

# Bis(benzo[4,5]thieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiin, ein Valenzisomer von „Dithioxo-thioindigo“<sup>☆</sup>

Werner Schroth<sup>a</sup>, Ekkehard Hintzsche<sup>a</sup>, Horst Viola<sup>b</sup>, Ralf Winkler<sup>b</sup>, Heike Klose<sup>b</sup>, Roland Boese<sup>c</sup>, Rhett Kempe<sup>d</sup> und Joachim Sieler<sup>d</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Halle-Wittenberg<sup>a</sup>,  
Weinbergweg 16, D-06099 Halle (Saale)

Institut für Organische Chemie und Farbenchemie der Technischen Universität Dresden<sup>b</sup>,  
Mommsenstraße 13, D-01069 Dresden

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule Essen<sup>c</sup>,  
Universitätsstraße 3–5, D-45141 Essen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig<sup>d</sup>,  
Linnéstraße 3, D-04103 Leipzig

Eingegangen am 31. August 1993

**Key Words:** 1,2-Dithiines / Thioindigo / Thioketones / Disulfides, cyclic, molecular structure and reactions / Valence isomerization, electrocyclic / Thiophenes, derivatives of

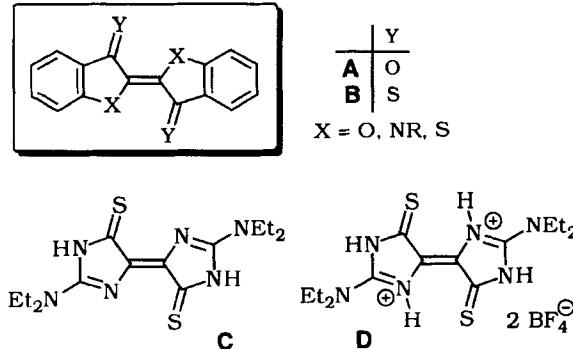
## Bis(benzo[4,5]thieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiine, a Valence Isomer of “Dithioxo-thioindigo”<sup>☆</sup>

3-Mercaptobenzo[*b*]thiophene (**1**) is transformed with assistance of bases, especially of amines, into the benzo[*b*]-thieno-annellated 1,2-dithiine **6** and not into the originally claimed “Dithioxo-thioindigo” *trans*-**3**. Primarily, the formation of **6** from **1** involves oxidation to the disulfide **4** which may also be used separately. Conceivable rationalizations are discussed. The same compound is accessible (in lower yield) by thionation of thioindigo with the aid of the Lawesson reagent. X-ray elucidation of **6** reveals a non-planar structure of the cyclic disulfide with a dihedral C–S–S–C-angle of 53°. Despite of the absence of any established chromophoric

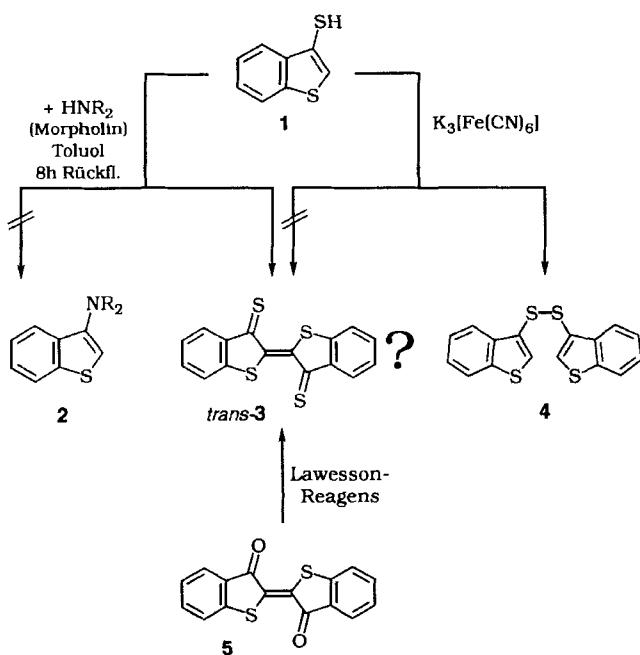
moiety, **6** is deeply red in the crystal and in solution, as it is representative for the “undisturbed” 1,2-dithiine system. Contrary to the usual behaviour of the non-annellated 1,2-dithiines, **6** displays no spontaneous sulfur extrusion under mild conditions, but only at high temperatures and in the presence of sulfur-binding agents, leading to the benzo[*b*]thieno-annellated thiophene **22**. Moreover, **6** may be reduced to the dithiol **14** (or **13**, respectively) and regenerated exclusively from this by oxidation. Further characteristic reactions of **6** are described (e.g. to the sulfoxide **18**, to the pyridazine **19**, and to the thiophosphoric ester **21**).

Im Vergleich mit den klassischen oxo-indigoiden Verbindungen **A**<sup>[1]</sup> beanspruchen die Thioxo-Analoga **B** insofern besonderes Interesse, als die Thiocarbonyl-Gruppe selbst einen chromophoren Strukturteil darstellt<sup>[2]</sup>. Verbindungen dieses Typs haben bislang nur vereinzelt Aufmerksamkeit gefunden<sup>[3]</sup>. Einen Sonderfall kennzeichnen die von Gompper et al.<sup>[4]</sup> hergestellten thioxo-indigoiden Vertreter **C** und **D**. Verschiedene Versuche, Dithioxo-indigo **B**, X = NH<sup>[5]</sup>, durch Thionierung von Indigo mittels Schwefelüberträgern zu gewinnen, sind fehlgeschlagen<sup>[6]</sup>.

Angesichts dieser Sachlage erscheint es bemerkenswert, daß „Dithioxo-thioindigo“ *trans*-**3** (≡**B**, X = S) als ein in purpurfarbenen Kristallen isoliertes Produkt angegeben wurde<sup>[7]</sup>. Die fragwürdige Verbindung erhielt man durch Umsetzung von 3-Mercaptobenzo[*b*]thiophen (**1**) mit Morphin in siedendem Toluol anstelle des erwarteten 3-Morpholinobenzo[*b*]thiophens (**2**; NR<sub>2</sub> = Morphinolino). Ein identisches Präparat konnten wir auch nach Thionierung von Thioindigo (**5** ≡ **A**, X = S) mit Lawesson-Reagens gewinnen, wenngleich in geringerer Ausbeute über verlustreiche

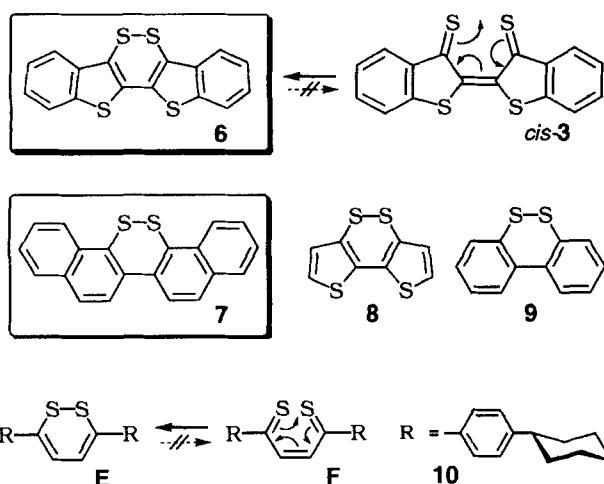


che säulenchromatographische Aufarbeitung. Bei dem Versuch, **3** durch Oxidation von **1** mit Kaliumhexacyanoferrat(III) herzustellen [analog der klassischen Synthese von Thioindigo (**5** ≡ **A**, X = S) aus 3-Hydroxybenzo[*b*]thiophen („Thioindoxyl“)]<sup>[8]</sup>, entstand Di(benzo[*b*]thien-3-yl)disulfid (**4**), das sich nachträglich in die als *trans*-**3** bezeichnete Verbindung überführen ließ (s. unten).



Bereits die in Lit.<sup>[7]</sup> nicht registrierte längstwellige Lichtabsorption bei 465 nm (versus  $\lambda_{\max} = 537$  nm<sup>[9]</sup> für Thioindigo **5**  $\equiv$  **A**, X = S) lässt Zweifel an der zugewiesenen Konstitution **3** aufkommen. Außerdem zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kein für die Thiocarbonyl-Gruppe charakteristisches Signal oberhalb  $\delta = 150$ , vgl. Lit.<sup>[2a,10]</sup>.

Aus der Röntgenstrukturanalyse folgt in der Tat, daß nicht „Dithioxo-thioindigo“ gemäß *trans*-**3**, sondern das nicht-planare cyclische Disulfid **6**, ein Valenzisomer von *cis*-**3**, vorliegt. Eine sterisch analoge Situation existiert laut Röntgenstrukturanalyse im iso- $\pi$ -elektronischen Dinaphtho[1,2-*c*:2',1'-*e*][1,2]dithiin (**7**)<sup>[11]</sup>, im strukturanalogen (benzo-freien) Dithieno[3,2-*c*:2',3'-*e*][1,2]dithiin (**8**)<sup>[12]</sup>, in dem mit diesem iso- $\pi$ -elektronischen Dibenzo[*c,e*][1,2]dithiin (**9**; „Di-*o*-phenyldisulfid“)<sup>[13]</sup> und in 3,6-Bis(4-cyclohexylphenyl)-1,2-dithiin (**10**)<sup>[14]</sup>. Soweit bislang bekannt, lassen die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine **E** (R = Alkyl, Aryl, Hetaryl) weder in Substanz noch in Lösung eine elektrocyclische Ringöffnung zu 2-Buten-1,4-dithionen **F** erkennen<sup>[15]</sup>.



In **6** (Abb. 1) weist die Disulfid-Brücke eine „normale“ Bindungslänge von 2.06 Å aus<sup>[16]</sup>; damit entfällt auch die zunächst denkbare Möglichkeit einer „no bond resonance“ zwischen cyclischer Disulfid-Struktur **6** und ringoffenem Valenzisomer *cis*-**3**<sup>[17]</sup>. Die beiden Benzo[*b*]thiophen-Ebenen liegen um 20° gegeneinander verdreht vor; der 1,2-Dithiin-Ring ist um einen C–S–S–C-Torsionswinkel von 53° verdrillt. Mithin offenbart die Molekülstruktur einen Mangel an Konjugationsstabilisierung, was angesichts eines formalen 8- $\pi$ -Elektronensystems auch nicht verwundert. Im Einklang damit stehen die Aussagen theoretischer Untersuchungen zur Geometrie von 1,2-Dithiin<sup>[18]</sup>. – In **7** wird mit einem Winkel zwischen den Naphthalin-Ebenen um ca. 38° und einem C–S–S–C-Torsionswinkel von ca. 61° ein höheres Ausmaß an Verdrillung gegenüber **6** sichtbar (Abb. 2). Einen analogen Unterschied findet man zwischen **8**<sup>[12]</sup> und **9**<sup>[13]</sup> (Auswirkung unterschiedlicher Bindungswinkel der anellierten Ringe).

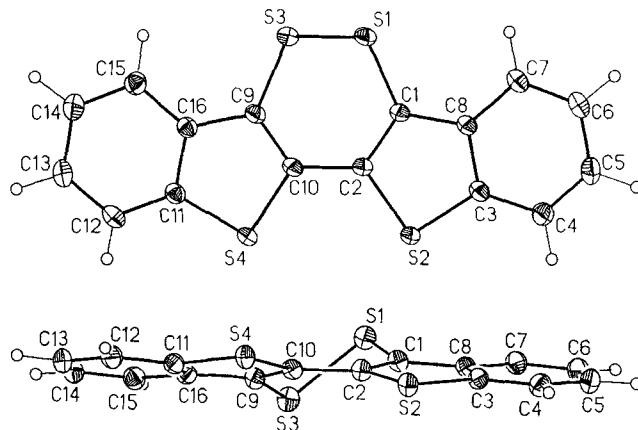


Abb. 1. Molekülstruktur von **6**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] (in Klammern Standardabweichungen): S1–S3 2.062(1), S1–C11 1.759(2), C1–C2 1.377(2), C2–C10 1.445(3), S2–C2 1.744(2), S2–C3 1.741(2); S3–S1–C1 98.7(1), S1–C1–C2 122.1(1), C1–C2–C10 124.1(2), C2–S2–C3 91.5, C1–C2–S2 112.0(1), C2–C1–C8 113.4(2), C1–C8–C3 111.2(2), S2–C3–C8 111.9(1); C1–S1–S3–C9 53.1, C1–C2–C9–C10 20.2

Die trotz Abwesenheit eines konventionellen Chromophors bestehende Farbigkeit von **6**, gleichermaßen von **E** ( $\lambda_{\max}$  um 450–500 nm)<sup>[15]</sup>, **8**<sup>[12]</sup> und **10**<sup>[14]</sup> erweckt theoretisches Interesse; sie kann als Folge eines  $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw.  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergangs interpretiert werden<sup>[18]</sup> und nachgerade als Charakteristikum des „ungestörten“ 1,2-Dithiin-Systems gelten<sup>[15a,b,19,20]</sup>. Dagegen absorbieren die areno-anellierten 1,2-Dithiine **7**<sup>[11]</sup> und **9**<sup>[13]</sup> ausschließlich im UV-Bereich, wiewohl sie mit **6** bzw. **8** iso- $\pi$ -elektronisch sind (mangelnde Äquivalenz zwischen Thieno- und Benzo-Anellanden). Die potentielle Valenzisomerie-Beziehung zwischen **6** und *cis*-**3** bzw. **E** und **F** hat eine Parallelie in den vielseitig belegten Verhältnissen bei 1,2-Dithiinen (versus 1,2-Dithionen)<sup>[18c,21a-f]</sup> und verwandten Bindungssystemen<sup>[21g-j]</sup>. Hingewiesen sei auch auf die Diskussion einer „no bond resonance“ zwischen cyclischen und ringoffenen Strukturen bei speziellen Thiocarbonyl-Verbindungen<sup>[22]</sup>.

Für ein Verständnis des von **1** zu **6** führenden Reaktionsweges sind folgende Befunde zusätzlich von Interesse: a) Das Ergebnis erzielt man ebenso bei Einsatz von Di(benzo[*b*]thien-3-yl)disulfid (**4**) unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Verwendung von **1**, dann auch unter Ausschluß

## Bis(benzo[4,5]thieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiin

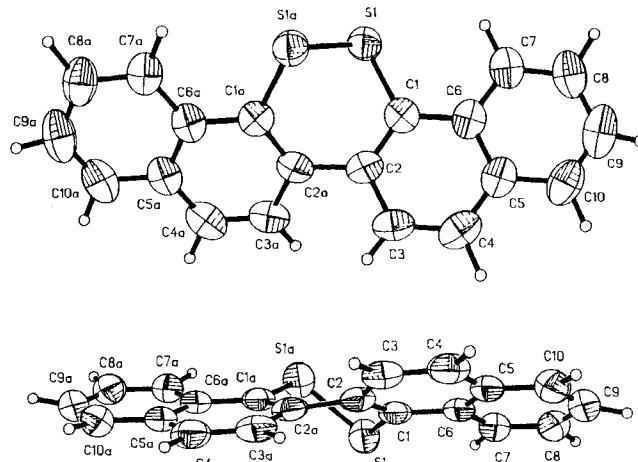
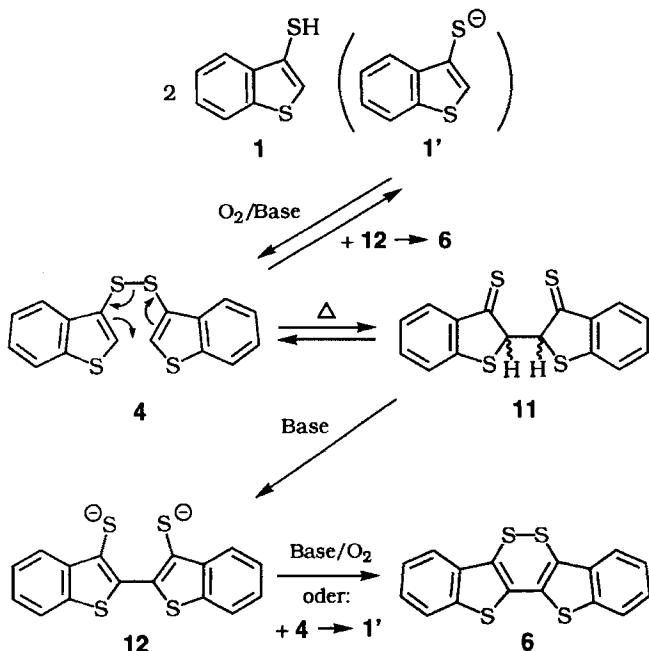


Abb. 2. Molekülstruktur von 7. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] (in Klammern Standardabweichungen): S1–S1a 2.053(2), S1–C1 1.774(4), C1–C2 1.374(6), C2–C2a 1.495(6), C3–C4 1.391(7); C1–S1–S1a 97.6(1), S1–C1–C2 118.9(3), C1–C2–C2a 123.2(3); C1–S1–S1a–C1a 60.74(20), C1–C2–C2a–C1a 37.68(54)

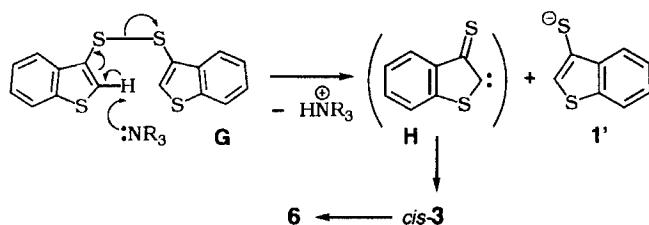
von Luftsauerstoff. b) Für die Reaktion ist *generell* die Gegenwart von Basen, einschließlich tertiären Aminen, erforderlich. c) Bei Abwesenheit von Basen bleibt 4 selbst unter starker thermischer Belastung (z.B. in siedendem Decalin) unverändert. d) Die Ausbeute an 6 bei der unter Luftabschluß in Toluol/Morpholin ablaufenden Thermolyse von 4 übersteigt nicht 50% (und kommt keinesfalls an 75% heran, wie in Lit.<sup>[7]</sup> angegeben); diese erhöht sich bei Anwesenheit von (molarem) 3,3'-Dimercapto-2,2'-bi(benzo[b]thien) (14, s. unten) auf 80%, bezogen auf eingesetztes 4 (12 h bei 50–60°C); durch Zuspritzen von Methyljodid zur Reaktionslösung kann 3-(Methylthio)benzo[b]thiophen zu ca. 50% HPLC-analytisch nachgewiesen werden. d) Di(thien-2-yl)disulfid 4 bleibt unter den oben angewandten Bedingungen (auch in Gegenwart von Basen) stabil; die O- und N-heteroanalogen Disulfide von 4 [Di(cumaron-3-yl)disulfid, Bis(1-methylindol-3-yl)disulfid und Di(1H-indol-3-yl)disulfid] reagieren nicht zu vergleichbaren Produkten.

Sicher erscheint, daß auf dem Weg von 1 zu 6 das Disulfid 4 (via Enthiolat 1') als erste Zwischenstufe fungiert. Mit den o.g. Befunden vereinbar ist, daß 4 einer Dithia-Cope-Umlagerung zum 1,4-Dithion 11 unterliegt<sup>[23]</sup>, und zwar in dem Maße, wie dieses über Enthiolatisierung zu 12 und nachfolgende Disulfid-Oxidation zu 6 irreversibel abgefangen wird. Auf Grund der auch anaerob möglichen basen-assistierten Reaktion von 4 zu 6 sollten Redox-Beziehungen unter den Zwischenstufen beteiligt sein, indem 4 unter Rückreduktion zu 1' als Oxidationsmittel gegenüber 12 unter Bildung von 6 agiert (die Halbstufenpotentiale der polarographischen Reduktion von 4 und 6 stimmen allerdings überein [Glaskohlenstoff-Elektrode; MeCN; Me<sub>4</sub>NI; 5 · 10<sup>-4</sup> mol/ml:  $E_{1/2} = -1.0$  V; irreversibel bei 4, reversibel bei 6]<sup>[24]</sup>.

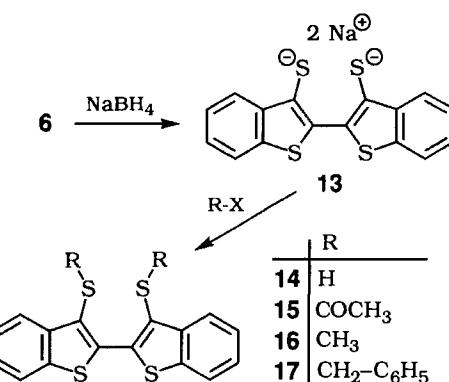
Zur Diskussion steht ferner ein Verlauf über Deprotonierung von 4 in 2-Position unter Disulfid-Heterolyse gemäß G zu Carben H und Enthiolat 1', der sich Dimerisierung von H zu *cis*-3 und Elektrocyclisierung zu 6 anschließen<sup>[25]</sup> (Afbangsversuche von H



mit Enaminen und Acetylendicarbonsäureestern erbrachten indes keine eindeutigen Aussagen).

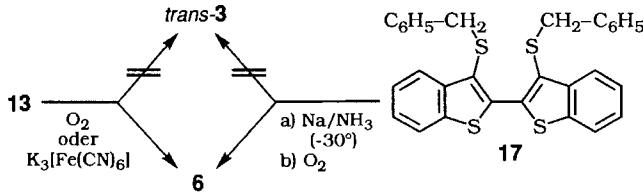


Das 1,2-Dithiin-Derivat 6 kann mit NaBH<sub>4</sub> glatt zum Dinatrium-1,4-bis-enthaliolat 13, einem Heteroanalogon von „Leukoindigo“, reduziert werden. Daraus läßt sich durch Ansäuren das oxidationslabile 1,4-Bis-enthaliol 14 freisetzen, welches nicht zum 1,4-Bis-thioketon 11 zu isomerisieren ist. Durch Umsetzung von 13 mit Acetanhydrid, Methyljodid sowie Benzylchlorid gelangt man zu den 3,3'-Bis(acetylthio)-, 3,3'-Bis(methylthio)- und 3,3'-Bis(benzylthio)-Derivaten 15, 16 bzw. 17.



Von ausschlaggebender Bedeutung ist nun der Befund, daß die Oxidation des Dinatrium-1,4-bis-enthaliolats 13 mit Luftsauerstoff wie auch mit Kaliumcyanoferrat(III) keineswegs zum „Dithioxo-thioindigo“ *cis*- bzw. *trans*-3, sondern

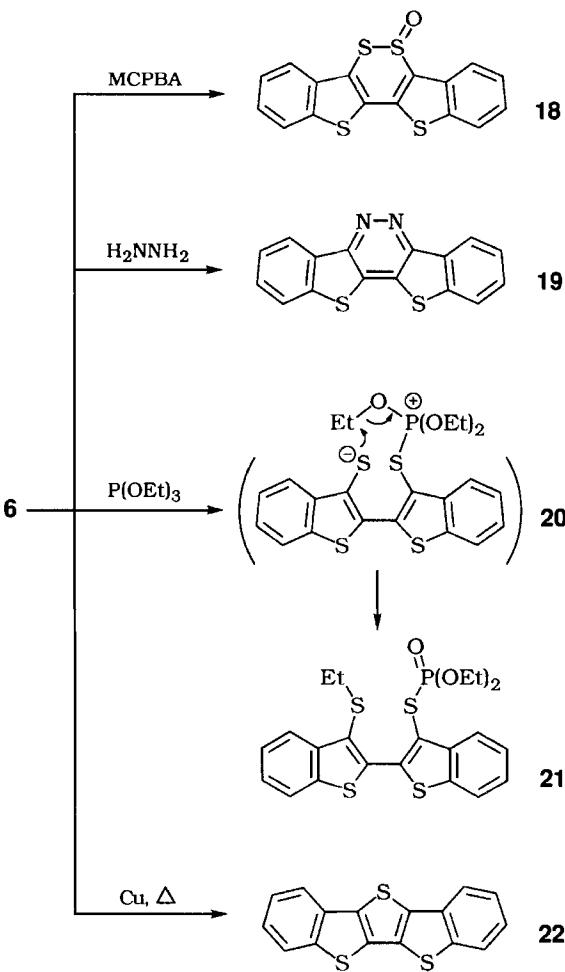
ausschließlich zurück zum 1,2-Dithiin-Derivat **6** führt. Das gleiche Resultat erbringen reduktive Spaltung der 1,4-Bis(benzylthio)-Verbindung **17** mit Natrium in flüssigem Ammoniak und nachfolgende Einwirkung von Sauerstoff in Anlehnung an unsere schon früher entwickelte 1,4-Dithiin-Synthese<sup>[15a,b]</sup>. In analoger Weise wird das aus dem 3,3'-Bis(acetylthio)-Derivat **15** bereits mit wäßrig-methanolischer Kalilauge bei 20°C freigesetzte Dinatrium-Salz **13** spontan in **6** übergeführt, ohne daß dabei ein als „Dithioxothioindigo“ *cis*- bzw. *trans*-**3** ansprechbares tieffarbiges Co-Produkt nachweisbar wäre. Ein solches ist auch nach langerer thermischer Behandlung von **6** sowie photochemisch<sup>[26]</sup> nicht nachzuweisen. In allen Fällen muß darauf geschlossen werden, daß „Dithioxothioindigo“ *cis*- bzw. *trans*-**3** gegenüber dem cyclischen Valenzisomer **6** energetisch benachteiligt ist<sup>[27,28]</sup>.



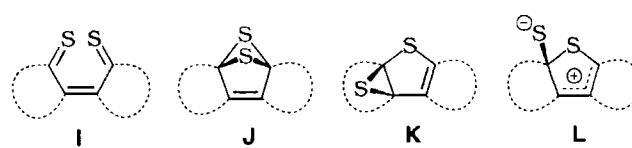
Die Favorisierung des 1,2-Dithiin-Systems gegenüber seinem elektrocyclischen Ringöffnungsprodukt geht auch aus theoretischen Berechnungen hervor<sup>[18b,c,29]</sup>; sie erscheint überdies konsistent mit der generellen Neigung aliphatisch gesättigter Thiocarbonylverbindungen zur Enthiolisierung (vgl. Ausführungen in Lit.<sup>[2a]</sup>). Man beachte zudem die bevorzugte Existenz von 1,4-Dimercapto-1,3-butadienen<sup>[15a,b,30]</sup> versus isomeren 1,4-Dithioxobutanen (vgl. auch **14** gegenüber **11**) im Vergleich mit den umgekehrten Verhältnissen bei den analogen Sauerstoff-Verbindungen.

Umsetzung von **6** mit *m*-Chlorperbenzoësäure liefert das Sulfoxid **18**, entsprechend der SO-Funktion im sechsgliedrigen Ring zeigt die Verbindung keine für das 1,2-Dithiin-System sonst charakteristische Absorption im sichtbaren Bereich. Beweiskräftig sind weiterhin das Ausbleiben einer Thiocarbonyl-Indikation im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum und ein der Unsymmetrie des Moleküls adäquates <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signalmuster. Die Reaktion von **6** mit Hydrazinhydrat ergibt das Pyridazin-Derivat **19** in mäßiger Ausbeute<sup>[31]</sup>; im Vergleich mit dem analogen Verhalten von 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiinen<sup>[5b]</sup> sind verschärfte Bedingungen, erhöhte Reaktionstemperatur und eine wesentlich verlängerte Reaktionszeit erforderlich. Bei der in Pyridin/Ethanol unter 6ständigem Rückflußerhitzen vorgenommenen Umsetzung findet zusätzlich Schwefel-Abspaltung zum benzo[b]thieno-anellierten Thiophen **22** (s.unten) statt. Während die 3,6-disubstituierten 1,2-Dithiine **E** bereits in Lösung bei Raumtemperatur und Einwirkung von Tageslicht rasch Schwefel-Extrusion unter Bildung von Thiophenen erfahren<sup>[15,19]</sup>, ist **6** weitgehend stabil: Bei dem Versuch, die Schwefel-Entbindung mit Triethylphosphit als typisch thiophilem Agens zu bewirken (in *o*-Dichlorbenzol bei 15min. Rückflußerhitzen), bildete sich der Thiophosphoräureester **21**, offenbar durch Disulfid-Spaltung zu **20** nach

bekanntem Vorbild bei ringoffenen Disulfiden<sup>[32]</sup> (dagegen reagiert Dibenzo-1,2-dithiin **9** bei 45min. Rückflußerhitzen in 78proz. Ausbeute zu Dibenzothiophen). Die Schwefel-Entbindung zum bereits auf unabhängigem Wege hergestellten Bis(benzo[b]thieno)-anellierten Thiophen **22**<sup>[33]</sup> gelingt erst bei drastisch erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit sowie relativ schnell beim Erhitzen mit Kupferpulver. Bei allen Versuchen einer Diels-Alder-Reaktion mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, Maleinsäureanhydrid und Butylvinylether blieb **6** stabil.



Die dramatisch unterschiedliche Tendenz zur Schwefel-Extrusion von anelliertem und nicht-anelliertem 1,2-Dithiin-Typ (**6** versus **E**) ist theoretisch noch ungeklärt. Wie **6** sind auch die areno-anellierten 1,2-Dithiine **7**<sup>[11]</sup> und **9**<sup>[15]</sup> sowie die ausschließlich thieno-anellierten Vertreter des Typs **8**<sup>[12,34]</sup> weitgehend resistent gegen eine Schwefel-Extrusion unter „milden“ Bedingungen. Denkbar ist, daß die mutmaßlichen Zwischenstufen, z.B. das ringoffene Valenzisomer **I**<sup>[35]</sup> (vgl. auch *cis*-**3** und **F**) sowie die aus 1,5-Electrocyclisierungen<sup>[36]</sup> hervorgehenden Stufen **J–L**, durch Anellierung energetisch oder sterisch beeinträchtigt werden.



Für finanzielle Unterstützung danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main. Unser Dank gebührt ferner dem *Beilstein-Institut* (Herrn Professor *R. Luckenbach*, Herrn Dr. *G. Penzin*) für Hilfe in Nomenklaturfragen und Herrn *A. Shihada* für die Herstellung und spektroskopische Charakterisierung von Verbindung 7.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden getrocknet, mittels Ultraschallbad entgast und mit Argon gesättigt. — Schmelzpunkte: Heiztisch-Mikroskop Boetius M, unkorrigiert. — IR (KBr): Specord 71 IR, Specord 75 IR (Firma Carl Zeiss Jena). — UV (MeCN): Beckman DK-2A. — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): Bruker WP 200, Bruker AC 80, TMS interner Standard. — MS (EI, 70 eV): AMD 402 der Firma AMD Intectra. — Gaschromatographische Untersuchungen: Glaskapillarsäulen mit verschiedenen stationären Phasen und kommerziellen Geräten (Wasserstoff als Trägergas).

### Bis(benzo[4,5]thieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiin (6)

*Variante A* (Lit.<sup>[7]</sup>, modifizierte Arbeitsvorschrift): 1.66 g (10 mmol) 3-Mercaptobenzo[b]thiophen (**1**)<sup>[37]</sup> und 0.87 g (10 mmol) Morphinol werden in 3 ml Toluol (ohne Argonschutz) 90 min unter Rückfluß erhitzt. Beim Zusammengießen der Komponenten tritt bereits Orangerot-Färbung auf, die sich nach Erhitzen dunkelrot vertieft. Nach Abkühlen fällt das Rohprodukt in feinen roten Nadeln aus. Diese werden aus Nitromethan oder Toluol umkristallisiert. Ausb. 715 mg (42%), Schmp. 215°C (Lit.<sup>[7]</sup> 213–215°C). — IR:  $\tilde{\nu}$  = 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) m, 1260 (C–S–) s, 740, 720 (aromat.) s. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 221 nm (4.591), 238 (4.440), 273 (4.703), 294 (4.302, Sch.), 302 (3.924, Sch.). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.50–7.67 (m, 4H, aromat. H), 7.87–7.88 (s breit, 6H, aromat. H), 8.41 (s breit, 1H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 125.8, 126.2, 126.8, 127.0, 127.9, 128.0, 131.7, 132.9 (8 C, aromat.), 134.1 (C-4, -5 am 1,2-Dithiin-Ring), 136.9 (C-S). — MS,  $m/z$  (%): 316 (94) [ $\text{M}^+$ ], 284 (100) [ $\text{M}^+ - \text{S}$ ], 271 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CSH}$ ], 252 (11) [ $\text{M}^+ - 2 \text{S}$ ], 239 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ].

*Variante B: Reaktion von Di(benzo[b]thien-3-yl)disulfid (4) mit Basen:* 600 mg (1.8 mmol) **4**<sup>[38]</sup> werden mit 150 mg (1.8 mmol) wasserfreiem Morphinol in 2 ml Toluol analog vorstehenden Angaben umgesetzt. Ausb. 272 mg (46%). — Die Reaktion kann auch in Gegenwart anderer N-Basen, z.B. Piperidin, Triethylamin, Dicyclohexylethylamin oder Pyridin, vorgenommen werden; bei Abwesenheit dieser Basen wird auch nach 15 h (auch in siedendem Xylol oder Decalin) keine Reaktion beobachtet.

*Variante C: Umsetzung von 4 mit 3,3'-Dimercapto-2,2'-bi(benzo[b]thien) (14); Abfangreaktion des intermediär gebildeten Thiolats 1' als 3-(Methylthio)benzo[b]thiophen:* 330 mg (1.0 mmol) **4**<sup>[38]</sup> und 330 mg (1 mmol) **14** (Synthese s. nachstehend) werden unter Argon in 4 ml Toluol gelöst. Danach spritzt man 0.174 mg (2 mmol) Morphinol über ein Septum zu. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 50–60°C gehalten, wobei tiefe Rotfärbung eintritt. Anschließend spritzt man 720 mg (5 mmol) Methyliodid zu und röhrt die Mischung weitere 2 h. Man läßt abkühlen, saugt das ausgefallene rohe Produkt ab und kristallisiert es um. Ausb. 264 mg **6** (80%). In der Mutterlauge läßt sich mittels GC-Trennung (Methode des internen Standards) 3-(Methylthio)benzo[b]thiophen durch Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>[39]</sup> mit ca. 50% Ausbeute nachweisen.

*Variante D: Thionierung von Thioindigo (5) mittels Lawesson-Reagens:* 2.96 g (10 mmol) **5** werden mit 4.8 g (12 mmol) Lawesson-

Reagens gut durchmischt und 5 min auf dem Metallbad bei 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch zweimal mit je 100 ml Toluol ausgekocht. Durch Chromatographie über eine 50 cm lange Säule [Kieselgel 60, *n*-Heptan/Chloroform (1:1)] erfolgt zunächst eine Grobreinigung. Die erste Fraktion enthält **6** und Schwefel. Diese Fraktion wird noch dreimal über eine 50 cm lange Säule [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -neutral, *n*-Heptan/Chloroform (10:1)] gereinigt. Nach Einengen und Umkristallisation aus Toluol erhält man reines **6**. Ausb. 400 mg (12%), Schmp. 214–217°C.

*Röntgenstrukturanalyse von 6*<sup>[40]</sup>:  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_4$ ;  $M_r$  = 328.480  $\text{gm}^{-1}$ ;  $a$  = 3.933(1),  $b$  = 12.978(3),  $c$  = 13.409 Å;  $V$  = 670.5(3)  $\text{\AA}^3$ ;  $Z$  = 2;  $\rho$  = 1.627  $\text{gcm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2, Int. Tab.); Diffraktometer: Nicolet R3m/V-Vierkreisdiffraktometer;  $\text{Mo-}K_{\alpha}$  ( $\lambda$  = 0.71069 Å); Graphitmonochromator;  $2\Theta$ -Gebiet: 3–60°; 3971 unabhängige Reflexe, davon beobachtet [ $(F_o \geq 4\sigma(F))$ ] 3372; Verfeinerung: C,S anisotrop, H isotrop;  $R$  = 0.0396,  $R_w$  = 0.0416. Programme: SHELXTL, MicroVAXII; Atomanordnung: Abb. 1.

*Dinaphtho[1,2-c:2',1'-e][1,2]dithiin (7):* Herstellung nach Lit.<sup>[11]</sup>. Dort keine spektroskopischen Angaben. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 221 nm (4.591), 238 (4.440), 273 (4.703), 294 (4.302, Sch.), 302 (3.924, Sch.). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.50–7.67 (m, 4H, aromat. H), 7.87–7.88 (s breit, 6H, aromat. H), 8.41 (s breit, 1H, aromat. H). —  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 125.8, 126.2, 126.8, 127.0, 127.9, 128.0, 131.7, 132.9 (8 C, aromat.), 134.1 (C-4, -5 am 1,2-Dithiin-Ring), 136.9 (C-S). — MS,  $m/z$  (%): 316 (94) [ $\text{M}^+$ ], 284 (100) [ $\text{M}^+ - \text{S}$ ], 271 (13) [ $\text{M}^+ - \text{CSH}$ ], 252 (11) [ $\text{M}^+ - 2 \text{S}$ ], 239 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_5$ ].

*Röntgenstrukturanalyse von 7*<sup>[40]</sup>:  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{S}_2$ ;  $M_r$  = 316.435  $\text{gm}^{-1}$ ;  $a$  = 15.459(2),  $b$  = 13.202(2),  $c$  = 7.451(1) Å;  $V$  = 1520.9  $\text{\AA}^3$ ;  $Z$  = 4;  $\rho$  = 1.360  $\text{gcm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60, Int. Tab.); Diffraktometer: Stoe-STADI4-Vierkreisdiffraktometer;  $\text{Mo-}K_{\alpha}$  ( $\lambda$  = 0.71069 Å); Graphitmonochromator;  $2\Theta$ -Gebiet: 3–52°; 1239 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0157$ ), davon beobachtet [ $(F_o > 4\sigma(F))$ ] 931; Verfeinerung: C,S anisotrop, H isotrop;  $R$  =  $R_w$  = 0.0497. Programme: SHELXS-86, SHELX-76; Atomanordnung: Abb. 2.

*3,3'-Dimercapto-2,2'-bi(benzo[b]thien) (14):* Eine Lösung von 328 mg (1.0 mmol) 1,2-Dithiin **6** in 10 ml Benzol wird mit einem Gemisch aus 10 ml Ethanol und 1 ml Wasser versetzt. Man fügt 380 mg (10 mmol)  $\text{NaBH}_4$  hinzu, wobei sich die Farbe schnell von tiefrot nach gelb ändert. Es wird 1 weitere h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Man fügt weitere 20 ml Benzol hinzu, trennt die gelbe organische Schicht ab und trocknet diese grob durch Schütteln mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das Lösungsmittel wird danach sofort i. Vak. entfernt (bei längerem Stehenlassen färbt sich die organische Lösung an der Luft durch Oxidation zur Ausgangsverbindung wieder rot). Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus  $\text{EtOH/C}_6\text{H}_6$  (1:1) als gelbe Quader erhalten. Ausb. 245 mg (74%), Schmp. 164–165°C. — IR:  $\tilde{\nu}$  = 2540  $\text{cm}^{-1}$  (SH) m, 1688 (C=C) m, 730 (aromat.) s. — UV:  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 226 nm (4.520), 245 (4.378, Sch.), 312 (4.173). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 3.61 (s, 2H, SH), 7.24–7.88 (m, 8H, aromat. H). — MS,  $m/z$  (%): 330 (70) [ $\text{M}^+$ ], 297 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SH}$ ], 264 (90) [ $\text{M}^+ - 2 \text{SH}$ ]. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_4$  (330.6): ber. C 58.15, H 3.05, S 38.80; gef. C 57.85, H 3.32, S 38.41.

*Acylierung, Methylierung und Benzylierung des Dinatriumsalzes 13 zu 15, 16 und 17; allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu 330 mg (1.0 mmol) **14** werden bei 0°C 20 ml 1 N  $\text{NaOH}$  gegeben. Dabei geht das Dimercapton **14** als Dinatriumsalz **13** sehr schnell in Lösung. Dann werden 2.2 mmol Acetanhydrid, Methyliodid oder Benzylchlorid eingespritzt, wobei sofortige Trübung einsetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Produkt als blaßgelber Niederschlag aus. Man röhrt noch 30 min bei Raumtemp. nach, saugt ab und kristallisiert aus  $\text{EtOH/C}_6\text{H}_6$  (2:1) um.

**3,3'-Bis(acetylthio)-2,2'-bi(benzothien) (15):** Ausb. 302 mg (73%), Schmp. 205–207°C; farblose Blättchen. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) m, 1700 ( $\text{C=O}$ ) s, 760, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 223 nm (4.574), 249 (4.178, Sch.), 306 (4.231). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.36 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 7.42–7.49 (m, 4H, aromat. H), 7.75–7.87 (m, 4H, aromat. H) (m im Verhältnis 1:1; ABCD-Spektrum). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 29.7 ( $\text{CH}_3$ ), 120.8, 122.6, 123.5, 125.6, 125.8, 134.1, 137.2, 138.4, (aromat. C), 193.8 ( $\text{C=O}$ ). – MS,  $m/z$  (%): 414 (29) [ $\text{M}^+$ ], 372 (38) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CO}$ ], 328 (54) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{CO}$ ], 296 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{CO} - \text{S}$ ]. –  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_4$  (414.6): ber. C 57.93, H 3.40, S 30.95; gef. C 57.55, H 3.91, S 30.56.

**3,3'-Bis(methylthio)-2,2'-bi(benzothien) (16):** Ausb. 183 mg (51%), Schmp. 110–112°C (farblose Blättchen). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2950  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ) m, 760, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 232 nm (4.423), 306 (4.170). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 2.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{S}$ ), 7.26–8.15 (m, 8H, aromat. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 13.3 ( $\text{CH}_3\text{S}$ ), 121.1, 122.9, 123.5, 125.5, 125.9, 134.2, 137.2, 138.8 (aromat. C). – MS,  $m/z$  (%): 358 (23) [ $\text{M}^+$ ], 343 (39) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 328 (11) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$ ], 310 (10) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{SH}$ ], 296 (100) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3\text{S}$ ]. –  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{S}_4$  (358.5): ber. C 60.30, H 3.94, S 35.77; gef. C 59.91, H 3.98, S 35.39.

**3,3'-Bis(benzylthio)-2,2'-bi(benzothien) (17):** Ausb. 403 mg (79%), Schmp. 185–187°C (kurze hellgelbe Nadeln). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 2900  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$ ) w, 770, 750, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 226 nm (4.684, Sch.), 313 (4.238). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 3.88 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ), 7.00–7.99 (m, 18H, aromat. H). – MS,  $m/z$  (%): 510 (18) [ $\text{M}^+$ ], 419 [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$ ], 386 (10) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{SH}$ ], 354 (11) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{SH} - \text{S}$ ], 328 (92) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_7\text{H}_7$ ], 296 (62) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_7\text{H}_7 - \text{S}$ ], 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]. –  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{S}_4$  (510.7): ber. C 70.55, H 4.34, S 25.11; gef. C 70.08, H 4.44, S 25.40.

**Reduktive Entbenzylierung von 17 zu 6:** In 30 ml Ammoniak in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden bei  $-70^\circ\text{C}$  510 mg (1.0 mmol) 17 eingerührt. Dazu gibt man unter Röhren portionsweise 115 mg (5.0 mmol) Natrium, bis die blaue Farbe beständig bleibt, und anschließend  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bis zum Farbumschlag nach Gelb. Man dampft das Ammoniak ab, nimmt den Rückstand bei Raumtemp. in 20 ml 2 n NaOH auf, saugt von Verunreinigungen ab und reinigt die Lösung nochmals durch zweimalige Extraktion mit je 10 ml Ether. Die gelbe alkalisch-wässrige Phase wird mit 10proz.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung tropfenweise versetzt oder mit Luftsauerstoff (3stdg. Einleiten) behandelt. Das über Nacht als rotes Pulver ausgeschiedene und anschließend abgesaugte Dithiin-Derivat 6 wird aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 164 mg (50%), Schmp. 214–215°C.

**Bis(benzothieno)[3,2-c:2',3'-e][1,2]dithiin-5-oxid (18):** Zu 332 mg (1.0 mmol) 6 in 15 ml Dichlormethan tropft man während 20 min bei  $0^\circ\text{C}$  300 mg (ca. 1 mmol) MCPBA in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wobei sich die Farbe von Tiefrot nach Gelb ändert. Man arbeitet säulenchromatographisch auf (Kieselgel 60/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und fängt die zweite, intensiv gelbe Zone ( $R_f$  = 0.48) ab. Durch Umkristallisieren aus Ethanol erhält man das Produkt in Form tiefgelber Balken. Ausb. 196 mg (57%), Schmp. 237–239°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1080  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{S=O}$ ) s, 760, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 235 nm (3.740), 340 (3.603), 382 (3.482). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.41–8.28 (m, 8H, aromat. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 121.7, 122.6, 122.9, 123.1, 125.6, 126.2, 126.6, 127.1, 128.3, 135.4, 136.3, 137.2, 137.5, 138.3 (aromat. C, C-2 und C-3 bzw. C-8 und C-9 fallen zusammen). – MS,  $m/z$  (%): 344 (6) [ $\text{M}^+$ ], 328 (50) [ $\text{M}^+ - \text{O}$ ], 296 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 264 (7) [ $\text{M}^+ - 2 \text{S} - \text{O}$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{OS}_4$  (344.4): ber. C 55.78, H 2.43, S 37.23; gef. C 55.28, H 2.49, S 37.52.

**Bis(benzothieno)[3,2-c:2',3'-e]pyridazin (19):** Die Mischung von 164 mg (0.50 mmol) 6, 2 ml 85proz. Hydrazinhydrat,

2.5 ml Pyridin und 1.5 ml Ethanol wird (ohne Inertgasschutz) 6 h auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung von Tiefrot nach Gelb ändert. Nach 12 h bei Raumtemp. wird das ausgeschiedene Material (bestehend aus Produkt 19 und Thiophenderivat 22) aus Pyridin/Ethanol (2:1) fraktionierend umkristallisiert (aus der Mutterlauge läßt sich 22 in 30proz. Ausb. isolieren; s. unten). Hellgelbe Balken; Ausb. 42 mg (29%), Schmp. 189–191°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C-N}$ ) m, 760, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 230 nm (4.402), 285 (4.160), 318 (4.091). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.11–7.48 (m, 8H, aromat. H). – MS,  $m/z$  (%): 292 (100) [ $\text{M}^+$ ], 268 (5) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2$ ], 134 (4) [ $\text{M}^+ - \text{N}_2 - \text{Benzothienyl}$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2$  (292.4): ber. C 65.72, H 2.76, N 9.58, S 21.94; gef. C 65.44, H 3.08, N 8.83, S 21.96.

**3-(Diethoxyphosphorylthio)-3'-(ethylthio)-2,2'-bi(benzothien) (21):** Die Lösung von 328 mg (1.0 mmol) 6 in 0.2 ml (1.3 mmol) Triethylphosphit und 3 ml *o*-Dichlorbenzol wird 15 min unter Rückfluß bis zur völligen Farbaufhellung erhitzt. Nach Abkühlen filtriert man über eine kurze Säule (Kieselgel 60), wobei zunächst ( $R_f$  = 0.78) *o*-Dichlorbenzol und anschließend ( $R_f$  = 0.32) das Produkt anfällt. Durch Umkristallisation aus Ethanol erhält man farblose Blöckchen. Ausb. 400 mg (80%), Schmp. 110–112°C. – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1630  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ) m, 800 ( $\text{C-S}$ ) w, 760, 730 (aromat.) s. – UV:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 229 nm (4.300), 306 (4.148). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 1.00–1.61 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.75 (q,  $J$  = 4.2,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ ), 3.73–3.95 (m, 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 7.33–8.17 (m, 8H, aromat. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta$  = 15.1, 15.7, 15.9 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1, 64.1, 64.3 ( $-\text{CH}_2-$ ), 122.0, 122.3, 124.0, 124.6, 125.0, 125.7, 125.8, 127.9, 137.0, 137.1, 139.3, 139.8, 140.5, 140.6, 140.7, 140.9 (aromat. H). –  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , kapillar  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  = 19.3 ( $\text{P=O}$ ). – MS,  $m/z$  (%): 494 (36) [ $\text{M}^+$ ], 325 (55) [ $\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2 - \text{S}$ ], 310 (43) [ $\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2 - \text{S} - \text{CH}_3$ ], 296 (100) [ $\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2 - \text{SEt}$ ], 264 (6) [ $\text{M}^+ - \text{PO}(\text{OEt})_2 - 2 \text{S} - \text{Et}$ ]. –  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{PS}_4$  (494.6): ber. C 53.42, H 4.69, S 25.92; gef. C 53.01, H 4.80, S 25.74.

**Bis(benzothieno)[3,2-b:2',3'-d]thiophen (22):** 328 mg (1.0 mmol) 6 werden mit 250 mg (3.9 mmol) Kupferpulver gut durchmischt und 45 min auf dem Metallbad auf 180–200°C erhitzt. Das Produkt wird mehrfach mit heißem Chloroform extrahiert. Nach Einengen des Extraktes wird das isolierte Produkt aus  $\text{EtOH/C}_6\text{H}_6$  (2:1) oder durch Vakuumsublimation (180°C/15 Torr) als farblose Blättchen gewonnen. Ausb. 157 mg (53%), Schmp. 303°C (Lit.<sup>[38]</sup> 303°C). – IR:  $\tilde{\nu}$  = 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ) m, 770, 740 (aromat.) s. – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 253 nm (4.090), 261 (4.133). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.24–7.48 (m, 4H, aromat. H), 7.80–7.87 (m, 4H, aromat. H) (Multipletts im Verhältnis 1:1; ABCD-Spektrum). – MS,  $m/z$  (%): 296 (100) [ $\text{M}^+$ ], 264 (5) [ $\text{M}^+ - \text{S}$ ]. –  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_3$  (296.4): ber. C 64.83, H 2.72, S 32.45; gef. C 64.50, H 2.90, S 31.99.

\* Herrn Professor *Wilhelm Pritzkow* zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] Zur Struktur und Lichtabsorption oxo-indigoer Verbindungen: <sup>[1a]</sup> J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colourants*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1980, S. 115–136. – Vgl. ferner: <sup>[1b]</sup> P. F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Akademie-Verlag, Berlin, 1983, S. 208–219. – <sup>[1c]</sup> H. Zollinger, *Colour Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987. – <sup>[1d]</sup> M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, 1989. – Zur Frage von Struktur und Isomerisierungsreaktionen oxo-indigoer Farbstoffe: <sup>[1e]</sup> G. Grimme, S. Grimme, P. G. Jones, P. Boldt, *Chem. Ber.* 1993, 126, 1015–1021.

[2] Zur UV-Vis-Spektroskopie von Thiocarbonylverbindungen vgl. die Übersichten <sup>[2a]</sup> J. Voss, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl., 1985, Bd. E11, Teil 1, S. 195ff. – <sup>[2b]</sup> A. Maciejewski, R. P. Steer, *Chem. Rev.* 1993, 93, 67–98. – <sup>[2c]</sup> J. Fabian, H. Viola, R. Mayer, *Tetrahedron* 1967, 23, 4323–4329.

[3] Vgl. dazu Angaben, die zu erheblichen Zweifeln an der Strukturzuordnung berechtigen: <sup>[3a]</sup> L. Raffa, *Gazz. Chim. Ital.* 1942,

- 72, 549–557; *Chem. Abstr.* **1944**, *38*, 5499<sup>b</sup> („Dithioxo-indigo“ und „Dithioxo-isoindigo“ als grüne Pulver). – [3b] A. A. El-Kateb, I. T. Hennawy, R. Shabana, F. H. Osman, *Phosphorus Sulfur* **1984**, *20*, 329–332 („Dithioxo-isoindigo“ als graues kristallines Produkt). – [3c] A. A. El-Kateb, R. Shabana, F. H. Osman, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, *39*, 1614–1616 (als graues Pulver).
- [4] G. Glas, R. Gompper, M. Junius, R. Mertz, H.-U. Wagner, H. Nöth, R. Staudigl, *J. Prakt. Chem.* **1990**, *332*, 949–967. Vgl. auch Angaben unter Lit. [22]
- [5] Die Trivialnomenklatur erscheint hier problematisch. Strenggenommen wird der Ersatz von Sauerstoff gegen Schwefel durch das Präfix „Thio“ charakterisiert. Konsequenterweise müßte B, X = NH, als „Dithio-indigo“ bezeichnet werden, was aber mißverständlich wäre, da der Trivialname „Thioindigo“ bereits belegt ist (Austausch von Ring-N gegen Ring-S): [5a] P. Friedländer, *Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *351*, 390–412. – Hingewiesen sei auch auf die Bezeichnung „Indigo-diimin“ für das Exo-Heteroanalogen von Indigo: [5b] W. Madelung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2259–2264; *Liebigs Ann. Chem.* **1914**, *405*, 58–95. – Vgl. auch [5c] H. Sieghold, W. Lüttke, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 63–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 52.
- [6] Vgl. dazu H. Sieghold, Dissertation, Universität Göttingen, **1973** („Synthesen und spektroskopisches Verhalten von heteroanalogen Carbonylindigo-Farbstoffen“).
- [7] H. Hartmann, S. Scheithauer, *J. Prakt. Chem.* **1969**, *31*, 827–843.
- [8] Vgl. Lit. [5a], und zwar S. 410.
- [9] G. M. Wyman, W. R. Brode, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1487–1493.
- [10] Vgl. [10a] E. R. Cullen, F. S. Guziec jr., C. J. Murphy, T. C. Wong, K. K. Andersen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1982**, 473–476. – [10b] H. Poleschner, R. Radeglia, *Phosphorus Sulfur* **1985**, *25*, 193–200. – Vgl. auch Lit. [15c]
- [11] W. L. F. Armarego, *J. Chem. Soc.* **1960**, 433–436; dort keine spektroskopischen Angaben.
- [12] W. Schroth, E. Hintzsche, J. Sieler, R. Kempe, noch unveröffentlicht (E. Hintzsche, Dissertation, Univ. Halle, **1993**): Ziegelrote Nadeln, Schmp. 66°C; UV (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) 425 nm (3.33); Röntgenbeugung: S–S 2.059(3) Å, C–S–S–C 50.85°, C–C–C–C (Thieno-Ebenen) 19.90°.
- [13] [13a] H. J. Barber, S. Smiles, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1141–1149; dort keine spektroskopischen Angaben; vgl. auch [13b] S. Cossu, G. Delogu, D. Fabbri, *Org. Prep. Proced. Int.* **1991**, *23*, 455–457. – [13c] UV (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) 276 nm (3.79), 305 (Sch., 3.46); Röntgenbeugung: I. Bernal, J. Ricci, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, A104; S–S 2.050(3) Å, C–S–S–C 68° (vgl. Lit. [16a], dort S. 1546).
- [14] W. Schroth, S. Dunger, J. Sieler, noch unveröffentlicht (S. Dunger, Dissertation, Univ. Halle, **1990**): Rote Blättchen, Schmp. 221°C; UV: (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg ε) = 465 nm (3.26); Röntgenbeugung: S–S 2.053(3) Å, C–S–S–C 54.03°.
- [15] [15a] W. Schroth, F. Billig, H. Langguth, *Z. Chem.* **1965**, *5*, 353–354. – [15b] W. Schroth, F. Billig, G. Reinhold, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 685–686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 698. – Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung des Problems einer Valenzisomerie zwischen 1,2-Dithiinen und 2-Buten-1,4-dithionen in Lösung: [15c] R. Radeglia, H. Poleschner, W. Schroth, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 605–610.
- [16] Vgl. dazu: [16a] J. Riga, J. J. Verbist, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1983**, 1545–1551. – Übersicht: [16b] R. Steudel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 683–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 655; vgl. auch Lit. [15c]
- [17] [17a] Nach XPS-Aussagen (R. Szargan, I. Uhlig, E. Hintzsche, W. Schroth, ausführliche Diskussion noch unveröffentlicht) liegt die Bindungsenergie des Disulfid-Schwefels (Al-K<sub>α</sub>-Strahlung) in **6** bei  $E_{\text{B}} \text{S}2\text{p} = 163.3$  eV (des Thiophen-Schwefels bei  $E_{\text{B}} \text{S}2\text{p} = 164.5$  eV) zwar noch oberhalb des Erwartungsbereichs für Thiocarbonyl-Gruppen, aber doch signifikant niedriger als die im acyclischen Disulfid **4** mit  $E_{\text{B}} \text{S}2\text{p} = 164.0$  eV (für Thiophen-Schwefel bei  $E_{\text{B}} \text{S}2\text{p} = 165.3$  eV). – [17b] Vgl. dazu Darlegungen über die konformative Abhängigkeit der Kern- und Valenzelektronen-Niveaus von S–S-Bindungen bei Röntgen-Photoelektronenspektroskopie: Lit. [16a]. Hier werden für Dibenzo[c,e][1,2]dithiin (C–S–S–C-Diederwinkel = 68.7°) und Diphenyldisulfid identische Werte von  $E_{\text{B}} \text{S}2\text{p} = 164.3$  eV angegeben. – [17c] Vergleichbare UPS-Aussagen bei S–S-Bindungen: H. Bock, G. Wagner, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 119–120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 150; G. Wagner, H. Bock, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 401–408
- [18] [18a] R. Borsdorf, H.-J. Hofmann, H.-J. Köhler, M. Scholz, J. Fabian, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 3227–3231. – [18b] R. Cimiraglia, J. Fabian, B. A. Hess jr., *J. Mol. Struct.* **1991**, *230*, 287–293. – [18c] J. Fabian, P. Birner, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1988**, *53*, 2096–2115; dort C–C–C–C (Benzol-Ebenen) 34.04(5)°.
- [19] Vgl. auch: [19a] H. Behringer, E. Meinersberger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1729–1750; **1981**, 1928–1959; **1982**, 315–341. – [19b] J. R. Moran, R. Huisgen, I. Kalwinski, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1849–1852. – [19c] K. Hartke, E. Pfleging, *Liebigs Ann. Chem.* **1988**, 933–941. – Farbige Pflanzeninhaltsstoffe („Thiarubrines“); [19d] F. Bohlmann, K.-M. Kleine, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 3081–3086. – [19e] J. T. Mortensen, J. S. Sørensen, N. A. Sørensen, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2392–2394. – [19f] G. H. N. Towers, Z. Abramowski, A. J. Finlayson, A. Zucconi, *Planta Med.* **1985**, 225–229.
- [20] Vgl. Übersichten: [20a] U. Eisner, T. Krishnamurthy, *Int. J. Sulfur Chem. B* **1972**, *7*, 101–107. – [20b] F. Freeman, D. S. H. L. Kim, E. Rodriguez, *Sulfur Rep.* **1989**, *9*, 207–256.
- [21] Vgl. u.a. [21a] W. Küsters, P. de Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2383–2384; **1974**, *96*, 3502–3511. – [21b] R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke, J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4519–4528. – [21c] F. Diehl, H. Meyer, A. Schweig, B. A. Hess jr., J. Fabian, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7651–7653. – [21d] J. Nakayama, K. S. Choi, I. Akiyama, M. Hoshino, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 115–118. – [21e] R. Janoschek, B. A. Hess jr., J. Fabian, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 176–177. – [21f] H. Yu, W. T. Chan, J. D. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7529–7537. – [21g] R. Mayer, J. Fabian, J. Viola, L. Jakisch, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *31*, 109–122. – [21h] F. Wudl, G. Srdanov, B. Rosenau, D. Wellman, K. Williams, S. D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1316–1318. – [21i] G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, G. Frenking, V. Jonas, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 265–269. – [21j] Zur Theorie der Valenzisomerisierung „heteroanaloger Polyvinylidenverbindungen“ siehe H. Hartmann, I. Gutman, *J. Prakt. Chem.* **1983**, *325*, 534–544.
- [22] Vgl. dazu [22a] G. Calcaferri, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Curr. Chem.* **1976**, *63*, 51–88. – [22b] Vgl. auch Diskussion einer „no bond resonance“ zwischen Typ **E** und **F** in Lit. [19b,d] – [22c] C. T. Pedersen, *Sulfur Rep.* **1980**, *1*, 1–89.
- [23] Zur thermischen Dithia-Cope-Umlagerung von Dialkenyldisulfiden (zumeist mit Folgereaktion zu Thiophenen): [23a] J. Morgenstern, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *34*, 116–138. – [23b] H. Boelens, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 141–145. – [23c] F. C. V. Larsson, L. Brandsma, S.-O. Larsson, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 258–260. – [23d] E. Block, S. H. Zhao, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4999–5002. – Ausgehend von Thiolactamen durch Disulfid-Oxidation: [23e] J. Tamaru, T. Harada, Z. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1923–1925. – Ausgehend von Thiocampher durch Disulfid-Oxidation: [23f] D. C. Sen, *J. Indian Chem. Soc.* **1937**, *14*, 214–218. – [23g] M. M. Campbell, D. M. Evgenios, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1973**, 2866–2869.
- [24] Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dr. H.-J. Matusch, Fachbereich Chemie der Universität Leipzig.
- [25] Vgl. Übersicht: [25a] K. Schank, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.**, **1989**, Bd. E19b, S. 1682–1745, speziell S. 1687–1709 (Organothiocarbene). Zur Problematik von Dimeren nucleophiler Carbene vgl. auch [25b] H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **1962**, *1*, 75. – [25c] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 823–835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 754. – [25d] H. Quast, S. Hüning, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2017–2038. – [25e] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett, N. D. Canfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2258–2268. – Vgl. auch Lit. [19a]. – Vgl. ferner Oxidation von Indoxyl: [25f] G. A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3851–3859. – Zum basenkatalysierten H-D-Austausch bei Benzo[b]thiophen und heteroanalogen Verbindungen in 2-Position: [25g] O. Attanasi, P. Battistoni, G. Fava, *Phosphorus Sulfur* **1979**, *5*, 305–307.
- [26] Einstrahlung in die Farbstoffbande bei 436 nm wie auch polychromatische Bestrahlung bei 350–660 nm. – Herrn Doz. Dr. G. Israel aus unserem Institut sei für die Versuche herzlich gedankt.

- [<sup>27</sup>] Analoge Erfahrungen wurden bei den Versuchen zur Herstellung der thioxo-indigoiden Verbindungen **B**, X = O, NCH<sub>3</sub> gemacht: W. Schroth, M. Felicetti, R. Spitzner, E. Hintzsche, Veröffentlichungen in Vorbereitung.
- [<sup>28</sup>] In diesem Zusammenhang verdienen die Formulierungen gemäß **C** und **D** Beachtung: In Lit.<sup>[4]</sup> wird das längstwellige Absorptionsmaximum bei 520 nm, für **D** bei 491 nm angegeben. Der Verdacht liegt nahe, daß insbesondere **D** in einer valenzisomeren 1,2-Dithiin-Form vorliegt.
- [<sup>29</sup>] Vgl. auch Ermittlung der Bildungsenthalpie des 3,6-Diphenyl-1,2-dithiins durch Verbrennungswärmen: G. Geiseler, J. Sawitsky, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **1973**, 253, 333–336.
- [<sup>30</sup>] W. Schroth, H. Langguth, F. Billig, *Z. Chem.* **1965**, 5, 352–353.
- [<sup>31</sup>] Dieses Ergebnis könnte formal als Indiz für ein aus einem geringen Gleichgewichtsanteil heraus reagierendes Valenzisomer *cis*-**3** gewertet werden. Wie indes festgestellt, führt die analoge Reaktion von 3,6-Diphenyl-1,2-dithiin mit Hydrazin-hydrat primär zu einem Dihydropyridazin, das nachfolgend durch Luftsauerstoff zum Pyridazin-derivat dehydriert wird: W. Schroth, F. Billig, R. Herzschuh, noch unveröffentlicht.
- [<sup>32a</sup>] H. I. Jacobson, R. G. Harvey, E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6064–6065. — [<sup>32b</sup>] R. G. Harvey, H. I. Jacobson, E. V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1623–1626. — [<sup>32c</sup>] A. Salim, J. G. Tillett, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1991**, 60, 215–222.
- [<sup>33</sup>] L. I. Pandya, G. N. Pillay, B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res. (India)* **1959**, 18b, 198–202; *Chem. Abstr.* **1960**, 54, 17390d.
- [<sup>34</sup>] Beachtung verdient der Befund, daß die monothieno-anellierten 1,2-Dithiine relativ leicht einer Schwefel-Abspaltung zu den entsprechenden Thiophenen unterliegen, vgl. dazu Lit.<sup>[19a]</sup>
- [<sup>35</sup>] Derartige Zwischenstufen werden in Lit.<sup>[19d]</sup> diskutiert; vgl. dazu auch A. Schönberg, E. Frese, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 701–715.
- [<sup>36</sup>] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 979–1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 947. — [<sup>36b</sup>] M. V. George, A. Mitra, K. B. Sukumaran, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 1005–1014; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 973.
- [<sup>37</sup>] D. E. Boswell, J. A. Burenau, P. S. Landis, P. G. Radewald, *J. Heterocycl. Chem.* **1968**, 5, 69–75.
- [<sup>38</sup>] Vgl. J. Ghaisas, B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res. (India)* **1957**, 16b, 345–347; *Chem. Abstr.* **1958**, 52, 5370i.
- [<sup>39</sup>] P. Netchitailo, B. Cecroix, J. Morel, P. Pastour, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, 15, 337–342.
- [<sup>40</sup>] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **6** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57662 angefordert werden. — Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **7**: R. Kempe, J. Sieler, E. Hintzsche, W. Schroth, *Z. Kristallogr.* **1993**, 207, 314–315.

[294/93]