

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 XVII.¹

DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM VERZWEIGTEN C₃ - C₅-ALKYLREST

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

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Erdöltechnik - Erdölchemie

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruns, Wolfgang , Kaller, Rose and Mußhoff, Dagmar(1992)
'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVII.¹ DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM VERZWEIGTEN C₃ - C₅-
ALKYLREST', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 72: 1, 33 — 47

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031537

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031537>

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 XVII.¹ DIBENZOTHIOPHENE MIT EINEM VERZWEIGTEN C₃ - C₅-ALKYLREST

FRIEDRICH BOBERG,[†] WOLFGANG BRUNS, ROSE KALLER und
 DAGMAR MÜBHOFF

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

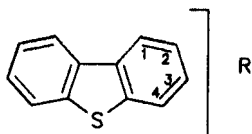
(Received July 17, 1992)

The preparation of all positional isomers of dibenzothiophenes with one isopropyl- or *tert*-butyl-group, of 2-isobutyldibenzothiophene, 3-neopentyldibenzothiophene and of all corresponding 5,5-dioxides is described. ¹H-NMR-data and GC-purities are given.

Die Darstellung von allen stellungsisomeren Dibenzothiophenen mit einem Isopropyl- oder *tert*-Butyl-Rest, von 2-Isobutyldibenzothiophen, 3-Neopentyldibenzothiophen und von allen zugehörigen 5,5-Dioxiden wird beschrieben. ¹H-NMR-Daten und GC-Reinheiten werden gebracht.

Key words: Alkyldibenzothiophenes; isopropyldibenzothiophenes; *tert*-butyldibenzothiophenes; 2-isobutyldibenzothiophene; 3-neopentyldibenzothiophene; alkyldibenzothiophene-5,5-dioxides.

In Fortsetzung der Untersuchungen über Schwefelverbindungen in höhersiedenden Erdölfraktionen¹ haben wir die Monoalkyldibenzothiophene (Monoalkyl-DBT) **1–4** und die zugehörigen 5,5-Dioxide **1*–4***, jeweils mit verzweigten C₃ - C₅-Seitenketten, synthetisiert.

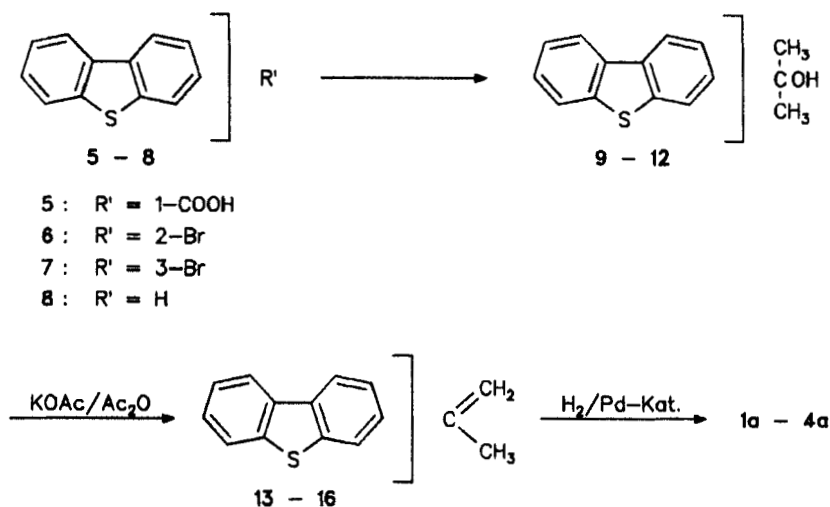


1 – 4
1* – 4* : SO₂ anstelle S

1 – 4	Stellung R	1 – 4	R
1* – 4*		1* – 4*	
1, 1*	1–	a	CH(CH ₃) ₂
2, 2*	2–	b	C(CH ₃) ₃
3, 3*	3–	2c, 2c*	CH ₂ CH(CH ₃) ₂
4, 4*	4–	3d, 3d*	CH ₂ C(CH ₃) ₃

Die Synthesen werden anhand der Reaktionsschemata **1 – 6** besprochen.

[†]Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

Schema 1: Isopropyldibenzothioephene **1a** – **4a**

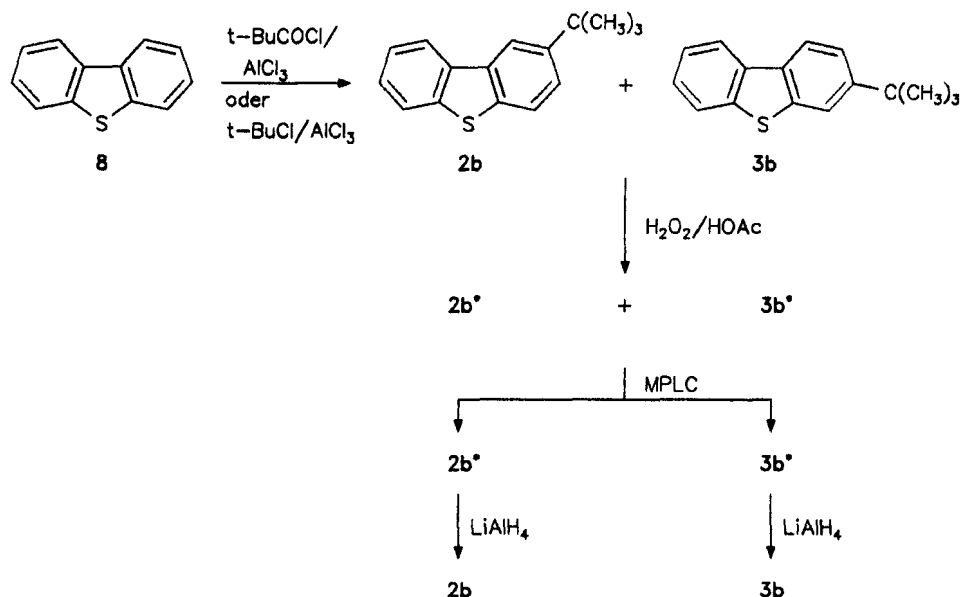
5 – 16, 1a – 4a	Stellung Substituent
5, 9, 13, 1a	1-
6, 10, 14, 2a	2-
7, 11, 15, 3a	3-
8, 12, 16, 4a	4-

Die Ausgangsmaterialien und Zwischenprodukte für **1a** – **4a** stehen in der Tabelle zu Schema 1.

Ausgangsmaterial für 1-Isopropyl-DBT (**1a**) ist die DBT-1-carbonsäure (**5**),² deren Säurechlorid mit Methylmagnesiumbromid zum Alkohol **9** umgesetzt wird. 2- und 3-Brom-DBT (**6** und **7**)^{3,4} sind die Ausgangsverbindungen für die Darstellung von 2- und 3-Isopropyl-DBT (**2a** und **3a**) über die Alkohole **10** und **11**. Diese werden aus **6** und **7** durch Metallierung mit Butyllithium und Reaktion mit Aceton erhalten. Die Reaktionsfolgen entsprechen der Darstellung eines Isopropylfurans aus einem Furan nach Weyerstahl und Brendel.⁵ Aus der Metallierungslösung von **6** ist die Darstellung von **2a** mit Isopropylbromid oder Isopropyltosylat in Diethylether, THF, *n*-Hexan/THF, Diethylether/Xylol oder Diethylether/THF nicht gelungen.

4-Isopropyl-DBT (**4a**) wird aus DBT (**8**) synthetisiert, das mit Butyllithium metalliert und mit Aceton zum Alkohol **12** umgesetzt wird.

Zur Dehydrierung des Alkohols **11** zum Olefin **15** liegen auch Untersuchungen mit Kupfersulfat/Kieselgel in Tetrachlorethylen vor. Diese Methode⁶ erfordert kürzere Reaktionszeiten und liefert weniger Nebenprodukte als die Dehydratisierung mit Kaliumacetat in Acetanhydrid.

Schema 2: 2- und 3-*tert*-Butyl-DBT (**2b** und **3b**)

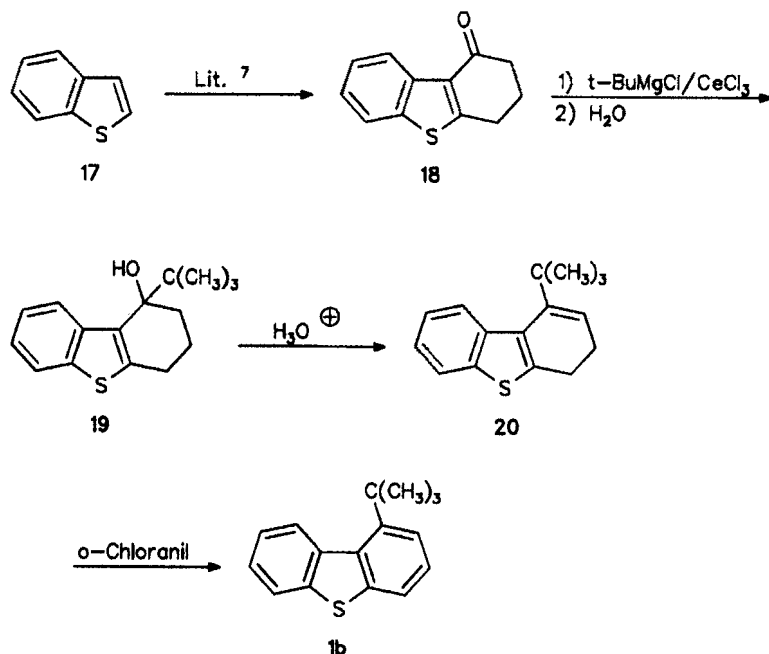
Im allgemeinen gilt für die Isomerenverteilung bei der Acylierung von DBT (**8**) 2- >> 4- > 3-Isomeres.¹ Die Reaktion von DBT (**8**) mit Pivalinsäurechlorid und AlCl_3 liefert keine Acylverbindungen, sondern das Gemisch der Alkylverbindungen **2b** und **3b**, die nach GC-Untersuchungen in etwa gleichen Mengen entstehen. Gemische gleicher Zusammensetzung werden auch mit *tert*-Butylchlorid erhalten. Konstitutionsbeweise für **2b** und **3b** sind gefundene und nach der Inkrementenmethode¹² berechnete ^1H -NMR-Daten, ^1H -NMR- und GC-Daten von allen *tert*-Butyl-DBT (**1b**, **2b**, **3b**, **4b**), von denen **1b** und **4b** nach Schema 3 und 4 auf eindeutigem Wege synthetisiert wurden.

Zur Wirkung von CeCl_3 bei der Reaktion von **18** und **21** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid zu **19** und **22** wird auf Untersuchungen von Imamoto und Mitarb.^{9,10} verwiesen. Nach ^1H -NMR- und IR-Untersuchungen liefert das Reaktionsprodukt aus **18** die Hydrolyseprodukte **19**, **20**, **1b**; aus **21** werden entsprechend **22**, **23**, **4b** erhalten. Die tertiären Alkohole **19** und **22** sind so instabil, daß alle Versuche zu ihrer Isolierung scheiterten. Disproportionierungen von **20** und **23** erklären **1b** und **4b**. Die anderen Disproportionierungsprodukte, 1- und 4-*tert*-Butyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen, konnten nicht nachgewiesen werden. Zur präparativen Darstellung von **1b** oder **4b** wird das angesäuerte Hydrolysegemisch der Grignard-Reaktion, das überwiegend **20** oder **23** enthält, mit *o*-Chloranil aromatisiert.

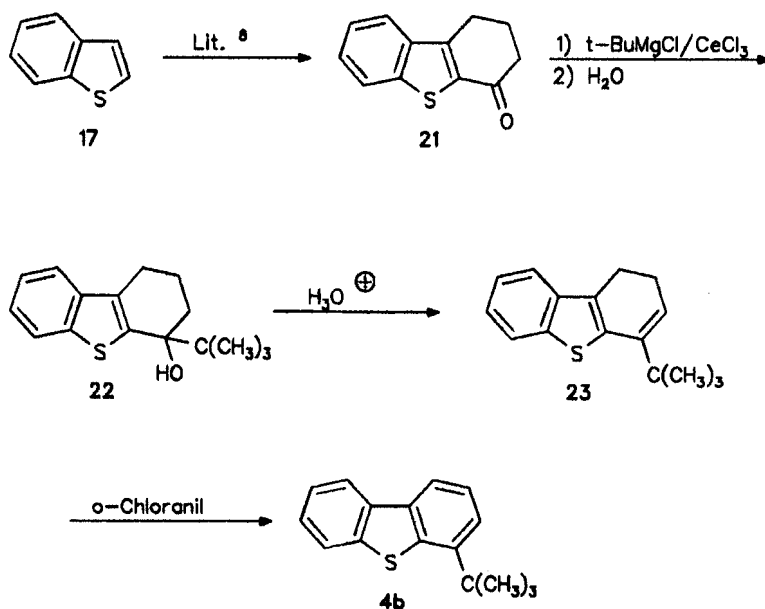
Im Gegensatz zur Reaktion von Pivalinsäurechlorid mit DBT (**8**, Schema 2) ist für die entsprechende Reaktion mit 1,2,3,4-Tetrahydro-DBT (**25**) die Acylierung die Hauptreaktion. Das Hauptacylierungsprodukt ist **26**. Konstitutionsbeweise für **26**, **27** und **3d** sind die ^1H -NMR-Spektren, die mit den Spektren von 7-Acyl-, 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophenen und 3-Alkyldibenzothiophenen, jeweils mit unverzweigten Resten¹ verglichen werden: Lage und Multiplizität der Aromatenprotonen stimmen jeweils überein.

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

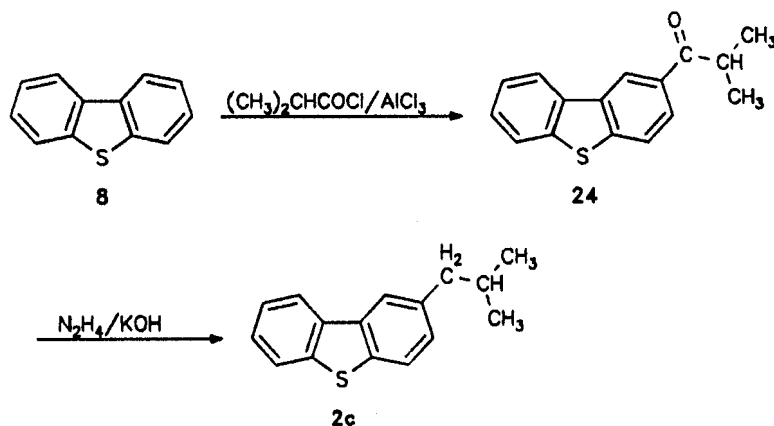
Schema 3: 1-*tert*-Butyl-DBT (1b)



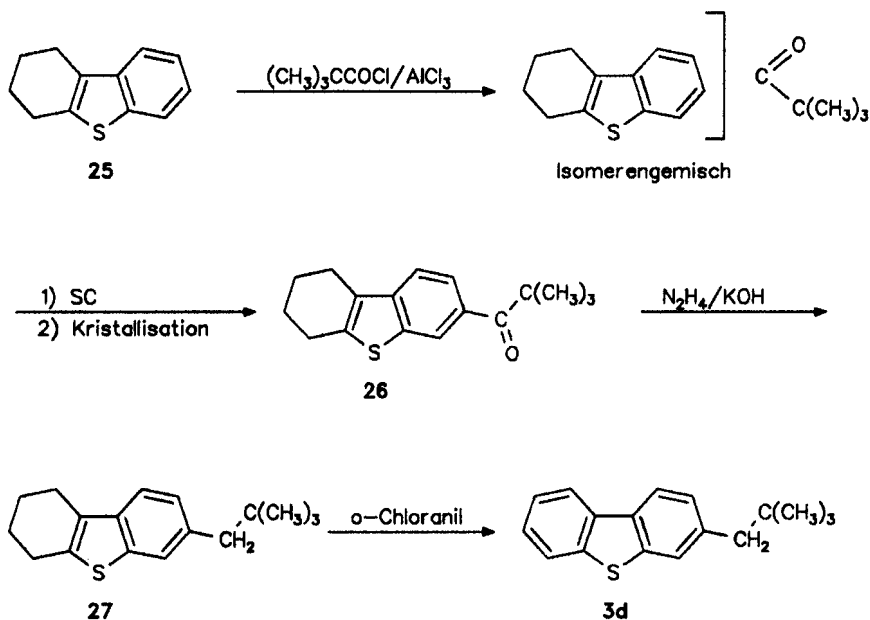
Schema 4: 4-*tert*-Butyl-DBT (4b)



Schema 5: 2-Isobutyl-DBT (2c)



Schema 6: 3-Neopentyl-DBT (3d)



Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben siehe Lit.¹¹ MPLC: Kieselgel 60, Korngröße 0.015–0.040 mm, Fa. Merck, Darmstadt. SC: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm, Fa. Merck, Darmstadt.

Arbeitsvorschriften zu Schema 1

2-(Dibenzothiophenyl)-2-propanole **10**, **11**, **12** aus Bromdibenzothiophen **6**,³ **7** oder Dibenzothiophen (**8**).¹³ Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Molverhältnis **6**, **7** oder **8**:BuLi:Aceton = 1:1.5:2. Zu einer gerührten Suspension von 20 mmol **6**, **7** oder **8** in 100 ml trockenem Ether wird bei -5°C eine 23proz. Lösung von BuLi in Hexan getropft. Man läßt 10 min rühren, tropft trockenes Aceton zu, läßt auf

TABELLE I
Daten von 2-(Dibenzothiophenyl)-2-propanolen 9–12 und Isopropenyldibenzothiophenen 13–16

	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
						C	H	S
9	2-(1-Dibenzothiophenyl)-2-propanol	42	87	99.2	C ₁₅ H ₁₄ OS (242.34)			
10	2-(2-Dibenzothiophenyl)-2-propanol	81	68.5		C ₁₅ H ₁₄ OS (242.34)			
11	2-(3-Dibenzothiophenyl)-2-propanol	60	101		C ₁₅ H ₁₄ OS (242.34)			
12	2-(4-Dibenzothiophenyl)-2-propanol	58	51	98.1	C ₁₅ H ₁₄ OS (242.34)			
13	1-Isopropenyldibenzothiophen	43	Öl	99.6	C ₁₅ H ₁₂ S (224.32)	Ber. Gef.	80.32 80.07	5.39 5.48
14	2-Isopropenyldibenzothiophen	53	Öl	82.5	C ₁₅ H ₁₂ S (224.32)			
15	3-Isopropenyldibenzothiophen	20	117	97.8	C ₁₅ H ₁₂ S (224.32)	Ber. Gef.	80.32 80.27	5.39 5.61
16	4-Isopropenyldibenzothiophen	20	Öl	99.7	C ₁₅ H ₁₂ S (224.32)	Ber. Gef.	80.32 80.10	5.39 5.53

TABELLE II
Daten von Isopropylidibenzothiophenen **1a-4a** und Isopropylidibenzothiophen-5,5-dioxiden **1a*-4a***

	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
						C	H	S
1a	1-Isopropylidibenzothiophen	92	Öl	98.3	C ₁₅ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60	6.23	14.16
2a^a	2-Isopropylidibenzothiophen	82	Öl	96.0	C ₁₅ H ₁₄ S (226.34)	Gef. 79.65	6.20	14.16
3a	3-Isopropylidibenzothiophen	77	96	95.4	C ₁₅ H ₁₄ S (226.34)	Ber. 79.60	6.23	14.16
4a	4-Isopropylidibenzothiophen	99	Öl	99.7	C ₁₅ H ₁₄ S (226.34)	Gef. 79.46	6.08	14.35
1a*	1-Isopropylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	71	147	99.9	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Ber. 79.28	6.30	13.60
2a*	2-Isopropylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	69	140	98.6	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Ber. 69.74	5.46	12.41
3a*	3-Isopropylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	84	187.5	99.6	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Gef. 69.59	5.67	12.42
4a*	4-Isopropylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	80	135.5	99.9	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ S (258.33)	Gef. 69.74	5.33	12.47
						Ber. 69.87	5.46	12.41
						Gef. 69.74	5.58	12.47
						Ber. 69.94	5.46	12.41
						Gef. 69.94	5.42	11.70

^aGC-Reinheit und Analysendaten von einem zusätzlich über **2a*** gereinigten Präparat.

TABELLE III

¹H-NMR-Daten von 2-(Dibenzothiophenyl)-2-propanolen 9–12, Isopropenyldibenzothiophenen 13–16, Isopropyldibenzothiophenen 1a–4a und Isopropyldibenzothiophen-5,5'-dioxiden 1a*–4a*

Name		δ
9	2-(1-Dibenzothio-phenyl)-2-propanol	1.85 (s, 6 H, 2 CH ₃), 2.07 (s, 1 H, OH), 7.31 – 7.63 (m, 4 H, arom. 2–, 3–, 7–, 8–H), 7.70 – 7.97 (m, 2 H, arom. 4–, 6–H), 9.28 – 9.50 (m, 1 H, arom. 9–H).
10	2-(2-Dibenzothio-phenyl)-2-propanol	1.66 (s, 6 H, 2 CH ₃), 2.09 (s, 1 H, OH), 7.28 – 7.65 (m, 3 H, arom. 3–, 7–, 8–H), 7.68 – 7.95 (m, 2 H, arom. 4–, 6–H), 8.08 – 8.40 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
11	2-(3-Dibenzothio-phenyl)-2-propanol	1.65 (s, 6 H, 2 CH ₃), 2.00 (s, 1 H, OH), 7.25 – 8.23 (m, 6 H, arom. 1–, 2–, 6–, 7–, 8–, 9–H), 8.02 (s, 1 H, arom. 4–H).
12	2-(4-Dibenzothio-phenyl)-2-propanol	1.75 (s, 6 H, 2 CH ₃), 2.13 (s, 1 H, OH), 7.25 – 7.61 (m, 4 H, arom. 2–, 3–, 7–, 8–H), 7.75 – 8.25 (m, 3 H, arom. 1–, 6–, 9–H).
13	1-Isopropenyl-dibenzothiophen	2.22 (s, 3 H, CH ₃), 5.30 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 5.40 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 7.20 – 7.58 (m, 4 H, arom. 2–, 3–, 7–, 8–H), 7.70 – 7.98 (m, 2 H, arom. 4–, 6–H), 8.31 – 8.53 (m, 1 H, arom. 9–H).
14	2-Isopropenyl-dibenzothiophen	2.23 (s, 3 H, CH ₃), 5.11 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 5.43 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 7.25 – 7.90 (m, 5 H, arom. 3–, 4–, 6–, 7–, 8–H), 8.00 – 8.25 (m, 2 H, arom. 1–, 9–H).
15	3-Isopropenyl-dibenzothiophen	2.22 (s, 3 H, CH ₃), 5.15 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 5.47 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 7.35 – 8.23 (m, 7 H, arom. H).
16	4-Isopropenyl-dibenzothiophen	2.25 (s, 3 H, CH ₃), 5.42 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 5.53 (d, <i>J</i> = 2 Hz, 1 H, CH ₂), 7.20 – 7.60 (m, 4 H, arom. 2–, 3–, 7–, 8–H), 7.71 – 8.37 (m, 3 H, arom. 1–, 6–, 9–H).

Raumtemperatur erwärmen und kocht 2.5 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird mit Eiswasser hydrolysiert. Man trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 2mal mit je 50 ml Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu 10, 11 und 12 stehen in den Tabellen I und III.

TABELLE III (Continued)

Name		δ
1a	1-Isopropyl-dibenzothiophen	1.47 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 4.05 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.33 – 8.05 (m, 6 H, arom. 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8-H), 8.31 – 8.55 (m, 1 H, arom. 9-H).
2a	2-Isopropyl-dibenzothiophen	1.35 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.10 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.20 – 7.57 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.63 – 8.27 (m, 4 H, arom. 1-, 4-, 6-, 9-H).
3a	3-Isopropyl-dibenzothiophen	1.35 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.08 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.18 – 7.67 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.80 (s, 1 H, arom. 4-H), 7.83 – 8.32 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
4a	4-Isopropyl-dibenzothiophen	1.42 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.23 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.21 – 7.63 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.73 – 8.27 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
1a*	1-Isopropyl-dibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.41 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.78 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.40 – 8.23 (m, 7 H, arom. H).
2a*	2-Isopropyl-dibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.30 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.02 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.25 – 7.98 (m, 7 H, arom. H).
3a*	3-Isopropyl-dibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.31 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.00 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.38 – 7.93 (m, 7 H, arom. H).
4a*	4-Isopropyl-dibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.40 (d, $J = 7$ Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.83 (sept, $J = 7$ Hz, 1 H, CH), 7.53 – 8.10 (m, 7 H, arom. H).

2-(1-Dibenzothiophenyl)-2-propanol (**9**) aus DBT-1-carbonsäure (**5**).² Eine Mischung aus 5.6 g (24.5 mmol) **5** und 10 ml Thionylchlorid wird 9 h zum Sieden erhitzt. Danach wird Thionylchlorid im Wasserstrahlpumpenvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 80 ml trockenem Ether gelöst, die Lösung wird bei 0°C zu einer Lösung von 30 ml einer 3M etherischen Methylmagnesiumbromidlösung (90 mmol CH₃MgBr) in 50 ml trockenem Ether getropft. Man erhitzt 3.5 h zum Sieden, kühlt auf 0°C ab, hydrolysiert mit Eiswasser, gibt 10 ml 15proz. wäBr. Ammoniumchloridlösung zu, trennt die Phasen, extrahiert die wäBrige Phase 2mal mit je 20 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **9** stehen in den Tabellen I und III.

Isopropenyldibenzothiophene 13–16 aus 2-(Dibenzothiophenyl)-2-propanolen 9–12 mit Kaliumacetat/Acetanhydrid. Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Molverhältnis **9**, **10**, **11** oder **12**:KOAc:Ac₂O = 1:1.3:3. 10 mmol **9**, **10**, **11** oder **12** und Kaliumacetat werden in Acetanhydrid 4 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 100 ml 10proz. wäBr. Natriumcarbonatlösung zu, schüttelt vorsichtig durch, extrahiert nach beendeter CO₂-Entwicklung 2mal mit je 100 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen 2mal mit Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **13–16** stehen in den Tabellen I und III.

3-Isopropenyldibenzothiophen (15) aus 2-(3-Dibenzothiophenyl)-2-propanol (11) mit Kupfersulfat/Kieselgel/Tetrachlorethylen. 600 mg (2.5 mmol) **11** und 3.2 g wasserfreies Kupfersulfat auf Kieselgel^b (2.5 mmol CuSO₄) werden in 50 ml trockenem Tetrachlorethylen 10 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Filtrückstand mit Dichlormethan gewaschen. Man destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel. Angaben zu **15** stehen in den Tabellen I und III.

Isopropyldibenzothiophene 1a–4a aus Isopropenyldibenzothiophenen 13–16. Allgemeine Arbeitsvorschrift C: 100 mg **13**, **14**, **15** oder **16** werden in 50 ml Ethanol mit 20 mg Pd-Katalysator (10% Pd auf Aktivkohle) hydriert. Man spült mit Stickstoff und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **1a–4a** stehen in den Tabellen II und III.

Arbeitsvorschriften zu Schema 2

2- und 3-tert-Butyldibenzothiophen-5,5-dioxid (2b und 3b*) aus Dibenzothiophen (8).* Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Molverhältnis **8**: Säurechlorid: AlCl₃ = 1:1:2.8. Man gibt zu einer gerührten Lösung von 54 mmol DBT (**8**) und Pivalinsäurechlorid in 100 ml trockenem Schwefelkohlenstoff bei 0°C portionsweise AlCl₃ und erhitzt 4 h zum Sieden. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand mit Eis und konz. Salzsäure hydrolysiert. Man extrahiert das Hydrolysegemisch 2mal mit Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel. Es wird eine Fraktion abgetrennt, die nach der GC-Analyse **8**, **2b** und **3b** enthält. Die Oxidation dieser Fraktion nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E liefert das Gemisch aus DBT-5,5-dioxid und den 5,5-Dioxiden **2b*** und **3b***, das mit MPLC mit Dichlormethan/Petrolether (2:1) als Elutionsmittel aufgetrennt wird. Angaben zu **2b*** und **3b*** stehen in den Tabellen IV und V.

Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxide 1–4* aus Alkyldibenzothiophenen 1–4.* Allgemeine Arbeitsvorschrift E: 100 mg Alkyl-DBT werden durch Erwärmen in Eisessig gelöst. Man gibt 1 ml 35proz. H₂O₂ zu, erhitzt die Mischung 10 min zum Sieden, gießt auf Eiswasser und saugt den Niederschlag ab. Die 5,5-Dioxide werden aus Ethanol umkristallisiert. Die weitere Reinigung kann säulenchromatographisch mit Dichlormethan als Elutionsmittel erfolgen.

Alkyldibenzothiophene aus Alkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden. Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Molverhältnis 5,5-Dioxid:LiAlH₄ = 1:5. Man gibt zur Lösung von 1 mmol 5,5-Dioxid in 40 ml trockenem Ether eine 1M etherische Lithiumaluminiumhydridlösung, erhitzt 5 h zum 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 **2b** und **3b** stehen in den Tabellen IV und V.

Arbeitsvorschriften zu Schema 3 und 4

tert-Butyldihydrodibenzothiophen 20 oder 23 aus 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophenon 18⁷ oder 21.⁸ Molverhältnis **18** oder **21**:CeCl₃:*t*-BuCl = 1:1.5:3. 28 mmol wasserfreies CeCl₃ werden bei Raumtemperatur in 50 ml frisch über LiAlH₄ destilliertem THF unter Stickstoff suspendiert. Man kühlt auf 0°C ab, gibt eine aus *tert*-Butylchlorid und Magnesium in trockenem THF hergestellte Grignard-Lösung zu, läßt 1.5 h bei 0°C weiterwühren, tropft eine Lösung von **18** oder **21** in trockenem THF zu, entfernt das Kühlbad, läßt weitere 1.5 h rühren und hydrolysiert mit Eiswasser. Die Reaktionsmischung wird mit 25 ml verd. Salzsäure (1:1) geschüttelt. Man trennt die Phasen, extrahiert die wäßrige Phase 3mal mit je 50 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über Calciumchlorid, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird säulenchromatographisch mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Nach GC sind **20** durch **1b** und **23** durch **4b** verunreinigt. Angaben zu **20** und **23** stehen in den Tabellen IV und V.

tert-Butyldibenzothiophen 1b oder 4b aus tert-Butyldihydrodibenzothiophen 20 oder 23. Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Molverhältnis **20** oder **23**:*o*-Chloranil = 1:2. Eine Lösung von 0.8 mmol **20** oder

TABELLE IV
Daten von 1-*tert*-Butyl-3,4-dihydrodibenzothiophen (20), 4-*tert*-Butyl-1,2-dihydrodibenzothiophen (23), *tert*-Butyldibenzothiophenen 1b-4b und *tert*-Butyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1b*-4b*

	Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten			
						C	H	S	
20	1- <i>tert</i> -Butyl-3,4-dihydrodibenzothiophen	9 (18) ^a	Öl		C ₁₆ H ₁₈ S (242.38)				
23	4- <i>tert</i> -Butyl-1,2-dihydrodibenzothiophen	7 (21) ^b	Öl		C ₁₆ H ₁₈ S (242.38)				
1b	1- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen	75 (20)	Öl	97.3	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 79.81	6.71	13.34	13.34
2b	2- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen	85 (2b*)	70.6	>99	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 80.04	6.71	13.34	13.34
3b	3- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen	79 (3b*)	85.2	>99	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 79.96	6.71	13.34	13.34
4b	4- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen	75 (23)	Öl	95.1	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 79.94	6.71	13.34	13.34
1b*	1- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen-5,5-dioxid	43 (1b)	165.5	98.1	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 70.56 Gef. 70.58	5.92	11.77	11.86
2b*	2- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen-5,5-dioxid	c	165	>99	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 70.56 Gef. 70.67	5.92	11.77	11.70
3b*	3- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen-5,5-dioxid	c	206.9	>99	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 70.56 Gef. 70.56	5.92	11.77	11.79
4b*	4- <i>tert</i> -Butyldibenzothiophen-5,5-dioxid	62 (4b)	171	97.4	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 70.56 Gef. 69.65	5.92	11.77	11.40

^averunreinigt mit 1b.

^bverunreinigt mit 4b.

^cisoliert aus der Isomerenmischung 2b*, 3b*.

TABELLE V

¹H-NMR-Daten von 1-*tert*-Butyl-3,4-dihydrodibenzothiophen (20),
4-*tert*-Butyl-1,2-dihydrodibenzothiophen (23), *tert*-Butyldibenzothiophenen 1b-4b und
tert-Butyldibenzothiophen-5,5-dioxiden 1b*-4b*

Name	δ
20 1- <i>tert</i> -Butyl-3,4-dihydrodibenzothiophen	1.27 (s, 9 H, 3 CH ₃), 2.14 - 2.43 (m, 2 H, 3-CH ₂), 2.57 - 2.92 (m, 2 H, 4-CH ₂), 6.05 (t, <i>J</i> = 5 Hz, 1 H, 2-CH), 7.18 - 7.55 (m, 2 H, arom. 7-, 8-H), 7.71 - 7.93 (m, 1 H, arom. 6-H), 8.13 - 8.37 (m, 1 H, arom. 9-H).
23 4- <i>tert</i> -Butyl-1,2-dihydrodibenzothiophen	1.35 (s, 9 H, 3 CH ₃), 2.30 - 2.55 (m, 2 H, 2-CH ₂), 2.65 - 2.98 (m, 2 H, 1-CH ₂), 5.90 (t, <i>J</i> = 5 Hz, 1 H, 3-CH), 7.18 - 7.90 (m, 4 H, arom. 6-, 7-, 8-, 9-H).
1b 1- <i>tert</i> -Butyl-dibenzothiophen	1.71 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.42 - 7.75 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.79 - 8.12 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.63 - 8.85 (m, 1 H, arom. 9-H).
2b 2- <i>tert</i> -Butyl-dibenzothiophen	1.43 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.33 - 7.70 (m, 3 H, arom. 3-, 7-, 8-H), 7.70 - 8.00 (m, 2 H, arom. 4-, 6-H), 8.10 - 8.40 (m, 2 H, arom. 1-, 9-H).
3b 3- <i>tert</i> -Butyl-dibenzothiophen	1.40 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.30 - 7.63 (m, 3 H, arom. 2-, 7-, 8-H), 7.67 - 7.95 (m, 1 H, arom. 6-H), 7.87 (s, 1 H, arom. 4-H), 8.00 - 8.27 (m, 2 H, arom. 1-, 9-H).
4b 4- <i>tert</i> -Butyl-dibenzothiophen	1.60 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.37 - 7.63 (m, 4 H, arom. 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.81 - 8.30 (m, 3 H, arom. 1-, 6-, 9-H).
1b* 1- <i>tert</i> -Butyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.62 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.38 - 8.05 (m, 6 H, arom. 2-, 3-, 4-, 6-, 7-, 8-H), 8.21 - 8.43 (m, 1 H, arom. 9-H).
2b* 2- <i>tert</i> -Butyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.40 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.57 - 8.13 (m, 7 H, arom. H).
3b* 3- <i>tert</i> -Butyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.40 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.50 - 8.07 (m, 7 H, arom. H).
4b* 4- <i>tert</i> -Butyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	1.63 (s, 9 H, 3 CH ₃), 7.47 - 8.00 (m, 7 H, arom. H).

TABELLE VI
Daten von 2-Isobutylidibenzothiophen (2c), 3-Neopentylidibenzothiophen (3d), deren Vorstufen 24, 26, 27 und den 5,5-Dioxiden 2c*, 3d*

	Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]	Summenformel (Molmasse)	Analysendaten		
						C	H	S
24	2-Isobutylidibenzothiophen	12	74.5–76.5	92	C ₁₆ H ₁₄ OS (254.35)			
2c	2-Isobutylidibenzothiophen	84	38.4	>99	C ₁₆ H ₁₆ S (240.36)	Ber. 79.95 Gef. 80.13	6.71 6.61	13.34 13.29
2c*	2-Isobutylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	88	141.9	>99	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.36)	Ber. 70.56 Gef. 70.61	5.92 5.89	11.77 11.70
26	7-Pivaloyl-1,2,3,4- tetrahydrodibenzothiophen	27	61	98.2	C ₁₇ H ₂₀ OS (272.41)			
27	7-Neopentyl-1,2,3,4- tetrahydrodibenzothiophen	30	Öl		C ₁₇ H ₂₂ S (258.42)			
3d	3-Neopentylidibenzothiophen	44	96.5	96.3	C ₁₇ H ₁₈ S (254.39)	Ber. 80.27 Gef. 80.20	7.13 6.94	12.60 12.32
3d*	3-Neopentylidibenzothiophen- 5,5-dioxid	67	162	97.5	C ₁₇ H ₁₈ O ₂ S (286.39)	Ber. 71.30 Gef. 71.48	6.33 6.28	11.19 11.31

TABELLE VII

¹H-NMR-Daten von 2-Isobutyldibenzothiophen (**2c**), 3-Neopentyldibenzothiophen (**3d**), deren Vorstufen **24**, **26** und den 5,5-Dioxiden **2c*** und **3c***

Name	δ
24 2-Isobutyryl-dibenzothiophen	1.30 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 6 H, 2 CH ₃), 3.68 (sept, <i>J</i> = 7 Hz, 1 H, CH), 7.35 – 7.68 (m, 2 H, aromat. 7–, 8–H), 7.68 – 8.40 (m, 4 H, aromat. 3–, 4–, 6–, 9–H), 8.77 (s, 1 H, aromat. 1–H).
2c 2-Isobutyl-dibenzothiophen	0.90 (d, <i>J</i> = 6 Hz, 6 H, 2 CH ₃), 1.70 – 2.23 (m, 1 H, CH), 2.63 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂), 7.13 – 7.67 (m, 3 H, aromat. 3–, 7–, 8–H), 7.68 – 7.95 (m, 2 H, aromat. 4–, 6–H), 7.93 (s, 1 H, aromat. 1–H), 8.07 – 8.30 (m, 1 H, aromat. 9–H).
2c* 2-Isobutyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	0.95 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 6 H, 2 CH ₃), 1.53 – 2.17 (m, 1 H, CH), 2.57 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2 H, CH ₂), 7.17 – 7.90 (m, 7 H, aromat. H).
26 7-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzo-thiophen	1.42 (s, 9 H, 3 CH ₃), 1.78 – 2.20 (m, 4 H, 2–, 3–CH ₂), 2.63 – 3.07 (m, 4 H, 1–, 4–CH ₂), 7.66 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, aromat. 9–H), 7.91 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1 H, aromat. 8–H), 8.33 (s, 1 H, aromat. 6–H).
3d 3-Neopentyl-dibenzothiophen	0.98 (s, 9 H, 3 CH ₃), 2.62 (s, 2 H, CH ₂), 7.15 – 8.27 (m, 7 H, aromat. H).
3d* 3-Neopentyldibenzo-thiophen-5,5-dioxid	0.95 (s, 9 H, 3 CH ₃), 2.48 (s, 2 H, CH ₂), 7.30 – 7.95 (m, 7 H, aromat. H).

23 und *o*-Chloranil in 50 ml 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 **1b** und **4b** stehen in den Tabellen IV und V.

Arbeitsvorschriften zu Schema 5 und 6

2-Isobutyryldibenzothiophen (**24**) aus Dibenzothiophen (**8**). **8**, Isobuttersäurechlorid und Aluminiumchlorid werden im Molverhältnis 1:1:2.8 nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D zu **24** umgesetzt. Angaben zu **24** stehen in den Tabellen VI und VII.

7-Pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen (**26**) aus 1,2,3,4-Tetrahydrodibenzothiophen (**25**).¹⁴ **25**, Pivalinsäurechlorid und Aluminiumchlorid werden im Molverhältnis 1:1:2 nach der Allgemeinen Ar-

beitsvorschrift D umgesetzt. Aus dem Isomerengemisch wird **26** durch SC mit Toluol als Elutionsmittel und Umkristallisieren aus Ethanol rein erhalten. Angaben zu **26** stehen in den Tabellen VI und VII.

Alkylverbindungen 2c oder 27 aus Acylverbindungen 24 oder 26. Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Molverhältnis Acylverbindung:Hydrazinhydrat:KOH = 1:3:4. 7 mmol **24** oder **26** und Hydrazinhydrat werden in 50 ml Triglycol 60 min auf 180°C erhitzt. Man läßt auf 60°C abkühlen, gibt zerriebenes KOH zu und erhitzt weitere 4 h auf 180°C. Nach dem Abkühlen werden 50 ml Wasser zugegeben. Man 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 mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **2c** und **27** stehen in den Tabellen VI und VII.

3-Neopentylidibenzothiophen (3d) aus 7-Neopentyl-1,2,3,4-tetrahydrodibenzothiophen (27). **27** und o-Chloranil werden im Molverhältnis 1:3.5 nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift G umgesetzt. Angaben zu **3d** stehen in den Tabellen VI und VII.

ACKNOWLEDGEMENT

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und der Fa. Chemetall, Langelsheim, für die Bereitstellung von *n*-Butyllithium.

REFERENCES

1. XVI. Mitteilung. F. Boberg, W. Bruns und D. Mußhoff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. J. Ashby, M. Ayad und O. Meth-Cohn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1744 (1974).
3. J. Gourier und P. Canonne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3110 (1973).
4. H. Gilman und R. K. Ingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3843 (1953).
5. P. Weyerstahl und J. Brendel, *Liebigs Ann. Chem.*, 1015 (1988).
6. T. Nishiguchi und C. Kamio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 707 (1989).
7. H. Kudo, R. N. Castle und M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 215 (1985).
8. R. B. Mitra und B. D. Tilak, *J. Sci. Ind. Res.*, **15B**, 497 (1956).
9. T. Imamoto, N. Takijama, K. Nakamura, T. Hatajima und Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4392 (1989).
10. T. Imamoto, N. Takijama und K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4763 (1985).
11. F. Boberg und A. Jachiewicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
12. M. Hesse, H. Meier und B. Zech, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. überarb. Aufl., S. 116, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987.
13. H. Gilman und A. L. Jacoby, *J. Org. Chem.*, **3**, 108 (1938).
14. K. Rabindran und B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A*, **36**, 411 (1952).