

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVI.¹ DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM UNVERZWEIGTEN C₁-C₅-ALKYLREST

Friedrich Boberg^a; Wolfgang Bruns^a; Dagmar Mußhoff^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität,

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruns, Wolfgang and Mußhoff, Dagmar(1992) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVI.¹ DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM UNVERZWEIGTEN C₁-C₅-ALKYLREST', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 72: 1, 13 – 31

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031536

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031536>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVI.¹ DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM UNVERZWEIGTEN C₁–C₅-ALKYLREST

FRIEDRICH BOBERG,[†] WOLFGANG BRUNS und DAGMAR MÜBHOFF

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
 Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134,
 Erdöltechnik-Erdölchemie*

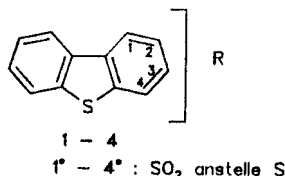
(Received September 6, 1992)

The preparation of all position isomeres of dibenzothiophenes with a linear C₁–C₅-sidechain and of the corresponding 5,5-dioxides is described. ¹H-NMR-data and GC-purities are given.

Die Darstellung von allen stellungsisomeren Dibenzothiophenen mit einer unverzweigten C₁–C₅-Seitenkette und der zugehörigen 5,5-Dioxide wird beschrieben. ¹H-NMR-Daten und GC-Reinheiten werden gebracht.

Key words: Monoalkyldibenzothiophenes; methyldibenzothiophenes; ethyldibenzothiophenes; propyldibenzothiophenes; butyldibenzothiophenes; pentyldibenzothiophenes; monoalkyldibenzothiophene-5,5-dioxides.

Für Untersuchungen über Schwefelverbindungen in höhersiedenden Erdölfraktionen haben wir die Monoalkyldibenzothiophene (Monoalkyl-DBT) 1–4 und die zugehörigen 5,5-Dioxide 1*–4*, jeweils mit unverzweigten C₁–C₅-Seitenketten, synthetisiert. Maximalausbeuten wurden nicht angestrebt.



1 – 4	Stellung R
1* – 4*	
1, 1*	1–
2, 2*	2–
3, 3*	3–
4, 4*	4–

1 – 4	R
1* – 4*	
a	CH ₃
b	C ₂ H ₅
c	C ₃ H ₇
d	C ₄ H ₉
e	C ₅ H ₁₁

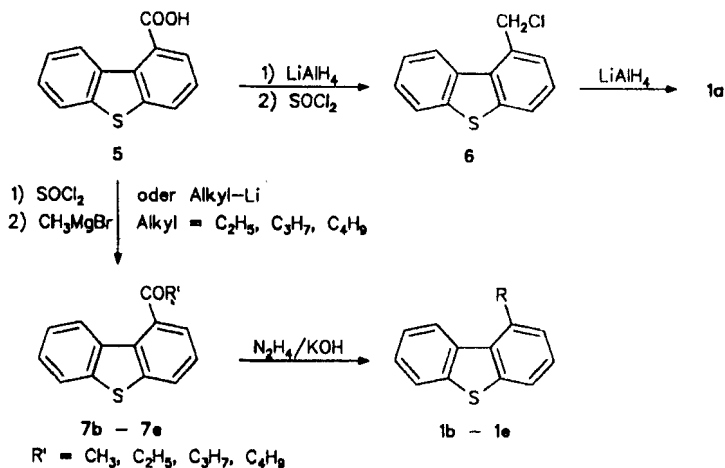
[†]Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

Die Synthesen werden anhand der Reaktionsschemata 1–6 besprochen, in denen eingerahmte Verbindungen Isomerengemische darstellen. Einzelheiten zu den folgenden Aussagen stehen bei Literatur 2 und Literatur 3.

Wir haben **1a** wie Ashby und Mitarb.^{4,5} aus DBT-1-carbonsäure (**5**), aber nicht als Eintopfreaktion, sondern stufenweise über **6** dargestellt (Schema I). Die Darstellung von **1b** ist in der Literatur 6 aus anderen Ausgangsmaterialien beschrieben.

Unsere eingehenderen Untersuchungen zur Reaktion von **5** mit Butyllithium haben zu folgenden optimalen Versuchsparemtern geführt: Diethylether/Dimethoxyethan (1:1) als Lösungsmittel, Raumtemperatur und 30 Minuten Reaktionsdauer; höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten führen zu mehr Nebenprodukten.

Die Ausbeuten an **1b–1e** aus **7b–7e** liegen höher, wenn man die Ketone **7** zu



SCHEMA I 1-Alkyl-DBT **1** aus DBT-1-carbonsäure (**5**).

TABELLE I

Gaschromatographisch ermittelte Isomerenverteilung der Friedel-Crafts-Acylierung von DBT (**8**) in CS_2 mit AlCl_3

RCOCl	DBT	Flächenprozent		
		Acyl-DBT		
R		2-	3-	4-
CH_3 ^a	28%	53%	6%	13%
C_2H_5 ^a	17%	64%	6%	13%
C_3H_7 ^a	2%	73%	7%	18%
C_4H_9 ^b	3%	88%	5%	4%

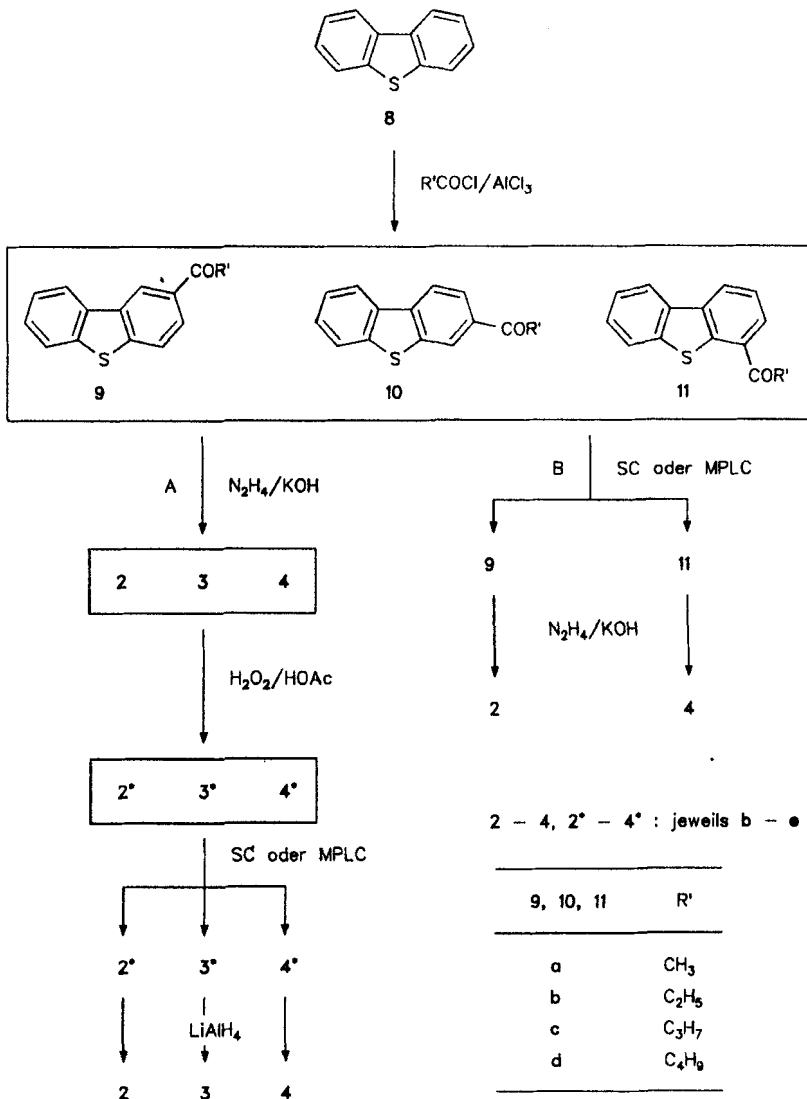
^a DBT : RCOCl : AlCl_3 = 1 : 1 : 2.8

^b DBT : RCOCl : AlCl_3 = 1 : 1 : 2

den entsprechenden 5,5-Dioxiden 7* oxidiert, diese nach Huang-Minlon reduziert und die resultierenden Methylenverbindungen 1* mit LiAlH_4 zu 1 reduziert.

Nach Literaturangaben⁷⁻¹⁰ liefert die Friedel-Crafts-Acylierung von DBT (8) 2-Acylverbindungen. Für die eingehender studierte Acetylierung wird 4-Acetyl-DBT als weiteres Reaktionsprodukt genannt.⁷ Über den Einfluß verschiedener Parameter auf die Acylierung von DBT (8) haben wir systematische Versuche mit Valerylchlorid durchgeführt. Auf die resultierende Allgemeine Arbeitsvorschrift mit AlCl_3 als Katalysator und siedendem Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel beziehen sich die folgenden Aussagen. Es entstehen mit den in Tabelle I genannten Acylchloriden das 2-, 3- und 4- Isomere.

Mit den Daten aus Tabelle I kommen wir zu folgenden Aussagen über die DBT-



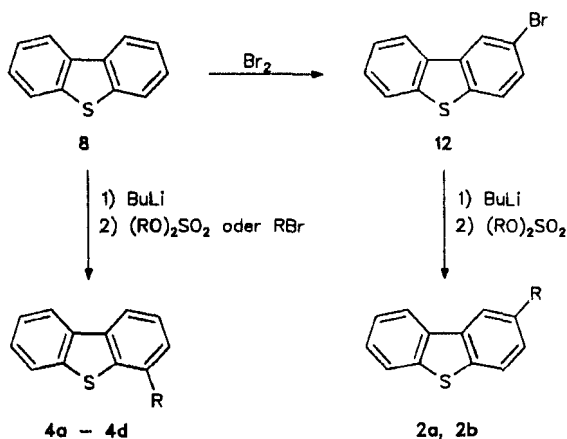
SCHEMA II 2-, 3- und 4-Alkyl-DBT 2, 3 und 4 aus DBT (8) über Acylverbindungen.

Umsätze und Isomerenverteilungen der Acylierungsprodukte: Mit zunehmender Kettenlänge des Acylierungsmittels nehmen die DBT-Umsätze zu, und der Anteil an 2-Acyl-DBT wird größer.

Aus den Isomerengemischen konnten säulenchromatographisch 2- und 4-Acyl-DBT **9** und **11**, aber keine 3-Acyl-DBT **10** rein isoliert werden. Durch Reduktion nach Huang-Minlon ist auf diesem Wege nur die Reindarstellung von 2- und 4-Alkyl-DBT **2** und **4** möglich (Weg B, Scheme II). Da Weg B mit großen Substanzverlusten verbunden ist, schlagen wir auch für die alleinige Darstellung von **2** und **4** Weg A vor, der über die besser trennbaren 5,5-Dioxe **2***–**4*** geht. 2- und 4-Alkyl-DBT **2** und **4** haben wir auch nach Schema III dargestellt. Einzelheiten bringt die Tabelle.

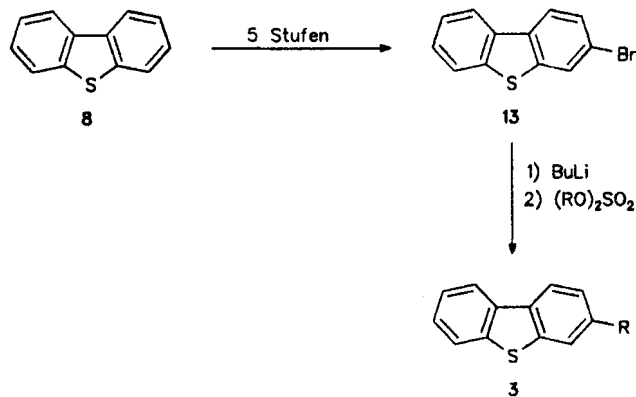
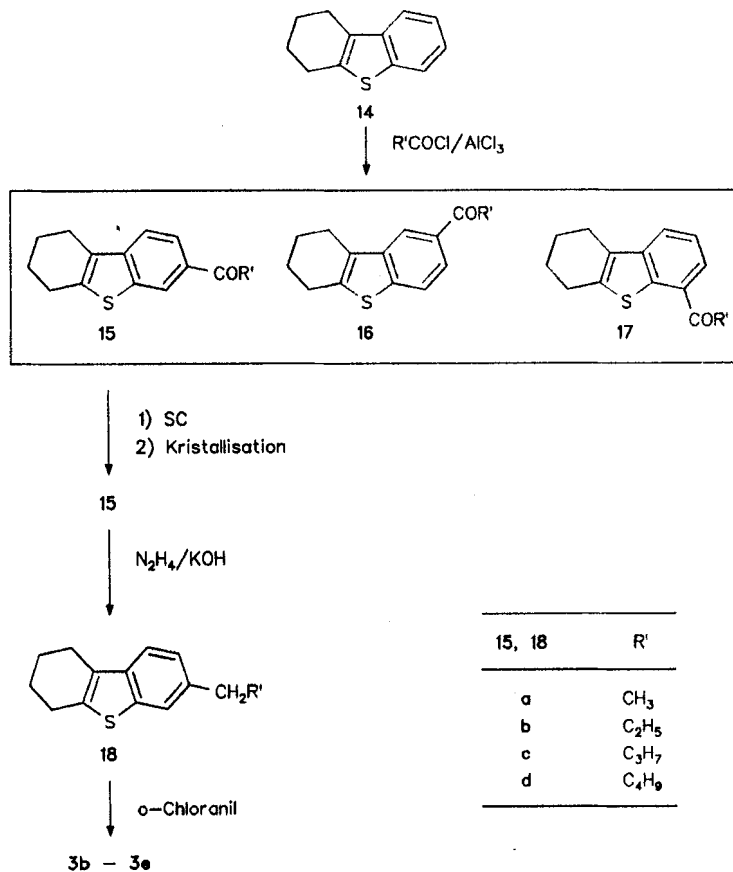
Die Darstellung von **4a**–**4c** über die Lithiumverbindungen haben Katritzky und Perumal¹¹ beschrieben, die als Alkylierungsmittel Dimethylsulfat für **4a**, Ethyljodid für **4b** und Propyljodid für **4c** verwendeten.

Die Darstellung der 3-Alkyl-DBT **3b**–**3e** nach Schema II, Weg A, ist keine präparative Methode, da die Acylierung von DBT (**8**) nur geringe Mengen der 3-Acylisomeren **10** liefert und die Abtrennung der 5,5-Dioxe **3*** von den isomeren 5,5-Dioxi **2*** und **4*** aufwendig ist. Andere Wege zu 3-Alkyl-DBT **3** nennen Schema IV und V.

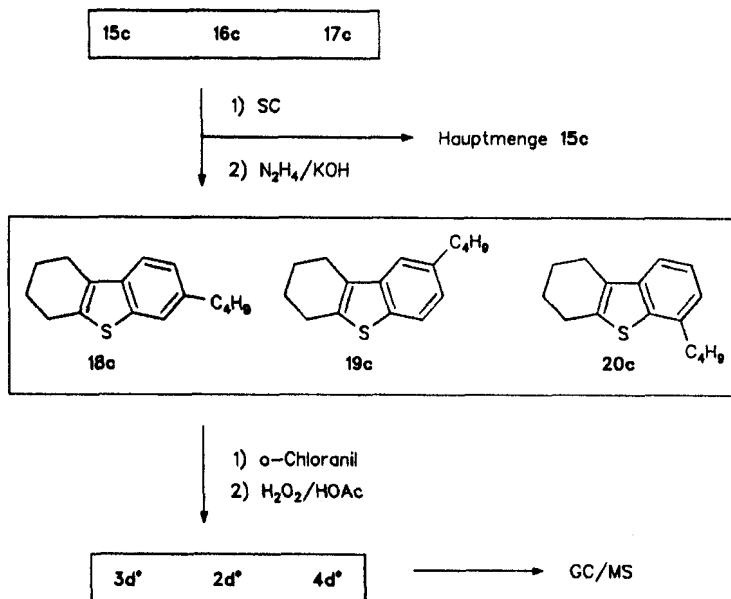


2, 4	Alkylierungsmittel
2a	(CH ₃ O) ₂ SO ₂
2b	(C ₂ H ₅ O) ₂ SO ₂
4a	(CH ₃ O) ₂ SO ₂
4b	(C ₂ H ₅ O) ₂ SO ₂
4c	C ₃ H ₇ Br
4d	C ₄ H ₉ Br

SCHEMA III 2- und 4-Alkyl-DBT **2** und **4** aus DBT (**8**) über Lithiumverbindungen.


 SCHEMA IV 3-Alkyl-DBT **3** aus DBT (**8**) über 3-Brom-DBT (**13**).

 SCHEMA V 3-Alkyl-DBT **3** aus 1,2,3,4-Tetrahydro-DBT (**14**) über Acylverbindungen.

Das bekannte 3-Methyl-DBT (**3a**)⁵ haben wir nach Schema IV synthetisiert. Die anderen 3-Alkyl-DBT, auch das bekannte 3-Ethyl-DBT (**3b**),⁶ wurden nach Schema V dargestellt.

SCHEMA VI Identifizierung von **15c**, **16c** und **17c** im Acylierungsgemisch aus **14** und Butyrylchlorid.

Die Ausgangsverbindung **14** ist aus 2-Bromcyclohexanon und Thiophenol nach Rabindran und Tilak¹² gut zugänglich. Nach Cagniant und Mitarb.¹³ führt die Acetylierung von **14** zur Acetylverbindung **15a**. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei der Acylierung von **14** auch die Isomeren **16** und **17** auftreten. Nach abschätzenden GC-Studien gilt für die Mengenverhältnisse **15** >> **17** > **16**. Die gaschromatographische Identifizierung der Isomeren erfolgte mit dem Acylierungsgemisch aus **14** und Butyrylchlorid, das die Isomeren **15c**, **16c** und **17c** enthält, die nach Schema VI in die bekannten 5,5-Dioxide **3d***, **2d*** und **4d*** überführt wurden. Zur Identifizierung mit GC/MS standen Referenzverbindungen, die nach Schema II und V synthetisiert worden waren, zur Verfügung. Bei der gaschromatographischen Identifizierung der anderen Acyl-1,2,3,4-tetrahydro-DBT **15**, **16** und **17** gehen wir davon aus, daß die Retentionsreihenfolgen dieselben sind wie für **15c**, **16c**, **17c**.

Die im Zusammenhang mit den beschriebenen Synthesen nicht genannten 5,5-Dioxide wurden durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Eisessig dargestellt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben siehe Lit.¹ Die Reinheit der Verbindungen wurde mit DC (1 Fleck mit dem bei SC genannten Laufmittel) und in den meisten Fällen auch mit GC überprüft.

Arbeitsvorschriften zu Schema I

Die Darstellung von **5** erfolgte nach Literatur⁴ aus Benzo[b]thiophen über 2-Allylbenzo[b]thiophen (**21**) und Ethyl-(DBT-1-carboxylat). Zur Verbesserung der Ausbeute an **21** von 53% auf 66% siehe Literatur 2.

1-Acyldibenzothiophene 7 aus Dibenzothiophen-1-carbonsäure (5). Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Molverhältnis **5**: RLi = 1:2.2. **5** wird in einer Mischung aus trockenem Diethylether und frisch über LiAlH₄ destilliertem Dimethoxyethan (1:1) gelöst. Man spült mit Stickstoff, kühlt auf 0°C ab, tropft die Alkylolithiumverbindung langsam zu, läßt 10 min ohne Kühlung rühren, hydrolysiert mit Eiswasser,

TABELLE II

Mengenangaben für die Darstellung von 4-Alkyl-DBT **4** aus 5.0 g (0.027 mol) DBT (**8**)

Alkyl-DBT 4	23proz. BuLi ml (mol)	Alkylierungsmittel ml (mol)
4a	32 (0.081)	8 (0.081) (CH ₃ O) ₂ SO ₂
4b	32 (0.081)	11 (0.081) (C ₂ H ₅ O) ₂ SO ₂
4c	16 (0.04)	4 (0.04) C ₃ H ₇ Br
4d	16 (0.04)	4 (0.04) C ₄ H ₉ Br

TABELLE III

Daten von 1-Alkyldibenzothiophenen **1** und 1-Acyldibenzothiophenen **7**

1, 7	Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten C H S		
1a	1-Methyldibenzo- thiophen	57 (6)	72.5 ^a		C ₁₃ H ₁₀ S (198.28)			
1b	1-Ethyldibenzo- thiophen	67 (7b)	Öl ^b	98.5	C ₁₄ H ₁₂ S (212.31)			
1c	1-Propyldibenzo- thiophen	81 (1c ^a)	Öl	95.3	C ₁₅ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60	6.23	14.16
						Gef. 79.62	6.63	13.30
1d	1-Butyldibenzo- thiophen	68 (7d)	Öl	97.3	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95	6.71	13.34
						Gef. 79.94	6.77	13.10
1e	1-Pentyldibenzo- thiophen	21 (7e) 95 (1e ^a)	16	98.3	C ₁₇ H ₁₈ S (254.39)	Ber. 80.27	7.13	12.60
						Gef. 80.35	7.02	12.30
7b	1-Acetyldibenzo- thiophen	32 (5)	94	99.9	C ₁₄ H ₁₀ OS (226.29)			
7c	1-Propionyldibenzo- thiophen	39 (5)	82	98.0	C ₁₅ H ₁₂ OS (240.32)	Ber. 74.97	5.03	13.34
						Gef. 75.33	5.22	12.98
7d	1-Butyryldibenzo- thiophen	18 (5)	42.5	90.0	C ₁₆ H ₁₄ OS (254.35)	Ber. 75.56	5.55	12.60
						Gef. 75.07	5.59	12.20
7e	1-Valeryldibenzo- thiophen	49 (5)	46.5–47	96.5	C ₁₇ H ₁₆ OS (268.38)	Ber. 76.08	6.01	11.95
						Gef. 76.02	6.06	11.98

^a Lit. ^a 70–71°C, ^b Lit. ^a Öl.

trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 3mal mit je 30 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral, trocknet über Calciumchlorid, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **7** stehen in den Tabellen III und V.

1-Acetyldibenzothiophen (7b). Eine Mischung aus 1.6 g (7 mmol) **5** und 10 ml Thionylchlorid wird 9 h zum Sieden erhitzt. Danach wird Thionylchlorid durch Destillation im Wasserstrahlvakuum völlig entfernt. Der Rückstand wird in 40 ml trockenem Ether gelöst und auf 0°C abgekühlt. Die Lösung wird langsam mit 2.3 ml einer 3M etherischen Methylmagnesiumbromidlösung (7 mmol) versetzt und 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0°C hydrolysiert man mit Eiswasser, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 1mal mit 50 ml Ether, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **7b** stehen in den Tabellen III und V.

Reduktion nach Huang-Minlon von 1-Acyldibenzothiophenen **7** und 1-Acyldibenzothiophen-5,5-dioxiden

TABELLE IV

Daten von 1-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1* und 1-Acyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 7*

1*, 7*	Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten C H S		
1a*	1-Methyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	76 (1a) *	195 ^b	95.3	C ₁₂ H ₁₀ O ₂ S (230.28)			
1b*	1-Ethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	32 (1b)	127.7		C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S (244.32)			
1c*	1-Propyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	58 (7c*)	135	95.3	C ₁₆ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Ber. 69.74	5.46	12.41
1d*	1-Butyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	63 (1d)	122-122.5	99.6	C ₁₈ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Gef. 69.35	5.61	12.10
1e*	1-Pentyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	56 (7e*) 79 (1e)	88	98.3	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ S (286.39)	Ber. 70.56	5.92	11.77
7b*	1-Acetyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	55 (7b)	174-175		C ₁₄ H ₁₀ O ₃ S (258.31)	Gef. 70.36	5.93	11.70
7c*	1-Propionyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	44 (7c)	155		C ₁₆ H ₁₂ O ₃ S (272.32)	Ber. 71.29	6.33	11.19
7d*	1-Butyryldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	64 (7d)	114		C ₁₈ H ₁₄ O ₃ S (286.34)	Gef. 71.51	6.07	11.24
7e*	1-Valeryldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	91 (7e)	143		C ₁₇ H ₁₆ O ₃ S (300.37)	Ber. 66.16	4.44	11.77
						Gef. 65.79	4.54	11.80
						Ber. 67.11	4.93	11.20
						Gef. 66.66	4.96	10.40
						Ber. 67.98	5.37	10.67
						Gef. 67.86	5.42	10.59

* Lit. ^a 86%, ^b Lit. ^a 191-192°C.

TABELLE V

¹H-NMR-Daten von 1-Alkyldibenzothiophenen 1, 1-Acyldibenzothiophenen 7, 1-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1* und 1-Acyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 7*

1, 7, 1*, 7*	Name	δ
1a	1-Methyldibenzo- thiophen	2.92 (s, 3 H, CH ₃), 7.23 - 7.68 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.76 - 8.10 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.37 - 8.63 (m, 1 H, arom. 9-H).
1b	1-Ethyldibenzo- thiophen	1.48 (t, J = 8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 3.36 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.33 - 7.73 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.80 - 8.16 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.40 - 8.61 (m, 1 H, arom. 9-H).
1c	1-Propyldibenzo- thiophen	1.10 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.53 - 2.20 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.23 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.27 - 7.60 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.66 - 8.05 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.20 - 8.47 (m, 1 H, arom. 9-H).
1d	1-Butyldibenzo- thiophen	0.98 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 1.26 - 2.07 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 3.22 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 7.20 - 7.61 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.65 - 8.02 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.20 - 8.47 (m, 1 H, arom. 9-H).
1e	1-Pentyldibenzo- thiophen	0.96 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 1.26 - 2.03 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 3.27 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₃) ₂ CH ₃), 7.30 - 7.70 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.73 - 8.08 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.29 - 8.50 (m, 1 H, arom. 9-H).
7b	1-Acetyldibenzo- thiophen	2.76 (s, 3 H, CH ₃), 7.33 - 7.66 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.78 - 8.35 (m, 3 H, arom. 4-, 6-, 9-H).

TABELLE V (Continued)

1, 7, 1*, 7*	Name	δ
7c	1-Propionyldibenzo- thiophen	1.32 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 3.02 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 7.30 - 7.63 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.75 - 8.13 (m, 3 H, arom. 4-, 6-, 9-H).
7d	1-Butyryldibenzo- thiophen	1.02 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.55 - 2.23 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.98 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.30 - 7.63 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.55 - 8.17 (m, 3 H, arom. 4-, 6-, 9-H).
7e	1-Valeryldibenzo- thiophen	0.95 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.18 - 2.10 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.05 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.38 - 7.70 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.83 - 8.25 (m, 3 H, arom. 4-, 6-, 9-H).
1a*	1-Methyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	2.70 (s, 3 H, CH_3), 7.37 - 8.23 (m, 7 H, arom. H).
1b*	1-Ethyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.35 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 3.00 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 7.37 - 8.08 (m, 7 H, arom. H).
1c*	1-Propyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.03 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.41 - 2.08 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.98 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.35 - 8.03 (m, 7 H, arom. H).
1d*	1-Butyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.00 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.33 - 2.00 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.07 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.47 - 8.20 (m, 7 H, arom. H).
1e*	1-Pentyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.93 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.23 - 1.88 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 3.05 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.47 - 8.20 (m, 7 H, arom. H).
7b*	1-Acetyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	7.27 (s, 3 H, CH_3), 7.50 - 8.10 (m, 7 H, arom. H).
7c*	1-Propionyl- dibenzothiophen- 5,5-dioxid	1.28 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.95 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH_2CH_3), 7.51 - 8.03 (m, 7 H, arom. H).
7d*	1-Butyryldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.01 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.58 - 2.20 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.91 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.47 - 8.03 (m, 7 H, arom. H).
7e*	1-Valeryldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.95 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.15 - 2.05 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.97 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.48 - 8.07 (m, 7 H, arom. H).

7* zu 1-Alkyldibenzothiophenen 1 und 1-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1*. Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Molverhältnis Acyl-Verbindung:Hydrazinhydrat:KOH = 1:3:4. Acyl-DBT oder Acyl-DBT-5,5-dioxid und Hydrazinhydrat werden in 50 ml Triglycol 1 h auf 180°C erhitzt. Man läßt auf ca. 60°C abkühlen, gibt zerriebenes KOH dazu und erhitzt weitere 4 h auf 180°C. Nach dem Abkühlen gibt man ca. 50 ml Wasser zu, säuert mit 10proz. Salzsäure an, extrahiert 5mal mit je 50 ml Dichlormethan, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt. Elutionsmittel für Alkyl-DBT ist Hexan, für Alkyl-DBT-5,5-dioxide Dichlormethan. Feste Verbindungen

werden aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **1** stehen in den Tabellen III und V, zu **1*** in den Tabellen IV und V.

1-Methyldibenzothiophen (1a). Eine Lösung von 0.8 g (3.4 mmol) 1-Chlormethyl-DBT (**6**)* in 50 ml trockenem Ether wird zu einer Suspension aus 0.4 g (10 mmol) LiAlH₄ in 50 ml trockenem Ether gegeben. Die Mischung wird 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit Eiswasser, löst die anorganischen Salze durch Zugabe von 10proz. Salzsäure, gießt auf Wasser, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 2mal mit je 50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **1a** stehen in den Tabellen III und V.

Oxidation von 1-Alkyldibenzothiophenen 1 und 1-Acyldibenzothiophenen 7 zu 1-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1* und 1-Acyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 7*. Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Alkyl-DBT oder Acyl-DBT wird durch Erwärmen in Eisessig gelöst, dann gibt man 35proz. H₂O₂ (0.5–1 ml pro 0.1 g Thiophen) zu, läßt 10 min sieden, gießt auf Eiswasser, saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um. Sollte über Nacht kein absaugbarer Niederschlag entstanden sein, wird mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Elutionsmittel gereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **1*** und **7*** stehen in den Tabellen IV und V.

Arbeitsvorschriften zu Schema II

Acylierung von DBT (8). Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Molverhältnisse stehen in Tabelle I. Zu einer Lösung von **8** in 100 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wird bei 0°C das Säurechlorid getropft. Unter Rühren gibt man portionsweise Aluminiumchlorid zu und läßt 4 h unter Rückfluß rühren. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Eis und konz. Salzsäure hydrolysiert und mit Dichlormethan 2mal extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel in DBT und das Gemisch der Acyl-DBT aufgetrennt, aus dem durch weitere säulenchromatographische Auftrennungen mit Toluol als Elutionsmittel und Umkristallisieren aus Ethanol **9** und **11** rein erhalten werden können. Angaben zu **9** und **11** stehen in den Tabellen VI und VII.

Reduktion nach Huang-Minlon von Acyldibenzothiophenen zu Alkyldibenzothiophenen. Das Gemisch aus **9**, **10**, **11** oder die reinen Verbindungen **9** oder **11** werden entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B reduziert. Angaben zu **2** und **4** stehen in den Tabellen VIII und IX.

Oxidation von Alkyldibenzothiophenen zu Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden. Das Gemisch der Alkyl-DBT **2**, **3**, **4** oder die reinen Alkyl-DBT **2** oder **4** werden entsprechend der Allgemeinen

TABELLE VI
Daten von 2- und 4-Acyldibenzothiophenen **9** und **11**

9, 11	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
						C	H	S
9a	2-Acetyldibenzo- thiophen	18 *	111.8 ^{b,c}	99.9	C ₁₄ H ₁₀ OS (226.29)			
11a	4-Acetyldibenzo- thiophen	4	132.6 ^d	99.9	C ₁₄ H ₁₀ OS (226.29)			
9b	2-Propionyldi- benzothiophen	42	68.5 *	94	C ₁₅ H ₁₂ OS (240.32)			
11b	4-Propionyldi- benzothiophen	9	117.9	98	C ₁₅ H ₁₂ OS (240.32)			
9c	2-Butyryldibenzo- thiophen	48	42.7	95	C ₁₆ H ₁₄ OS (254.35)			
11c	4-Butyryldibenzo- thiophen	15	90	99.9	C ₁₆ H ₁₄ OS (254.35)	Ber. 75.56	5.55	12.61
9d	2-Valeryldibenzo- thiophen	n.b. ^f	64	92.7	C ₁₇ H ₁₆ OS (268.38)	Gef. 75.02	5.68	12.61
11d	4-Valeryldibenzo- thiophen	n.b.	118–119 ^g	99.5	C ₁₇ H ₁₆ OS (268.38)	Ber. 76.08	6.01	11.95
						Gef. 76.17	6.14	11.92
						Ber. 76.08	6.01	11.95
						Gef. 75.92	5.95	11.96

* Lit. ⁷ 70% (roh), ^b Lit. ⁸ 111–112°C, ^c Lit. ⁷ 111°C, ^d Lit. ⁸ 128–129°C, ^e Lit. ¹⁴ 72–72.5°C,

^f n.b. = nicht bestimmt, ^g Lit. ¹⁵ 116–117°C.

TABELLE VII
¹H-NMR-Daten von 2- und 4-Acyldibenzothiophenen 9 und 11

9, 11	Name	δ
9a	2-Acetyldibenzo- thiophen	2.77 (s, 3 H, CH ₃), 7.43 - 7.77 (m, 2 H, arom. 7-, 8-H), 7.80 - 8.13 (m, 3 H, arom. 3-, 4-, 6-H), 8.13 - 8.47 (m, 1 H, arom. 9-H), 8.80 (s, 1 H, arom. 1-H).
11a	4-Acetyldibenzo- thiophen	2.80 (s, 3 H, CH ₃), 7.37 - 7.83 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.83 - 8.57 (m, 4 H, arom. 1-, 3-, 6-, 9-H).
9b	2-Propionyldibenzo- thiophen	1.27 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 3.07 (q, <i>J</i> = 6 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.23 - 7.63 (m, 2 H, arom. 7-, 8-H), 7.70 - 8.48 (m, 4 H, arom. 3-, 4-, 6-, 9-H), 8.72 (s, 1 H, arom. 1-H).
11b	4-Propionyldibenzo- thiophen	1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 3.17 (q, <i>J</i> = 6 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.37 - 7.70 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.77 - 8.50 (m, 4 H, arom. 1-, 3-, 6-, 9-H).
9c	2-Butyryldibenzo- thiophen	1.05 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.50 - 2.15 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.03 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.33 - 7.67 (m, 2 H, arom. 7-, 8-H), 7.70 - 8.07 (m, 3 H, arom. 3-, 4-, 6-H), 8.07 - 8.53 (m, 1 H, arom. 9-H), 8.77 (s, 1 H, arom. 1-H).
11c	4-Butyryldibenzo- thiophen	1.03 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.53 - 2.20 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.07 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.30 - 7.70 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.77 - 8.43 (m, 4 H, arom. 1-, 3-, 6-, 9-H).
9d	2-Valeryldibenzo- thiophen	0.98 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.15 - 2.03 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 3.00 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.28 - 7.53 (m, 2 H, arom. 7-, 8-H), 7.65 - 7.95 (m, 3 H, arom. 3-, 4-, 6-H), 8.02 - 8.27 (m, 1 H, arom. 9-H), 8.67 (s, 1 H, arom. 1-H).
11d	4-Valeryldibenzo- thiophen	0.97 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.13 - 2.07 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 3.03 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.23 - 7.57 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.70 - 8.35 (m, 4 H, arom. 1-, 3-, 6-, 9-H).

Arbeitsvorschrift C oxidiert. Die 5,5-Dioxidgemische 2*, 3*, 4* können säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Elutionsmittel in die Isomeren aufgetrennt werden. Angaben zu 2* und 4* stehen in den Tabellen X und XI.

Reduktion von Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden zu Alkyldibenzothiophenen mit Lithiumaluminiumhydrid. Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Molverhältnis 5,5-Dioxid:LiAlH₄ = 1:5. Man gibt zur Lösung von Alkyl-DBT-5,5-dioxid in trockenem Ether 1M etherische Lithiumaluminiumhydridlösung, läßt 5 h sieden, kühlt auf 0°C ab, hydrolysiert mit Eiswasser, löst den ausgefallenen Niederschlag mit 10proz. Salzsäure, trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 3mal mit je 10 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Calciumchlorid, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu 2 und 4 stehen in den Tabellen VIII und IX.

TABELLE VIII
Daten von 2- und 4-Alkyldibenzothiophenen 2 und 4

2, 4	Name	Ausb.	Schmp.	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
		[%] (Darst. aus)	[°C]			C	H	S
2a	2-Methyldibenzo- thiophen	89 (12) ^a	85 ^b		C ₁₃ H ₁₀ S (198.28)			
4a	4-Methyldibenzo- thiophen	91 (8) ^c 37 (4a*)	66.5 ^d		C ₁₃ H ₁₀ S (198.28)			
2b	2-Ethyldibenzo- thiophen	89 (12) ^a 46 (9a) ^e 86 (2b*)	Öl ^f	99.9	C ₁₅ H ₁₂ S (212.31)			
4b	4-Ethyldibenzo- thiophen	^b (8) ⁱ 26 (11a) 27 (4b*)	40 ^{jk}	99.9	C ₁₅ H ₁₂ S (212.31)	Ber. 79.20 Gef. 79.34	5.70 5.77	15.10 15.01
2c	2-Propyldibenzo- thiophen	100 (9b) 94 (2c*)	35.8	94	C ₁₆ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60 Gef. 79.57	6.24 6.31	14.17 14.14
4c	4-Propyldibenzo- thiophen	69 (8) 70 (11b) 38 (4c*)	Öl ^l	95	C ₁₆ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60 Gef. 79.62	6.24 6.34	14.17 14.18
2d	2-Butyldibenzo- thiophen	88 (9c) 81 (2d*)	Öl	91	C ₁₇ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 79.99	6.71 6.70	13.34 13.19
4d	4-Butyldibenzo- thiophen	68 (8) 95 (11e) 34 (4d*)	37.9	96	C ₁₇ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 79.99	6.71 7.00	13.34 13.24
2e	2-Pentyldibenzo- thiophen	45 (2e*)	Öl	96.9	C ₁₇ H ₁₆ S (254.39)	Ber. 80.27 Gef. 80.43	7.13 7.43	12.60 11.94
4e	4-Pentyldibenzo- thiophen	50 (4e*)	17-18	98.2	C ₁₇ H ₁₆ S (254.39)	Ber. 80.27 Gef. 80.14	7.13 7.42	12.60 12.17

^a Lit. ¹⁰ 90%, ^b Lit. ¹⁶ 85°C, ^c Lit. ¹⁷ 56%, ^d Lit. ¹⁷ 66-66.5°C, ^e Lit. ⁸ 82%, ^f Lit. ⁸ Öl, ^g Lit. ⁸ 69%,
^h 98% Rohprodukt, ⁱ Lit. ⁸ 86%, ^j Lit. ⁸ Öl, ^k Lit. ¹¹ 35-37°C, ^l Lit. ¹¹ Öl

TABELLE IX
¹H-NMR-Daten von 2- und 4-Alkyldibenzothiophenen 2 und 4

2, 4	Name	δ
2a	2-Methyldibenzo- thiophen	2.60 (s, 3 H, CH ₃), 7.27 - 7.57 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.47 - 7.90 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 7.97 (s, 1 H, arom. 1-H), 8.03 - 8.30 (m, 1 H, arom. 9-H).
4a	4-Methyldibenzo- thiophen	2.56 (s, 3 H, CH ₃), 7.22 - 7.60 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.73 - 8.36 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
2b	2-Ethyldibenzo- thiophen	1.33 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 2.82 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.37 - 7.63 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.70 - 7.93 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.03 (s, 1 H, arom. 1-H), 8.10 - 8.30 (m, 1 H, arom. 9-H).
4b	4-Ethyldibenzo- thiophen	1.40 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 2.92 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.27 - 7.63 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.73 - 8.27 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
2c	2-Propyldibenzo- thiophen	0.97 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.50 - 2.00 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.77 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.27 - 7.63 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.67 - 7.90 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.00 (s, 1 H, arom. 1-H), 8.07 - 8.30 (m, 1 H, arom. 9-H).

TABELLE IX (Continued)

2, 4	Name	δ
4c	4-Propyldibenzo- thiophen	1.00 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.67 - 2.17 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.87 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.28 - 7.67 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.80 - 8.37 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
2d	2-Butyldibenzo- thiophen	0.95 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.16 - 2.07 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.80 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.13 - 7.60 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.65 - 7.87 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 7.97 (s, 1 H, arom. 1-H), 8.04 - 8.33 (m, 1 H, arom. 9-H).
4d	4-Butyldibenzo- thiophen	0.95 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.20 - 2.10 (m, 4 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.87 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.13 - 7.67 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.70 - 8.40 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
2e	2-Pentyldibenzo- thiophen	0.92 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.17 - 2.00 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.77 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.32 - 7.59 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.67 - 7.90 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 7.96 (s, 1 H, arom. 1-H), 8.09 - 8.27 (m, 1 H, arom. 9-H).
4e	4-Pentyldibenzo- thiophen	0.90 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.17 - 2.10 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 2.87 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 7.20 - 7.67 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.73 - 8.25 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).

TABELLE X

Daten von 2- und 4-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 2* und 4* und von 2- und 4-Valeryldibenzothiophen-5,5-dioxid (9d* und 11d*)

2*, 4* 9d*, 11d*	Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten C H S
2a*	2-Methyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	n.b. (2a) ^a	199 ^b		$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (230.28)	
4a*	4-Methyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	n.b. (4a) ^c	189 ^d		$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (230.28)	
2b*	2-Ethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	75 (2b)	134.5	>99	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (244.32)	Ber. 68.83 4.95 13.12 Gef. 68.82 5.08 13.22
4b*	4-Ethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	83 (4b)	128	>99	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (244.32)	Ber. 68.83 4.95 13.12 Gef. 68.88 5.01 13.12
2c*	2-Propyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	71 (2c)	105.5	>99	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258.33)	Ber. 69.74 5.46 12.41 Gef. 69.61 5.48 12.56
4c*	4-Propyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	88 (4c)	95.5	>99	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (258.33)	Ber. 69.74 5.46 12.41 Gef. 69.78 5.46 12.32
2d*	2-Butyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	88 (2d)	89.3	>99	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (272.36)	Ber. 70.56 5.92 11.77 Gef. 70.12 5.95 11.83
4d*	4-Butyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	83 (4d)	77.3	>99	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (272.36)	Ber. 70.56 5.92 11.77 Gef. 69.91 5.73 11.77
2e*	2-Pentyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	50 (9d*)	72.5-73	>99	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (286.39)	Ber. 71.29 6.33 11.19 Gef. 71.39 6.42 11.05
4e*	4-Pentyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	"	78-78.5	98	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$ (286.39)	Ber. 71.29 6.33 11.19 Gef. 71.30 6.35 11.10
9d*	2-Valeryldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	78 (9d)	141-143		$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (300.37)	Ber. 67.98 5.37 10.67 Gef. 68.02 5.66 10.52
11d*	4-Valeryldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	"	153		$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{S}$ (300.37)	Ber. 67.98 5.37 10.67 Gef. 67.28 5.30 10.80

^a Lit. ^a 52%, ^b Lit. ^a 197-199°C, ^c Lit. ^a 47%, ^d Lit. ^a 204-205°C, * isoliert aus der Isomerenmischung 2e*, 3e*, 4e*,
^f isoliert aus der Isomerenmischung 9d*, 10d*, 11d*.

TABELLE XI

¹H-NMR-Daten von 2- und 4-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 2* und 4* und von 2- und 4-Valeryldibenzothiophen-5,5-dioxid (9d* und 11d*)

2*, 4*, 9d*, 11d*	Name	δ
2a*	2-Methyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	2.43 (s, 3 H, CH ₃), 7.18 – 8.00 (m, 7 H, arom. H).
4a*	4-Methyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	2.68 (s, 3 H, CH ₃), 7.10 – 7.90 (m, 7 H, arom. H).
2b*	2-Ethyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.30 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 2.80 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.37 – 8.07 (m, 7 H, arom. H).
4b*	4-Ethyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.40 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 3.12 (q, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.23 – 7.97 (m, 7 H, arom. H).
2c*	2-Propyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.97 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.37 – 2.07 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.70 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.17 – 7.97 (m, 7 H, arom. H).
4c*	4-Propyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.03 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.50 – 2.20 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 3.05 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.20 – 8.00 (m, 7 H, arom. H).
2d*	2-Butyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.93 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.13 – 1.87 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 2.73 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.20 – 7.97 (m, 7 H, arom. H).
4d*	4-Butyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.97 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.13 – 2.00 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 3.05 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.13 – 7.93 (m, 7 H, arom. H).
2e*	2-Pentyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.90 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 1.17 – 1.90 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 2.70 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 7.33 – 7.88 (m, 7 H, arom. H).
4e*	4-Pentyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.90 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 1.15 – 1.97 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 3.04 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 7.21 – 7.92 (m, 7 H, arom. H).
9d*	2-Valeryldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.97 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.23 – 2.03 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 3.02 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.50 – 8.19 (m, 6 H, arom. 3-, 4-, 6-, 7-, 8-, 9-H), 8.35 (s, 1 H, arom. 1-H).
11d*	4-Valeryldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.93 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.15 – 2.07 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 3.03 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.45 – 8.10 (m, 7 H, arom. H).

Arbeitsvorschriften zu Schema III

4-Alkyldibenzothiophene 4 aus DBT (8). Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Mengenangaben stehen in Tabelle II. Zu einer gerührten Lösung von 5.0 g (27 mmol) **8** in 150 ml trockenem Ether/THF (1:1) wird bei –5°C bis 0°C 23proz. BuLi-Lösung getropft. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur erhitzt man 1 h unter Rückfluß. Danach wird auf –5°C abgekühlt und das Alkylierungsmittel zuge tropft, anschließend läßt man 1 h siedend. Dann wird mit Eiswasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **4** stehen in den Tabellen VIII und IX.

TABELLE XII

Daten von 7-Acyl- und 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen **15** und **18** und von 7-Acyl- und 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen-5,5-dioxiden **15*** und **18***

16, 18, 15*, 18*	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)
15a	7-Acetyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	43	71.1 ^a	C ₁₄ H ₁₄ OS (230.33)
15b	7-Propionyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	49	87	C ₁₅ H ₁₆ OS (244.35)
15c	7-Butyryl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	43	46.5	C ₁₆ H ₁₈ OS (268.38)
15d	7-Valeryl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	48	60.5	C ₁₇ H ₂₀ OS (272.41)
18a	7-Ethyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	82 ^b	33.5 ^{c,d}	C ₁₄ H ₁₆ S (216.35)
18b	7-Propyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	81	01	C ₁₅ H ₁₈ S (230.37)
18c	7-Butyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	93	01	C ₁₆ H ₂₀ S (244.39)
18d	7-Pentyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen	69	34	C ₁₇ H ₂₂ S (258.42)
15a*	7-Acetyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	62	158.8	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ S (262.33)
15b*	7-Propionyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	59	146	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ S (276.35)
15c*	7-Butyryl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	44	143	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ S (290.38)
15d*	7-Valeryl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	27	141	C ₁₇ H ₂₀ O ₃ S (304.41)
18a*	7-Ethyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	94	103	C ₁₄ H ₁₆ O ₂ S (248.35)
18b*	7-Propyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	74	96	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ S (262.37)
18c*	7-Butyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	90	74.5	C ₁₆ H ₂₀ O ₂ S (276.39)
18d*	7-Pentyl-1,2,3,4-tetra- hydrodibenzothiophen-5,5- dioxid	60	61.5	C ₁₇ H ₂₂ O ₂ S (290.42)

^a Lit. ¹⁰ 71.5°C, ^b Lit. ¹⁰ 92%, ^c Lit. ¹⁰ 33.5°C, ^d Lit. ¹⁰ 32.5°C.

2-Alkyl-DBT **2** aus 2-Brom-DBT (**12**). Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Man suspendiert 2-Brom-DBT (**12**)¹⁶ in Diethylether, kühlt auf 0°C ab, tropft 23proz. BuLi (10% Überschuß) zu und läßt 2 bis 3 min reagieren. Danach gibt man tropfenweise Dialkylsulfat (10% Überschuß) in 20 ml Ether zu und läßt 2 h bei 20°C weiter rühren. Anschließend wird bei 0°C mit Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase ausgeethert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt oder aus Ethanol umkristallisiert. Angaben zu **2** stehen in den Tabellen VIII und IX.

TABELLE XIII

¹H-NMR-Daten von 7-Acyl- und 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen **15** und **18** und von 7-Acyl- und 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen-5,5-dioxiden **15*** und **18***

15, 18, 15*, 18*	Name	δ
15a	7-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	1.80 - 2.12 (m, 4 H, 2-, 3-CH ₂), 2.70 (s, 3 H, CH ₃), 2.67 - 3.07 (m, 4 H, 1-, 4-CH ₂), 7.73 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.13 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.58 (s, 1 H, arom. 6-H).
15b	7-Propionyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	1.26 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 1.80 - 2.18 (m, 4 H, 2-, 3-CH ₂), 2.63 - 3.27 (m, 6 H, CH ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.67 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.08 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.55 (s, 1 H, arom. 6-H).
15c	7-Butyryl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	1.03 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.67 - 2.20 (m, 6 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 2-, 3-CH ₂), 2.67 - 3.17 (m, 6 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.62 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.01 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.47 (s, 1 H, arom. 6-H).
15d	7-Valeryl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	0.95 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.15 - 2.10 (m, 8 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , 2-, 3-CH ₂), 2.63 - 3.15 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.60 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.98 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.41 (s, 1 H, arom. 6-H).
18a	7-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	1.28 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 1.77 - 2.20 (m, 4 H, 2-, 3-CH ₂), 2.55 - 3.01 (m, 6 H, CH ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.18 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.51 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.61 (s, 1 H, arom. 6-H).
18b	7-Propyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	0.91 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.39 - 2.07 (m, 6 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 2-, 3-CH ₂), 2.53 - 2.90 (m, 6 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.12 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.49 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.55 (s, 1 H, arom. 6-H).
18c	7-Butyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	0.95 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.21 - 2.15 (m, 8 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , 2-, 3-CH ₂), 2.58 - 3.05 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.25 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.62 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.68 (s, 1 H, arom. 6-H).
18d	7-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen	0.88 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 1.17 - 2.03 (m, 10 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ , 2-, 3-CH ₂), 2.59 - 3.00 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃ , 1-, 4-CH ₂), 7.19 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.63 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.60 (s, 1 H, arom. 6-H).
15a*	7-Acetyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen-5,5-dioxid	1.74 - 2.05 (m, 4 H, 2-, 3-CH ₂), 2.44 - 2.72 (m, 4 H, 1-, 4-CH ₂), 2.65 (s, 3 H, CH ₃), 7.42 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.21 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.21 (s, 1 H, arom. 6-H).
15b*	7-Propionyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen-5,5-dioxid	1.23 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 1.75 - 2.02 (m, 4 H, 2-, 3-CH ₂), 2.41 - 2.70 (m, 4 H, 1-, 4-CH ₂), 2.98 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.38 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.25 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.27 (s, 1 H, arom. 6-H).

TABELLE XIII (Continued)

15, 16, 15*, 18*	Name	δ
15c*	7-Butyryl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	1.12 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.60 - 2.08 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2-, 3- CH_2), 2.40 - 2.70 (m, 4 H, 1-, 4- CH_2), 2.93 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.33 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.13 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.21 (s, 1 H, arom. 6-H).
16d*	7-Valeryl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	0.97 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.23 - 2.10 (m, 8 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 2-, 3- CH_2), 2.40 - 2.73 (m, 4 H, 1-, 4- CH_2), 3.00 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.43 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 8.23 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 8.31 (s, 1 H, arom. 6-H).
18a*	7-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	1.27 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 1.71 - 2.05 (m, 4 H, 2-, 3- CH_2), 2.33 - 2.97 (m, 6 H, CH_2CH_3 , 1-, 4- CH_2), 7.25 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.40 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.58 (s, 1 H, arom. 6-H).
18b*	7-Propyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	0.93 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 - 2.07 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 2-, 3- CH_2), 2.35 - 2.85 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 1-, 4- CH_2), 7.23 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.45 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.63 (s, 1 H, arom. 6-H).
18c*	7-Butyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	0.93 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.17 - 2.05 (m, 8 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 2-, 3- CH_2), 2.32 - 2.87 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$, 1-, 4- CH_2), 7.23 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.41 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.60 (s, 1 H, arom. 6-H).
18d*	7-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo- thiophen-5,5-dioxid	0.90 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.13 - 2.00 (m, 10 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 2-, 3- CH_2), 2.37 - 2.85 (m, 6 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, 1-, 4- CH_2), 7.27 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 9-H), 7.45 (d, $J = 8$ Hz, 1 H, arom. 8-H), 7.65 (s, 1 H, arom. 6-H).

Arbeitsvorschrift zu Schema IV

3-Methyldibenzothiophen (3a). 0.85 g (3.2 mmol) 3-Brom-DBT (13)¹⁹ werden mit 2.9 ml einer 1.6M Lösung von BuLi in Hexan (4.6 mmol BuLi) und 0.4 ml (3.6 mmol) Dimethylsulfat nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift G zu 3a umgesetzt. Das Rohprodukt 3a wird zur weiteren Reinigung zum 5,5-Dioxid 3a* nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift C oxidiert. 3a* wird nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E zu 3a reduziert. Angaben zu 3a und 3a* stehen in den Tabellen XIV und XV.

Arbeitsvorschriften zu Schema V

Acylierung von 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen (14). 14,¹² Säurechlorid und Aluminiumchlorid werden im Molverhältnis 1:1:2 entsprechend der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D umgesetzt. Die 7-Acylverbindungen 15 werden durch säulenchromatographische Reinigung mit Toluol als Elutionsmittel und Umkristallisieren aus Ethanol rein erhalten. Angaben zu den 7-Acyl-1,2,3,4-tetrahydro-DBT 15 stehen in den Tabellen XII und XIII.

Reduktion von 7-Acyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen 15 zu 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen 18. 15 wird nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B zu 18 reduziert. Angaben zu den 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydro-DBT 18 stehen in den Tabellen XII und XIII.

TABELLE XIV
Daten von 3-Alkyldibenzothiophenen 3 und 3-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 3*

3, 3*	Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
						C	H	S
3a	3-Methyldibenzo- thiophen	83 (3a*)	80 a,b	99.0	C ₁₃ H ₁₀ S (198.28)			
3b	3-Ethyldibenzo- thiophen	41 (18a)	58 °	98.6	C ₁₄ H ₁₂ S (212.31)			
3c	3-Propyldibenzo- thiophen	32 (18b)	46	95.3	C ₁₄ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60	6.23	14.16
3d	3-Butyldibenzo- thiophen	51 (18c)	28	96.9	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Gef. 79.65	6.34	14.11
3e	3-Pentyldibenzo- thiophen	27 (18d)	23	96.7	C ₁₇ H ₁₈ S (254.39)	Ber. 79.95	6.71	13.34
3a*	3-Methyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	10 (13)	191.7 d	96.6	C ₁₃ H ₁₀ O ₂ S (230.28)	Gef. 79.72	6.65	13.18
3b*	3-Ethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	78 (3b)	127.5		C ₁₄ H ₁₂ O ₂ S (244.32)	Ber. 80.27	7.13	12.60
3c*	3-Propyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	65 (3c)	106	99.1	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Gef. 80.35	7.04	12.39
3d*	3-Butyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	32 (3d)	87.4	99	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 69.74	5.46	12.41
3e*	3-Pentyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid	64 (3e)	108	98.5	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ S (286.39)	Gef. 69.66	5.39	12.32
						Ber. 70.56	5.92	11.77
						Gef. 70.53	5.64	11.66
						Ber. 71.29	6.33	11.19
						Gef. 70.88	6.18	11.10

* Lit. ° 78–79°C, ° Lit. ° 82–82.5°C, ° Lit. ° Öl, d Lit. ° 184–185°C.

TABELLE XV
1H-NMR-Daten von 3-Alkyldibenzothiophenen 3 und 3-Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 3*

3, 3*	Name	δ
3a	3-Methyldibenzo- thiophen	2.49 (s, 3 H, CH ₃), 7.33 – 7.58 (m, 3 H, arom. 2–, 7–, 8–H), 7.69 (s, 1 H, arom. 4–H), 7.79 – 7.98 (m, 1 H, arom. 6–H), 8.00 – 8.27 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
3b	3-Ethyldibenzo- thiophen	1.34 (t, J = 8 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 2.73 (q, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.39 – 7.77 (m, 3 H, arom. 2–, 7–, 8–H), 7.89 (s, 1 H, arom. 4–H), 7.97 – 8.15 (m, 1 H, arom. 6–H), 8.15 – 8.45 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
3c	3-Propyldibenzo- thiophen	0.95 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.41 – 2.07 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.65 (t, J = 8 Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.18 – 7.68 (m, 3 H, arom. 2–, 7–, 8–H), 7.68 (s, 1 H, arom. 4–H), 7.78 – 7.95 (m, 1 H, arom. 6–H), 7.98 – 8.21 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
3d	3-Butyldibenzo- thiophen	0.93 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.20 – 2.03 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 2.77 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.36 – 7.63 (m, 3 H, arom. 2–, 7–, 8–H), 7.73 (s, 1 H, arom. 4–H), 7.82 – 8.00 (m, 1 H, arom. 6–H), 8.07 – 8.38 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
3e	3-Pentyldibenzo- thiophen	0.89 (t, J = 6 Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 1.17 – 1.97 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 2.73 (t, J = 7 Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 7.18 – 7.51 (m, 3 H, arom. 2–, 7–, 8–H), 7.63 (s, 1 H, arom. 4–H), 7.73 –

TABELLE XV (Continued)

3, 3*	Name	δ
		7.90 (m, 1 H, arom. 6-H), 7.95 - 8.17 (m, 2 H, arom. 1-, 9-H).
3a*	3-Methyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	2.47 (s, 3 H, CH ₃), 7.35 - 8.03 (m, 7 H, arom. H).
3b*	3-Ethyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	1.29 (t, $J = 8$ Hz, 3 H, CH ₂ CH ₃), 2.87 (q, $J = 8$ Hz, 2 H, CH ₂ CH ₃), 7.37 - 8.00 (m, 7 H, arom. H).
3c*	3-Propyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.95 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.23 - 2.00 (m, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.68 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.30 - 7.93 (m, 7 H, arom. H).
3d*	3-Butyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.93 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.23 - 2.00 (m, 4 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 2.70 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.31 - 7.93 (m, 7 H, arom. H).
3e*	3-Pentyldibenzo- thiophen-5,5- dioxid	0.90 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 1.18 - 2.00 (m, 6 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 2.72 (t, $J = 8$ Hz, 2 H, CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₃), 7.30 - 7.93 (m, 7 H, arom. H).

Dehydrierung von 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen 18 zu 3-Alkyldibenzothiophenen 3. Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Die Lösung von **18** und *o*-Chloranil (Molverhältnis 1:2.2) in trockenem 1,4-Dioxan wird 5 h zum Sieden erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel. Angaben zu **3** stehen in den Tabellen XIV und XV.

Oxidation von 15, 18 und 3 zu den 5,5-Dioxiden 15, 18* und 3*.* **15**, **18** oder **3** wird nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift C zu **15***, **18*** oder **3*** oxidiert. Angaben zu **15***, **18*** und **3*** stehen in den Tabellen XII–XV.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. A. Garming für die Diskussion zu den NMR-Spektren und der Fa. Chemetall, Langelsheim, für die Bereitstellung von *n*-Butyllithium.

REFERENZEN

1. XV. Mitteilung, F. Boberg und A. Jachiewicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. W. Bruns, *Dissertation*, Techn. Univ. Clausthal, 1991.
3. D. Mußhoff, *Dissertation*, Techn. Univ. Clausthal, 1990.
4. J. Ashby, M. Ayad und O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1744 (1974).
5. H. Gilman und G. R. Wilder, *J. Org. Chem.*, **22**, 523 (1957).
6. M. L. Tedjamulia, Y. Tominaga, R. N. Castle und M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1485 (1983).
7. H. Gilman und A. L. Jacoby, *J. Org. Chem.*, **3**, 108 (1938).
8. A. Burger, W. B. Wartman und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2628 (1938).
9. Ng. Ph. Buu-Hoi, P. Cagniant und R. Royer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 473 (1949).
10. A. W. Ralston und C. W. Christensen, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 194 (1937).
11. A. R. Katritzky und S. Perumal, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 1737 (1990).
12. K. Rabindran und B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **36**, 411 (1952).
13. P. Cagniant, D. Cagniant und M. Mennrath, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1765 (1964).
14. A. Burger und H. W. Bryant, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1054 (1941).
15. H. Gilman und D. L. Esmay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 233 (1953).
16. J. Gourier und P. Canonne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3110 (1973).
17. E. Campagne, L. Hewitt und J. Ashby, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 553 (1969).
18. P. Cagniant und D. Cagniant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 336 (1952).
19. H. Gilman und R. K. Ingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3843 (1953).
20. E. Campagne und J. Ashby, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 517 (1969).