsprechenden Indigos dar, da bei ihnen die gegenseitige sterische Wechselwirkung der beiden Indigohälften wegfällt.

Wie aus den NMR-Spektren hervorgeht<sup>31)</sup>, liegen alle dargestellten Vinylogen in der *trans-trans*-Form vor. Mit Ausnahme der Vinylogen **34** und **35**, die gemäß der Theorie geringfügig kürzerwellig als ihre Stammindigos absorbieren, beobachtet man bei den übrigen dargestellten Vinylogen Bathochromie. Während die Vinylogen **12** und **26** nur etwas längerwellig als **10** bzw. **24** absorbieren, ist das längstwellige Absorptionsmaximum der Verbindungen **15** und **29** gegenüber **13** und **31** so stark bathochrom verschoben, daß man von einem merocyaninartigen Verhalten sprechen kann. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß ein Merocyanin-Restchromophor (**37**) das spektroskopische Verhalten von **13** und **31** bestimmt (s. o.). **19**, zu dem die Vergleichszahlen des entsprechenden Indigos fehlen, absorbiert von allen dargestellten Indigovinylogen am kürzestwelligsten. Möglicherweise wird der planarisierende Einfluß des aromatischen Ringes über das Schwefelatom weniger gut als über die Carbonylgruppe vermittelt.

## Diskussion

Obwohl die meisten der in der Tabelle aufgeführten Verbindungen **10**, **13**, **31**, **24**, **9** ( $R = Ph$ ), **12**, **15**, **29**, **26** und **19** in ihrer Atomanordnung dem Thioindigo-Grundchromophor **3** ( $X = S$ ) bzw. **35** entsprechen, zeigen sie doch, je nach ihrer Ringgröße, erhebliche Abweichungen vom erwarteten spektroskopischen Verhalten. Es ist daher anzunehmen, daß das Molekülgerüst aller Thioindigoide mit Ausnahme von **1**,  $X = S$ , **4**,  $X = S$ , **34** und **35**, welche laut Röntgenstrukturanalyse eine ebene Atomanordnung besitzen<sup>32,33)</sup>, sowie der entsprechenden Vinylogen verdrillt vorliegt, womit die völlige Parallelstellung aller an der Mesomerie beteiligten  $\pi$ -Zentren auszuschließen ist. Dabei kann es sich nur um Torsionen von Einfachbindungen innerhalb der Heterocyclen der beschriebenen sechs- und siebengliedrigen Ringsysteme handeln, da die Verdrillung um die zentrale Doppelbindung zu einer bathochromen Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums führen müßte<sup>34)</sup>. Schon einfache HMO-Rechnungen zeigen, daß bei zunehmender Verdrillung der formalen Einfachbindungen im Indigo-Grundchromophor **3** besonders das Energieniveau des ersten Anregungszustandes angehoben und damit die Absorptionsenergie erhöht wird<sup>12)</sup>. HMO-Rechnungen zeigen auch drei Möglichkeiten auf, wie sich das Absorptionsverhalten von **3** in Abhängigkeit vom Torsionswinkel ändern kann:

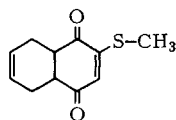
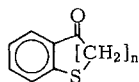
1. Der Chromophor **3** nimmt bei geringen Verdrillungsgraden eine Konformation ein, in der alle Gruppen am Akzeptor und Donator gleichermaßen unter Erhalt der Zentrosymmetrie aus der Ebene gedreht sind. Unter Beibehaltung des Indigocharakters ist in diesen Fällen nur mit einer geringfügig höheren Anregungsenergie als für den planaren Zustand zu rechnen.

2. Ein mehr oder weniger verdrehtes Merocyanin (z. B. **37**) ohne oder mit nur noch geringer Mesomeriewechselwirkung zu den herausgedrehten Gruppen ist die energetisch günstigste Konformation bei größeren Verdrehungsgraden.

3. Bei sehr hohen Verdrehungsgraden sind wieder zentrosymmetrische Konformationen begünstigt. Das langstwellige Absorptionsmaximum sollte aber stark hypsochrom verschoben sein, da nur noch eine minimale Überlappung der  $\pi$ -Orbitale stattfindet.

Fall 1 scheint im wesentlichen bei den Indigos **10** und **24** vorzuliegen, die unter Erhalt der Zentrosymmetrie gegenüber **1**,  $X = S$ , und den PPP-Werten nur geringfügig kürzerwellig absorbieren. Bei der Siebenring-Verbindung **13** sind dagegen die konformativen Spannungen so groß, daß nur eine Thio-enon-Einheit als Restchromophor verbleibt (Fall 2). Zur gleichen Gruppe sind auch die „offenen“ Verbindungen **31** und **9**,  $R = Ph$  (nur in Lösung) zu rechnen, deren starke Spannung auf der sterischen Wechselwirkung der Substituenten an Donator und Akzeptor beruht (vgl. Lit.<sup>12</sup>). **31** und **9**,  $R = Ph$ , zeigen ein ähnliches Absorptionsverhalten wie das wahrscheinlich ebenfalls nicht ebene, aber ringfixierte **38** ( $\lambda_{max} = 332 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon 3.83$ )<sup>35</sup>.

Ein ähnlicher Gang in den spektroskopischen Eigenschaften wie beim Übergang von **1**,  $X = S$ , über **10** und **24** zu **13** ist auch bei den Benzothiocyclusanonen **39** zu beobachten<sup>28</sup>. Mit wachsender Ringgröße verschiebt sich das langstwellige Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellenlängen und nähert sich der Bande der entsprechenden schwefelfreien Benzocyclanone. Dies mag auf eine Verminderung der Konjugation zwischen dem Schwefelatom und dem Benzolring bei zunehmender Ringgröße hinweisen. Daß der Hypsochromieeffekt beim Übergang von **10** nach **13** viel größer als der bei den entsprechenden Benzothiocyclusanonen (**39**,  $n = 2$  und  $3$ ) ausfällt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß in **39** Donator und Akzeptor gleichermaßen dem planarisierenden Einfluß des Benzolrings ausgesetzt sind.

**38****39**

Der Verdrehungsgrad innerhalb der Heterocyclen von **10** und **24** ist immerhin so groß, daß „Thio-Urindigo“ **4**,  $X = S$ , trotz eines stark reduzierten mesomeren Systems eine ähnlich langwellige und intensive Absorption besitzt (Tab.). Unter Berücksichtigung der durch die Verdrehung hervorgerufenen hypso- und hypochromen Effekte verhalten sich **10** und **24** aber noch durchaus indigoid (Abb.).

Neben der Torsion innerhalb der Heterocyclen der sechs- und siebengliedrigen Thioindigo-Verbindungen und der „Indigohälften“ in **9**,  $R = Ph$ , und **31** hat sicherlich auch die sterische Wechselwirkung der  $S-R$ - und Carbonylgruppen aus verschiedenen Molekülhälften einen Anteil an den spektroskopischen Effekten. Diese zweite sterische Wechselwirkungsmöglichkeit tritt zutage, wenn man die Thioindigos mit ihren Vinylogen vergleicht, bei denen eine gegenseitige Behinderung der Molekülhälften nicht mehr möglich ist. Während diese Wechselwirkung bei den Sechsringverbindungen



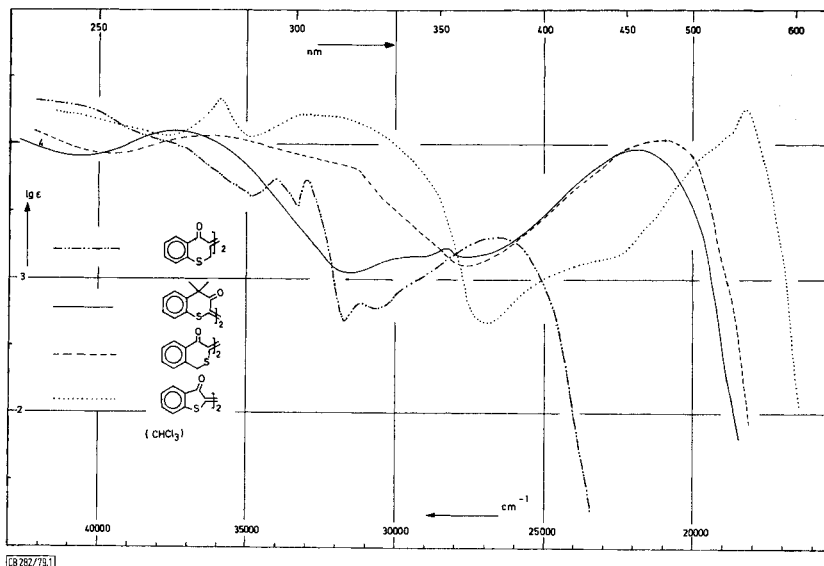
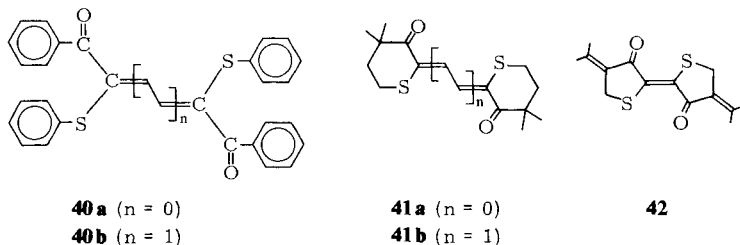


Abb.: UV/S-Spektren von Thioindigo **1**, X = S, 3,3',4,4'-Tetrahydro-[3,3'-bi-1*H*-2-benzothiopyranlyden]-4,4'-dion (**10**), 4,4,4',4'-Tetramethyl-[2,2'-bi-2*H*-1-benzothiopyranlyden]-3,3'(4*H*,4'*H*)-dion (**24**) und 3,3',4,4'-Tetrahydro-[3,3'-bi-2*H*-1-benzothiopyranlyden]-4,4'-dion (**32**) in CHCl<sub>3</sub>-Lösung

**10** und **24** nur wenig in Erscheinung tritt – ihre Vinylogen absorbieren zwar entgegen der Theorie nicht geringfügig kürzerwellig, aber die Bathochromie beträgt nur wenige nm –, ist der Effekt bei den Siebenringverbindungen **13** und **15** und bei den „offenen“ Verbindungen **31** und **29** dramatischer: im Falle einer planaren Anordnung des zentralen mesomeren Systems von **13** kommen sich Akzeptor und Donator wegen der Winkelerweiterung im Siebenring räumlich sehr nahe. Die bei Verlängerung des zentralen Leitsystems auftretende Bathochromie beträgt hier 81 bzw. 58 nm. Ähnlich große Verschiebungen findet man auch beim Tetraphenylthioindigo **40** (**40a**:  $\lambda_{\max} = 360$  nm, **40b**:  $\lambda_{\max} = 395$  nm)<sup>24</sup>) und bei **41** (**41a**:  $\lambda_{\max} = 405$  nm, **41b**: 435 nm)<sup>1</sup>).

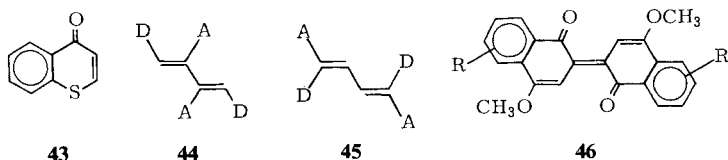


Eine weitere Ursache für diese erhebliche Bathochromie muß aber auch in dem mero-cyanartigen Charakter der betreffenden Verbindungen gesehen werden (s. o.).

Die unterschiedliche Hybridisierung der an der Mesomerie beteiligten Atome der Fünf-, Sechs- und Siebenringverbindungen sowie der „offenen“ Systeme sollte dagegen keinen so großen Einfluß auf die Spektren ausüben.

Von den beiden gegenläufigen Effekten – Hypsochromie und Abschwächung des Indigocharakters durch Torsion im Grundchromophorsystem; Bathochromie durch periphere Konjugationserweiterung im Grundchromophor – überwiegt nach den bisher vorliegenden Ergebnissen stets der zuerst genannte. Ein Versuch, das theoretische Konzept durch Synthese einer fünfgliedrigen Thioindigo-Grundchromophorverbindung mit exocyclischer Doppelbindung (**42**)<sup>36</sup> – nach PPP-Rechnungen sollten olefinische Doppelbindungen die elektronische Anregungsenergie noch stärker als Aromaten erniedrigen<sup>10</sup> – zu überprüfen, brachte ebenfalls kein eindeutiges Resultat: Abgesehen von der andersartigen „Konformation“ der *exo*-ständigen Doppelbindung gegenüber der Carbonylgruppe (*s-cis*), die nicht ohne Einfluß auf das spektroskopische Verhalten bleiben sollte, erscheint auch hier eine sterische Beeinträchtigung der Mesomerie durch Wechselwirkung je einer Methylgruppe mit der räumlich nahen Carbonylgruppe nicht ausgeschlossen. Immerhin absorbiert **42** ( $\lambda_{\max} = 506 \text{ nm}$ )<sup>36</sup> längerwellig als Thioindigo **2**,  $X = S$  und  $R = \text{CH}_3$  ( $\lambda_{\max} = 505 \text{ nm}$ )<sup>3a</sup>), „Thio-Urindigo“ **4**,  $X = S$ , sowie **10** und **24**.

Aus den Daten der betrachteten Indigoide folgt, daß die periphere Konjugationsunterbrechung zwischen Donator bzw. Akzeptor und Benzolring in **1** (Schnitt 3,3' oder 4,4') keinen negativen Einfluß auf den Indigocharakter hat, solange der zentrale Chromophor **3** planar oder in einer nur geringfügig von der Planarität abweichenden Anordnung vorliegt. Die von der Theorie vorausgesagte bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums gegenüber **1**,  $X = S$ , konnte jedoch nicht beobachtet werden, da selbst in den Heterocyclen von **10** und **24** eine geringfügige Verdrillung auftritt, die eine völlige Parallelstellung aller an der Mesomerie beteiligten  $\pi$ -Orbitale ausschließt. Dagegen ist die Möglichkeit eines „Ladungsflusses“ zwischen Donator und Akzeptor über die zentrale Doppelbindung in **1** ausschlaggebend für den typisch indigoide Charakter einer den Indigo-Grundchromophor **3** enthaltenden Verbindung. So führt die Unterbrechung der zentralen Konjugation selbst bei Aufrechterhaltung einer peripheren Donator-Akzeptor-Wechselwirkungsmöglichkeit zur Zerstörung des Indigochromophors. Daher absorbiert **32**, das eine mesomerieindifferente Methylengruppe zwischen dem Schwefelatom und der Doppelbindung besitzt, bemerkenswert kurzwellig (vgl. Abb.).



In **33**, dem Dehydro-Derivat von **32**, steht das Schwefelatom wieder in Konjugation zum zentralen Leitsystem. **33** ist formal aus zwei in 3,3'-Stellung verbundenen Benzothioindigo-Molekülen (**43**:  $\lambda_{\max} = 336 \text{ nm}$ ,  $\lg \epsilon 4.03$ )<sup>37</sup>) aufgebaut. Das UV/S-Spektrum von **33** gleicht in nahezu allen Einzelheiten dem seines Gerüstisomeren **34**; auch die IR-Spektren zeigen die gleiche Charakteristik. **33** ist daher als indigoide Farbstoff einzustufen, obwohl es Donator (D) und Akzeptor (A) in andersartiger Verknüpfung (**44**) als **34** (**45**) enthält. Daher erscheint es wenig aussichtsreich, die sehr langwel-

lige Lichtabsorption von **33** als reines Kopplungsphänomen (Kopplung zweier Trimethin-Merocyanine **43**; vgl. Lit.<sup>38)</sup>) zu erklären. Zwischen **33** und den „Diosindigos“ **46**<sup>39)</sup>, die sehr langwellig absorbieren und durchaus auch in ein kettenverlängertes indigoides System **44** einzuordnen sind, besteht somit eine ähnliche Beziehung wie zwischen Thioindigo **1**,  $X = S$ , und seinem Vinylogen **34**.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Spiteller für die Aufnahme der Massenspektren und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-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. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 225; NMR-Spektren: Varian HA-100 bzw. A-60 (TMS); UV-Spektren: Cary 14; Massenspektren: Atlas CH 4.

*4,5-Dihydro-1-benzothiepin-3(2H)-on (17)*: Zu 81 g (0.5 mol) 2,3-Dihydro-1-benzothiepin (**16**)<sup>16)</sup> wurden unter ständigem Rühren 55.5 g (0.5 mol) Selendioxid in 24 ml Wasser und 360 ml Dioxan innerhalb 3/4 h zugetropft. Anschließend erhitze man 6 h unter Rückfluß, filtrierte die noch warme Lösung vom Selen ab und wusch mit etwas Dioxan nach. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand an Aluminiumoxid (Akt.-St. III) mit Chloroform gereinigt. Fraktionierende Destillation des dickflüssigen Eluat-Rückstands ergab 34 g (38%) **17**. Sdp. 101°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1712  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.6-3.2$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 3.88 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.0–7.6 (m, 4H, Aromat).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OS}$  (178.3) Ber. C 67.38 H 5.65 S 17.98 Gef. C 67.23 H 5.66 S 17.70

*1-Brom-3-methyl-3-phenyl-2-butanon (22)*: 11.2 g (0.07 mol) **21**<sup>18)</sup> wurden in 30 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und unter Kühlung (Eiswasser) tropfenweise mit 11.1 g (0.07 mol) Brom versetzt. Nach beendeter Bromzugabe ließ man 2 h bei Raumtemp. rühren, goß auf Eiswasser, trennte die organische Schicht ab und extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Die Fraktionierung des braunen Rohmaterials lieferte 13.2 g (79%) **22**; Sdp. 92–95°C/0.03 Torr. Es gelang nicht, die Substanz analysenrein zu gewinnen. – IR (Film): 1728, 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.83 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00–7.40 (m, 5H, Aromat).

*Bis(3-methyl-2-oxo-3-phenylbutyl)disulfid (23)*: 24.1 g (0.1 mol) **22** wurden in 100 ml Ethanol gelöst, mit einer Lösung von 20.5 g (0.13 mol)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in 50 ml Wasser versetzt und unter Rühren solange unter Rückfluß gekocht, bis eine klare Lösung entstanden war. Zur Oxidation des entstandenen „Bunte-Salzes“ gab man zur siedenden Lösung portionsweise solange Iod, bis die Iodfarbe nicht mehr verschwand (Gesamtverbrauch an Iod: ca. 10 g). Man ließ abkühlen, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige Schicht mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Lösungen wurden erst mit  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung und dann dreimal mit Wasser ausgeschüttelt. Man zog das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und nahm den Rückstand in wenig Ether auf. Im Kühlschranks fielen große prismatische Kristalle aus. Schmp. 57°C (Ether/Petroether). Ausb. 10.3 g (55%). – IR (KBr): 1703  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.48 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00–7.40 (m, 10H, Aromat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$  (386.6) Ber. C 68.35 H 6.78 S 16.59 Gef. C 68.53 H 6.82 S 16.79

*4,4-Dimethyl-2H-1-benzothioopyran-3(4H)-on (25)*: 2.6 g (0.037 mol) Chlor wurden in einer Kühlfalle bei –78°C einkondensiert. Man verband die Kühlfalle mittels eines PVC-Schlauches

mit dem Reaktionsgefäß, in dem 13.2 g (0.034 mol) **23** in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt wurden. Unter Ausschluß von Licht leitete man unter  $\text{N}_2$  langsam Chlor ein, indem man die Kühlfalle vorsichtig bis auf Raumtemp. aufwärmen ließ. Nach beendetem Chloreinleiten rührte man weitere 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$ , gab dann vorsichtig 9.7 g (0.07 mol)  $\text{AlCl}_3$  dazu, entfernte das Kältebad und ließ die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. aufwärmen. Man rührte solange, bis keine  $\text{HCl}$ -Entwicklung mehr festzustellen war. Dann goß man die Mischung auf Eis, trennte die dunkelrote  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase ab und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit  $\text{CHCl}_3$ . Die organischen Phasen wurden vereinigt, einmal mit 2 N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Aus dem zurückgebliebenen, rotbraunen Öl konnten destillativ 9.6 g (73%) **25** gewonnen werden. Sdp.  $76-77^\circ\text{C}/0.04$  Torr. – IR (Film):  $1709\text{ cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{OS}$  (192.3) Ber. C 68.71 H 6.29 S 16.68 Gef. C 68.80 H 6.09 S 16.84

*3,3',4,4'-Tetrahydro-[3,3'-bi-1H-2-benzothiopyranylidene]-4,4'-dion* (**10**): Zu einer Lösung von 8.2 g (0.05 mol) 1H-2-Benzothiopyran-4(3H)-on (**11**)<sup>13,14</sup> in 100 ml Ethanol gab man unter ständigem Rühren 33.2 g (0.1 mol)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in 200 ml Wasser und 4.0 g (0.1 mol) Natriumhydroxid in 50 ml Wasser. Die entstandene Suspension wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Man versetzte das Reaktionsgemisch danach mit weiteren 300 ml Wasser, extrahierte zweimal mit Chloroform, wusch die vereinigten Chloroformauszüge mit Wasser und trocknete sie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Lösungsmittel zog man anschließend i. Vak. ab und trennte den Rückstand chromatographisch mit Benzol an Kieselgel auf. Neben etwa 6 g Ausgangssubstanz wurden 0.6 g (7.4%) **10** in hellroten feinen Kristallen vom Schmp.  $235^\circ\text{C}$  gewonnen. – IR (KBr):  $1627\text{ cm}^{-1}$  (C=O). – UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 477\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  4.03); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 474\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  4.03). – MS:  $m/e = 324$  ( $\text{M}^+$ , 90%), 291 ( $\text{M}^+ - \text{SH}$ , 23.5%), 263 (291 – CO, 9%), 118 (100%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$  (324.4) Ber. C 66.64 H 3.73 S 19.77 Gef. C 66.81 H 3.89 S 19.80

*1,1',2,2',4,4',5,5'-Octahydro-[2,2'-bi-3-benzothiepinyliden]-1,1'-dion* (**13**): Die Darstellung erfolgte analog **10** aus 8.9 g (0.05 mol) 4,5-Dihydro-3-benzothiepin-1(2H)-on (**14**) und 33.2 g  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Ausb. 0.5 g (5.7%), Schmp.  $213^\circ\text{C}$  (aus Toluol). – IR (KBr): 1676, 1637 (C=O),  $1500\text{ cm}^{-1}$  (C=C). – UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 338\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  3.97); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 336\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  3.98). – MS:  $m/e = 352$  ( $\text{M}^+$ , 60%), 91 (100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  (352.5) Ber. C 68.15 H 4.58 S 18.19 Gef. C 68.30 H 4.65 S 17.99

*4,4,4',4'-Tetramethyl-[2,2'-bi-2H-1-benzothiopyranylidene]-3,3'(4H,4'H)-dion* (**24**): Man gab unter Rühren eine Lösung von 3.8 g (20 mmol) **25** in 20 ml Ethanol zu einer auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmten Lösung von 19.7 g (60 mmol)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 2.4 g (60 mmol) NaOH in 120 ml Wasser. Man hielt weitere 10 min bei  $80-90^\circ\text{C}$  und ließ dann abkühlen. Der Chloroform-Extrakt wurde mit Wasser ausgeschüttelt, danach getrocknet und eingedampft. Das Rohmaterial wurde an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel säulenchromatographisch gereinigt. Man fing die erste, orange gefärbte Zone auf, rotierte das Benzol ab, nahm in wenig Toluol auf und fügte einige Tropfen Petrolether hinzu. Im Kühlschrank fielen über Nacht rote Kristalle von **24** aus. Ausb. 757 mg (20%), Schmp.  $186^\circ\text{C}$ . – IR (Film): 1657 (C=O), dazu 1131,  $1088\text{ cm}^{-1}$ . – UV/S (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}} = 447\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  4.02), 340 sh (3.28), 300 sh (3.42), 265 (4.17); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}} = 447\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  3.98), 350 sh (3.28), 262 (4.15); ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 454\text{ nm}$  (lg  $\epsilon$  3.96), 353 (3.21), 266 (4.20). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.66$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.10–7.50 (m, 8H, Aromat).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$  (380.5) Ber. C 69.44 H 5.30 S 16.85 Gef. C 69.39 H 5.17 S 16.95

*meso- und d,l-2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-1,4-butandion* (**27**): Die Umsetzung erfolgte entsprechend der Synthese von **10** und **13**. Ansatz: 3.32 g (0.02 mol) 2-Methylthio-1-phenyl-1-ethanon (**28**)<sup>21</sup> in 200 ml Ethanol; 14 g (0.042 mol)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 1.6 g (0.04 mol) NaOH in insgesamt 400 ml Wasser. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (39%)

*meso*-27. Schmp. 205 °C. – IR (KBr): 1667  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.98 (s, 1H, CH), 7.4–8.2 (m, 5H, Aromat).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  (330.5) Ber. C 65.42 H 5.49 S 19.41

*meso*-27: Gef. C 65.59 H 5.39 S 19.59

*d,l*-27: Gef. C 65.61 H 5.45 S 19.63

Aus der Toluol-Mutterlauge wurden 0.9 g (27%) *d,l*-27 erhalten; Schmp. 130 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1672, 1663  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4.84 (s, 1H, CH), 7.2–8.2 (m, 5H, Aromat).

*3,3'-(1,2-Ethandiyliden)bis(3,4-dihydro-1H-2-benzothiopyran-4-on)* (**12**): Eine Lösung von 3.28 g (20 mmol) **11** in 50 ml Ethanol versetzte man mit 1.0 g Eisessig und 1.0 g Piperidin, gab unter Rühren 2.0 g (10 mmol) einer 30proz. wäßrigen Glyoxallösung zu und ließ das Reaktionsgemisch 12 h stehen, wobei es sich rotbraun färbte und braune Kristalle ausschied. Man verdünnte anschließend mit etwa 200 ml Wasser und extrahierte zweimal mit Chloroform, in dem sich das ausgeschiedene Produkt löste. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die rötlichgelbe Fraktion ergab 2.2 g (63%) **12**. Schmp. 248 °C (aus Toluol). – IR (KBr): 1643, 1628 (C=O), 1520, 1502  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 481 nm (lg  $\epsilon$  4.32); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 476 nm (lg  $\epsilon$  4.31). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.00 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 8.02 (s, 1H, CH), 7.1–7.7 (m, 4H, Aromat). – MS: *m/e* = 350 ( $\text{M}^+$ , 79%), 118 (100%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (350.5) Ber. C 68.55 H 4.03 S 18.30 Gef. C 68.78 H 4.06 S 18.15

*2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis(1,2,4,5-tetrahydro-3-benzothiepin-1-on)* (**15**): 3.56 g (20 mmol) **14** und 2.0 g (10 mmol) einer 30proz. Glyoxallösung ergaben analog wie bei **12** 1.6 g (42%) **15**. Schmp. 244 °C. – IR (KBr): 1648 (C=O), 1519  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 419 nm (lg  $\epsilon$  3.78); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 419 nm (lg  $\epsilon$  3.76). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.00 bis 3.20 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 7.10–7.90 (m, 4H, Aromat), 8.53 (s, 1H, CH).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  (378.5) Ber. C 69.81 H 4.79 S 16.94 Gef. C 69.84 H 4.65 S 16.70

*2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis(2,3,4,5-tetrahydro-1-benzothiepin-3-on)* (**19**): Analog zur Darstellungsweise von **12** erhielt man aus 3.56 g (20 mmol) **17** und 2.0 g einer 30proz. wäßrigen Glyoxallösung 1.6 g (45%) **19**. Schmp. 265 °C. – IR (KBr): 1683 (C=O), 1551  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). – UV/S ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 357 nm (lg  $\epsilon$  4.23).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}_2$  (378.5) Ber. C 69.81 H 4.79 S 16.94 Gef. C 69.96 H 4.63 S 16.84

*2,2'-(1,2-Ethandiyliden)bis(4,4-dimethyl-2H-1-benzothiopyran-3(4H)-on)* (**26**): 0.96 g (5 mmol) **25** wurden zu einer Lösung von 0.2 g (2.5 mmol) Glyoxalhydrat in 20 ml Wasser gegeben. Man homogenisierte mit ca. 60 ml Ethanol, setzte 0.6 g (7 mmol) Piperidin hinzu und ließ 2 d bei Raumtemp. stehen. Der orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 645 mg (63%), Schmp. 208 °C. – IR (KBr): 1677 (C=O), 1506 (C=C), 1069  $\text{cm}^{-1}$ . – UV/S (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 444 nm (lg  $\epsilon$  4.35), 290 sh (4.13), 270 (4.21); (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm sh (lg  $\epsilon$  4.31), 452 (4.32), 286 (4.10), 264 (4.18); ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  = 456 nm (4.34), 289 sh (4.12), 269 (4.22). –  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.64 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 7.10–7.45 (m, 8H, Aromat), 7.52 (s, 2H, CH).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$  (406.6) Ber. C 70.90 H 5.45 S 15.77 Gef. C 70.99 H 5.35 S 15.65

*2,5-Bis(methylthio)-1,6-diphenyl-2,4-hexadien-1,6-dion* (**29**): Analog zur Darstellungsweise von **12** wurden aus 3.32 g (0.02 mol) **28** und 2.0 g (0.01 mol) einer 30proz. wäßrigen Glyoxallösung 1.3 g (37%) **29** erhalten. Schmp. 134 °C. – IR (KBR): 1665, 1656 (C=O), 1528  $\text{cm}^{-1}$

(C=C). – UV/S (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 398 nm (lg  $\epsilon$  4.11); (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  = 388 nm (lg  $\epsilon$  4.14). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.35–8.00 (m, 6H, CH und Aromat).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (354.5) Ber. C 67.77 H 5.12 S 18.09 Gef. C 68.06 H 5.20 S 18.24

2,3-Bis(methylthio)-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**31**): Zu 1.0 g (3.3 mmol) 2,3-Dichlor-1,4-diphenyl-2-buten-1,4-dion (**30**)<sup>22</sup>, gelöst in 50 ml DMF, gab man unter Rühren 22 ml einer 1.6 M Lösung von Methanthiol in DMF (3.5 mmol) und 0.34 g (3.5 mmol) Piperidin. Man ließ das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, versetzte danach mit 150 ml Wasser und extrahierte mit Chloroform. Der Chloroformauszug wurde mit verd. Salzsäure und dreimal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels chromatographierte man den Rückstand an Kieselgel mit Benzol. Das Eluat ergab beim Eindampfen ein gelbes zähes Öl, das langsam durchkristallisierte. Ausb. 0.4 g (37%) **31**, Schmp. 68°C. – IR (KBr): 1660, 1648 (C=O), 1510 cm<sup>-1</sup> (C=C). – UV/S (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max}$  = 340 nm (lg  $\epsilon$  3.60); (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  = 340 nm (lg  $\epsilon$  3.61). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.3–8.2 (m, 5H, Aromat). – MS: *m/e* = 328 (M<sup>+</sup>, 17%), 313 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>, 3.5%), 105 (100%).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (328.5) Ber. C 65.82 H 4.91 S 19.52 Gef. C 65.85 H 4.90 S 19.54

## Literatur

- 1) XIX. Mitteil.: *U. Luhmann* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **111**, 3246 (1978).
- 2) Literaturübersicht bei *W. Lüttke* und *M. Klessinger*, Chem. Ber. **97**, 2342 (1964).
- 3) <sup>3a)</sup> *H. Fiesselmann*, Angew. Chem. **71**, 377 (1959). – <sup>3b)</sup> *H. Bauer*, Angew. Chem. **80**, 758 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 734 (1968).
- 4) *M. Klessinger* und *W. Lüttke*, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 315 (1963); *M. Klessinger*, ebenda **22**, 3355 (1966).
- 5) *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).
- 6) *E. Wille* und *W. Lüttke*, Angew. Chem. **83**, 853 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 803 (1971).
- 7) *L. Fitjer* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **105**, 919 (1972).
- 8) *P. Friedländer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 772 (1908).
- 9) *E. B. Knott*, J. Soc. Dyers Colour. **67**, 302 (1951); J. Chem. Soc. **1951**, 1024.
- 10) *E. Wille*, Dissertation, Univ. Göttingen 1974; vgl. *E. Wille* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **106**, 3240 (1973).
- 11) *R. Wizinger*, Chimia **15**, 89 (1961).
- 12) *H. Hermann* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **104**, 492 (1971).
- 13) *J. v. Braun* und *K. Weissbach*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2416 (1929).
- 14) *P. Cagniant* und *D. Cagniant*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1959**, 1998.
- 15) *W. E. Truce* und *F. J. Lotspeich*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 848 (1956).
- 16) *V. J. Traynelis*, *W. L. Hergenrother*, *J. P. Livingston* und *J. A. Valicenti*, J. Org. Chem. **27**, 2377 (1962).
- 17) *W. C. Lumma* und *G. A. Berchtold*, J. Org. Chem. **34**, 1566 (1969).
- 18) *C. M. Suter* und *A. W. Weston*, J. Am. Chem. Soc. **64**, 533 (1942).
- 19) *D. Fore* und *R. W. Bost*, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2557 (1937).
- 20) *F. Asinger*, *M. Thiel* und *W. Schäfer*, Liebigs Ann. Chem. **637**, 146 (1960); vgl. *E. Kühle*, Synthesis **1971**, 617.
- 21) *V. Prelog*, *V. Hahn*, *H. Brauchli* und *H. C. Beyerman*, Helv. Chim. Acta **27**, 1209 (1944).
- 22) *J. D. Conant* und *R. E. Lutz*, J. Am. Chem. Soc. **47**, 881 (1925).
- 23) *L. Fitjer* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **105**, 929 (1972).
- 24) *R. Hasenkamp*, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.
- 25) *K. Bowden*, *E. A. Braude* und *E. R. H. Jones*, J. Chem. Soc. **1946**, 948.
- 26) *F. Krollpfeiffer*, *H. Schultze*, *E. Schlumbohm* und *E. Sommermeyer*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1654 (1925).
- 27) *H. Keller*, *R. Pasternak* und *H. v. Halban*, Helv. Chim. Acta **29**, 512 (1946).
- 28) *G. Kresze* und *W. Ammann*, Spectrochim. Acta, Part A **24**, 1283 (1968).
- 29) *P. Friedländer* und *F. Risse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1919 (1914).

- <sup>30)</sup> S. S. Malhotra und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1960**, 3812; P. Nayler und M. C. Whiting, ebenda **1955**, 3037.
- <sup>31)</sup> Vgl. H. Meier, Dissertation, Univ. Göttingen 1971.
- <sup>32)</sup> W. Haase-Wessel, M. Ohmasa und P. Süssse, Naturwissenschaften **64**, 435 (1977).
- <sup>33)</sup> H. Hermann, H. L. Ammon und R. E. Gibson, Tetrahedron Lett. **1969**, 2559; H. L. Ammon und H. Hermann, J. Org. Chem. **43**, 4581 (1978).
- <sup>34)</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>35)</sup> V. Georgian und L. L. Skaletzky, J. Org. Chem. **29**, 51 (1964).
- <sup>36)</sup> U. Luhmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1974.
- <sup>37)</sup> I. Degani, R. Fachi und G. Spunta, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna **26**, 1 (1968).
- <sup>38)</sup> S. Dähne und D. Leupold, Angew. Chem. **78**, 1029 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 984 (1966).
- <sup>39)</sup> B. C. Maiti, O. C. Musgrave und D. Skoyles, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 244; O. C. Musgrave und D. Skoyles, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 1128.

[282/79]