

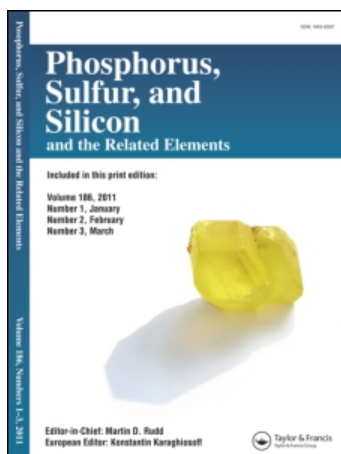
This article was downloaded by:

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>

SCHWEFEL VERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVIII.¹ DIALKYLDIBENZOTHIOPHENE

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

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,

To cite this Article Boberg, Friedrich , Bruns, Wolfgang and Mußhoff, Dagmar(1993) 'SCHWEFEL VERBINDUNGEN DES ERDÖLS XVIII.¹ DIALKYLDIBENZOTHIOPHENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 79: 1, 113 – 121

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034404

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034404>

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.

den im Experimentellen Teil genannten Allgemeinen Arbeitsvorschriften dargestellt bzw. oxidiert und mit GC-Reinheiten und ^1H -NMR-Daten charakterisiert. Maximalausbeuten wurden nicht angestrebt. Für GC/MS-Untersuchungen reichen geringe Mengen aus, die nicht 100% rein sein müssen.

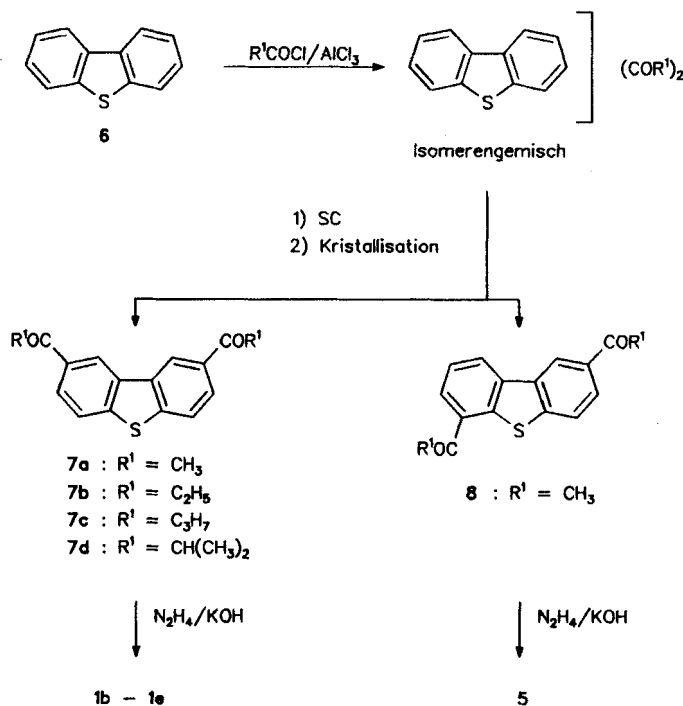
Besonderheiten zur Darstellung bekannter und die Darstellung neuer Verbindungen werden besprochen.

Die 2,8-Dialkyldibenzothiophene **1a–1e** und 2,6-Diethyldibenzothiophen (**5**) haben wir nach Schema 1 dargestellt. Die Acylverbindungen **7a** und **8** sind bekannt.^{3,8}

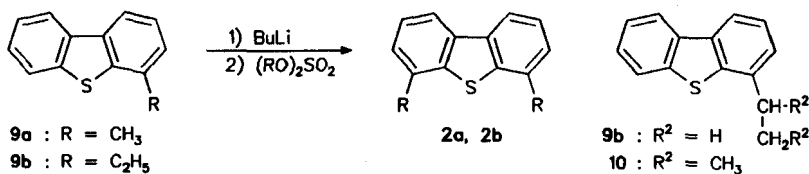
Nach unseren GC-Untersuchungen wird bei der Friedel-Crafts-Acylierung von Dibenzothiophen (DBT, **6**) mit Säurechloriden und AlCl_3 im Verhältnis **6**: $\text{R}^1\text{COCl}:\text{AlCl}_3 = 1:2:5.6$ nahezu quantitativ ein Gemisch aus Monoacyl- und Diacyl-DBT mit Diacyl-DBT-anteilen von 50–75% erhalten. Bei den Diacyl-DBT überwiegen die 2,8-Isomeren **7**, die in allen Fällen aus den Gemischen durch SC und Umkristallisieren isoliert wurden.

Aus dem Gemisch der Diacyl-DBT wurde das 2,6-Isomere **8** präparativ abgetrennt. **7a** und **8** wurden auch zweistufig dargestellt, indem man aus DBT, Acetylchlorid und AlCl_3 im Verhältnis 1:1:2.8 ein Gemisch mit überwiegend Monoacetyl-DBT herstellte, das weiter acetyliert wurde. Die auf DBT bezogene Gesamtausbeute an **7a** und **8** liegt hier mit 80% deutlich höher als beim Einstufenverfahren mit 34%.

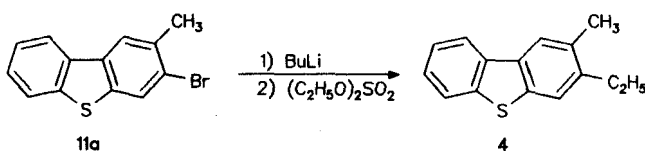
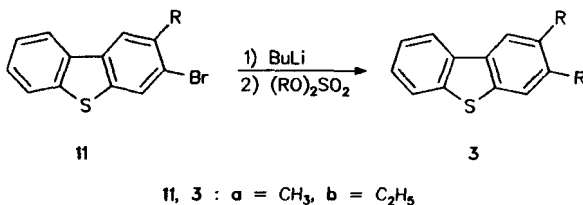
Zur Darstellung von 4,6-Dialkyl-DBT aus Monoalkyl-DBT (Schema 2) liegen Angaben von Katritzky und Perumal⁶ vor. Danach liefert die Reaktion von 4-Methyl-DBT (**9a**) mit BuLi und Dimethylsulfat in Tetrahydrofuran 4-Ethyl-DBT



Schema 1



Schema 2



Schema 3

(**9b**) als Hauptprodukt (74%) und geringe Mengen von drei isomeren Dimethyl-DBT (zusammen ca. 15%). Wir bestätigen diese Angaben und haben für die Reaktion in THF/Diethylether (1:1) eine andere Produktverteilung gefunden: 32% **9b**, 19% 4,6-Dimethyl-DBT (**2a**). Eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit haben wir auch für die Reaktion von 4-Ethyl-DBT (**9b**) mit BuLi und Diethylsulfat gefunden. Nach der GC/MS-Analyse besteht das Reaktionsprodukt in THF aus 42% **9b**, 39% **2b** und 4% **10**, in THF/Diethylether (1:1) aus 42% **9b**, 30% **2b** und 1% **10**. Damit werden die Angaben von Katritzky und Perumal⁶ bestätigt, wonach die Metallierung von **9b** mit BuLi am Ethylrest wenig Gewicht hat. Reines **2a** und **2b** haben wir über die 5,5-Dioxe erhalten.

2,3-Diethyl-DBT (**3b**) und 3-Ethyl-2-methyl-DBT (**4**) wurden entsprechend der Reaktionsfolge zur Darstellung von 2,3-Dimethyl-DBT (**3a**) nach Gourier und Canonne⁷ synthetisiert (Schema 3).

Die Dialkyl-DBT **1–5** wurden mit Wasserstoffperoxid in Eisessig zu den 5,5-Dioxiden **1*–5*** oxidiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben siehe Literatur 9. SC-Trennungen werden mit DC überprüft.

A) 2,8-Dialkyldibenzothiophene **7** und 2,6-Diacetyldibenzothiophen (**8**). Molverhältnis DBT (**6**): Säurechlorid: $AlCl_3 = 1:2:5.6$. Zu einer Lösung von 30 mmol **6** in 100 ml trockenem Schwefelkohlenstoff wird bei 0°C das Säurechlorid getropft. Zu der gerührten Lösung gibt man portionsweise $AlCl_3$, läßt 4 h unter Rückfluß sieden, destilliert das Lösungsmittel ab, hydrolysiert mit Eiswasser/Salzsäure, extrahiert 2mal mit je 50 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 , filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Durch SC an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel werden

aus dem Rohprodukt die 2,8-Diacylverbindungen **7a–7d** isoliert; aus dem Rohprodukt der Acetylierung wird auch die 2,6-Diacylverbindung **8** isoliert. **7a–7d** und **8** werden aus Ethanol umkristallisiert.

2,8-Diacetyldibenzothiophen (**7a**): Schmp. 208.9°C (Lit.⁸ 208–209°C, Lit.³ 204–205.5°C).

2,6-Diacetyldibenzothiophen (**8**): Schmp. 208.3°C (Lit.³ 205–206°C).

2,8-Dipropionydibenzothiophen (**7b**): Ausb. 16%, Schmp. 151.4°C.

2,8-Dibutyryldibenzothiophen (**7c**): Ausb. 30%, Schmp. 145.7°C.

2,8-Diisobutyryldibenzothiophen (**7d**): Ausb. 24%, Schmp. 111°C.

Elementaranalysen von **7c** und **7d** siehe Tabelle III.

¹H-NMR-Daten von **7a–7d** und **8** stehen in Tabelle IV.

B) 2,8-Dialkyldibenzothiophene 1b–1e und 2,6-Diethyldibenzothiophen (5). Molverhältnis **7** oder **8**: Hydrazinhydrat:KOH = 1:3:4. 7 mmol **7** oder **8** und Hydrazinhydrat werden in 50 ml Triglycol 10 min auf 160°C erhitzt. Man läßt auf 60°C abkühlen, gibt zerriebenes KOH zu und erhitzt 4 h auf 185°C. Nach dem Abkühlen gibt man 50 ml Wasser zu, säuert mit 20proz. Salzsäure an, extrahiert 3mal mit je 30 ml Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit Wasser, trocknet über CaCl₂, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird durch SC an Kieselgel mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **1b–1e** und **5** stehen in den Tabellen I, III und IV.

TABELLE I

Daten von Dialkyldibenzothiophenen 1–5; die Schmelzpunkte gelten für Präparate mit der angegebenen GC-Reinheit; nb = nicht bestimmt

Name	Ausb. [%] (Darst. aus)	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]
4,6-Dimethyldibenzo- thiophen (2a)	nb ^a (9a)	148–150 ^b	95
2,3-Dimethyldibenzo- thiophen (3a)	44 ^c (11a)	109 ^d	nb
2,8-Dimethyldibenzo- thiophen (1a)	17 ^e	120 ^f	nb
4,6-Diethyldibenzo- thiophen (2b)	nb ^g (9b)	56 ^h	96.0
2,3-Diethyldibenzo- thiophen (3b)	nb ⁱ (11b) 76 (3b [*])	48	98.6
2,8-Diethyldibenzo- thiophen (1b)	64 ^j (7a)	Öl ^k	>99
2,6-Diethyldibenzo- thiophen (5)	72 (8)	38 ^l	>99
3-Ethyl-2-methyl- dibenzothiophen (4)	47 (11a) 73 (4 [*])	65	97.9
2,8-Dipropyldibenzo- thiophen (1c)	83 (7b) 71 (1c [*])	43 ^m	>99
2,8-Dibutyldibenzo- thiophen (1d)	100 (1d [*])	32	98.6
2,8-Diisobutyldibenzo- thiophen (1e)	63 (7d) 79 (1e [*])	51	96.0

^a GC Rohprodukt: 19% **2a**, 32% **9b**, 10% **9a**; ^b Lit.² 155°C, Lit.⁵ 153–155°C; ^c Lit.⁷ 37%; ^d Lit.⁷ 121–121.5°C, Lit.⁵ 69–70°C; ^e Lit.² 52%, Lit.⁷ 28%; ^f Lit.² 121–122°C; ^g GC Rohprodukt: 30% **2b**, 42% **9b**; ^h Lit.⁶ 54–55°C; ⁱ GC Rohprodukt: 37% **3b**; ^j Lit.³ 40%, Lit.⁴ 30%; ^k Lit.^{3,4} Öl; ^l Lit.³ 35–39°C; ^m Lit.⁴ 33–34°C.

TABELLE II

Daten von Dialkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden **1*–5***; die Schmelzpunkte gelten für Präparate mit der angegebenen Reinheit; nb = nicht bestimmt

Name	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	GC-Rein- heit [%]
4,6-Dimethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (2a*)	71	270-287 ^a	nb
2,3-Dimethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (3a*)	75	211	nb
2,8-Dimethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (1a*)	79	299-302,5 ^b	nb
4,6-Diethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (2b*)	^c	170,5	>99
2,3-Diethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (3b*)	70	138	98,9
2,8-Diethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (1b*)	73 ^d	213 ^e	>99
2,6-Diethyldibenzothiophen-5,5-dioxid (5*)	85	122,5	>99
3-Ethyl-2-methyldibenzothiophen-5,5-dioxid (4*)	73	178	>99
2,8-Dipropyldibenzothiophen-5,5-dioxid (1c*)	92 ^f	184 ^g	>99
2,8-Dibutyldibenzothiophen-5,5-dioxid (1d*)	69	146	>99
2,8-Diisobutyldibenzothiophen-5,5-dioxid (1e*)	nb	172	>99

^a Lit.² 294°C; ^b Lit.² 295-298°C, Lit.¹¹ 290-292°C; ^c R enthält 48% **2b***, Verunreinigungen: 5,5-Dioxide von **6** und **9b**; ^d Lit.⁴ 79%; ^e Lit.⁴ 209°C; ^f Lit.⁴ 75%; ^g Lit.⁴ 177°C.

C) 4,6-Dialkyldibenzothiophene **2a** und **2b** aus 4-Alkyldibenzothiophenen **9a** und **9b**. Molverhältnis **9a**¹⁰ oder **9b**¹⁰:BuLi:Dialkylsulfat = 1:2:2. Man tropft zu einer gerührten Lösung von 25 mmol **9a** oder **9b** in 150 ml trockenem THF/Diethylether (1:1) bei –5° bis 0°C eine BuLi-Lösung in Hexan, läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Danach wird auf –5°C abgekühlt und Dimethylsulfat oder Diethylsulfat zugetropft. Man läßt 1 h unter Rückfluß sieden, kühlt auf –5°C ab, hydrolysiert mit Eiswasser, trennt die organische Phase ab, trocknet über Na₂SO₄, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird nach D) oxidiert. Man trennt das 5,5-Dioxid **2a*** oder **2b*** nach D) ab und reduziert nach E). Angaben zu **2a** und **2b** stehen in den Tabellen I und IV.

D) Dialkyldibenzothiophen-5,5-dioxide **1*–5*** aus Dialkyldibenzothiophenen **1–5**. 230 mg Dialkyl-DBT **1–5** werden in 1,5 ml Eisessig durch Erwärmen gelöst. Man gibt 1,5 ml 30proz. H₂O₂ zu, erhitzt 10 min zum Sieden, gießt auf Eis und saugt den Niederschlag ab. Die rohen Dialkyl-DBT-5,5-dioxide werden mit Ethanol gewaschen und durch MPLC an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) als Elutionmittel gereinigt. Angaben zu **1*–5*** stehen in den Tabellen II, III und V.

TABELLE III
Elementaranalysen

Verbindung	Summenformel (Molmasse)		C	H	S
3b	$C_{16}H_{16}S$	Ber.	79.95	6.71	13.34
	(240.4)	Gef.	80.27	6.92	12.92
4	$C_{15}H_{14}S$	Ber.	79.60	6.24	14.17
	(226.3)	Gef.	79.90	6.28	13.82
1c	$C_{18}H_{20}S$	Ber.	80.55	7.51	11.94
	(268.4)	Gef.	80.35	7.86	11.73
1d	$C_{20}H_{24}S$	Ber.	81.03	8.16	10.81
	(296.5)	Gef.	81.09	8.06	10.79
1e	$C_{20}H_{24}S$	Ber.	81.03	8.16	10.81
	(296.5)	Gef.	81.00	8.04	10.75
2b*	$C_{16}H_{16}O_2S$	Ber.	70.76	5.92	11.77
	(272.4)	Gef.	70.79	5.62	11.71
3b*	$C_{16}H_{16}O_2S$	Ber.	70.76	5.92	11.77
	(272.4)	Gef.	70.73	5.68	11.77
1b*	$C_{16}H_{16}O_2S$	Ber.			11.77
	(272.4)	Gef.			11.80
5*	$C_{16}H_{16}O_2S$	Ber.			11.77
	(272.4)	Gef.			11.91
4*	$C_{15}H_{14}O_2S$	Ber.	69.74	5.46	12.41
	(258.3)	Gef.	69.80	5.40	12.29
1c*	$C_{18}H_{20}O_2S$	Ber.	71.97	6.71	10.67
	(300.4)	Gef.	71.84	6.58	10.57
1d*	$C_{20}H_{24}O_2S$	Ber.	73.13	7.36	9.76
	(328.5)	Gef.	73.17	7.16	9.77
1e*	$C_{20}H_{24}O_2S$	Ber.	73.13	7.36	9.76
	(328.5)	Gef.	72.65	7.82	9.72
7c	$C_{20}H_{20}O_2S$	Ber.			9.88
	(324.4)	Gef.			10.02
7d	$C_{20}H_{20}O_2S$	Ber.			9.88
	(324.4)	Gef.			9.68

TABELLE IV
 1H -NMR-Daten von Diacyldibenzothiophenen 7, 8 und
Dialkyldibenzothiophenen 1-5

Name	δ
2,6-Diacetyl- dibenzothiophen (8)	2.70 (s, 3H, 2-COCH ₃), 2.78 (s, 3H, 6-COCH ₃), 7.60 (t, $J = 8$ Hz, 1H, 8-H), 7.93 - 8.30 (m, 3H, 3-, 4-, 7-H), 8.47 (d, $J = 8$ Hz, 1H, 9-H), 8.77 (s, 1H, 1-H).
2,8-Diacetyl- dibenzothiophen (7a)	2.75 (s, 6H, 2CH ₃), 7.67 - 8.30 (m, 4H, 3-, 4-, 6-, 7-H), 8.80 (s, 2H, 1-, 9-H).

TABELLE IV (Fortsetzung)

Name	δ
2,8-Dipropionyl-dibenzothiophen (7b)	1.30 (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2CH_3), 3.12 (q, $J = 6$ Hz, 4H, 2CH_2), 7.73 - 8.27 (m, 4H, 3-, 4-, 6-, 7-H), 8.80 (s, 2H, 1-, 9-H).
2,8-Dibutyl-dibenzothiophen (7c)	1.15 (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2CH_3), 1.83 (m_c , 4H, $2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.08 (t, $J = 7$ Hz, 4H, 2COCH_2), 7.80 - 8.30 (m, 4H, 3-, 4-, 6-, 7-H), 8.85 (s, 2H, 1-, 9-H).
2,8-Diisobutyl-dibenzothiophen (7d)	1.30 (t, $J = 7$ Hz, 12H, 4CH_3), 3.72 (sept, $J = 6$ Hz, 2H, 2CH), 7.83 - 8.30 (m, 4H, 3-, 4-, 6-, 7-H), 8.88 (s, 2H, 1-, 9-H).
4,6-Dimethyl-dibenzothiophen (2a)	2.58 (s, 6H, 2CH_3), 7.22 - 7.53 (m, 4H, 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.97 (d, $J = 7$ Hz, 2H, 1-, 9-H).
2,3-Dimethyl-dibenzothiophen (3a)	2.33 (s, 6H, 2CH_3), 7.27 - 7.47 (m, 2H, 7-, 8-H), 7.53 (s, 1H, 4-H), 7.67 - 7.80 (m, 1H, 6-H), 7.83 (s, 1H, 1-H), 7.90 - 8.23 (m, 1H, 9-H).
2,8-Dimethyl-dibenzothiophen (1a)	2.53 (s, 6H, 2CH_3), 7.20 - 7.40 (m, 2H, 3-, 7-H), 7.73 (d, $J = 7$ Hz, 2H, 4-, 6-H), 7.97 (s, 2H, 1-, 9-H).
4,6-Diethyl-dibenzothiophen (2b)	1.40 (t, $J = 8$ Hz, 6H, 2CH_3), 2.92 (q, $J = 8$ Hz, 4H, 2CH_2), 7.13 - 7.60 (m, 4H, 2-, 3-, 7-, 8-H), 7.97 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 1-, 9-H).
2,3-Diethyl-dibenzothiophen (3b)	1.30, (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2CH_3), 2.77 (q, $J = 7$ Hz, 4H, 2CH_2), 7.43 - 7.73 (m, 2H, 7-, 8-H), 7.80 (s, 1H, 4-H), 7.87 - 8.03 (m, 1H, 6-H), 8.10 (s, 1H, 1-H), 8.17 - 8.40 (m, 1H, 9-H).
2,8-Diethyl-dibenzothiophen (1b)	1.30 (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2CH_3), 2.80 (q, $J = 7$ Hz, 4H, 2CH_2), 7.30 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.77 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 4-, 6-H), 8.03 (s, 2H, 1-, 9-H).
2,6-Diethyl-dibenzothiophen (5)	1.33 (t, $J = 7$ Hz, 3H, $2\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 1.40 (t, $J = 7$ Hz, 3H, $6\text{-CH}_2\text{CH}_3$), 2.50 - 3.20 (m, 4H, 2CH_2), 7.10 - 7.70 (m, 3H, 3-, 7-, 8-H), 7.80 (d, $J = 9$ Hz, 1H, 4-H), 7.93 - 8.23 (m) und 8.00 (s) (2H, 1-, 9-H).
3-Ethyl-2-methyl-dibenzothiophen (4)	1.26 (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.47 (s, 3H, 2-CH_3), 2.77 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.37 - 7.63 (m, 2H, 7-, 8-H), 7.70 (s, 1H, 4-H), 7.70 - 7.90 (m, 1H, 6-H), 7.97 (s, 1H, 1-H), 8.05 - 8.27 (m, 1H, 9-H).
2,8-Dipropyl-dibenzothiophen (1c)	1.00 (t, $J = 7$ Hz, 6H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.75 (m_c , 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.77 (t, $J = 8$ Hz, 4H, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.27 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.75 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 4-, 6-H), 7.97 (s, 2H, 1-, 9-H).
2,8-Dibutyl-dibenzothiophen (1d)	0.93 (t, $J = 6$ Hz, 6H, $2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.17 - 2.03 (m, 8H, $2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 2.75 (t, $J = 7$ Hz, 4H, $2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 7.23 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.70 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 4-, 6-H), 7.93 (s, 2H, 1-, 9-H).
2,8-Diisobutyl-dibenzothiophen (1e)	0.95 (d, $J = 6$ Hz, 12H, 4CH_3), 1.60 - 2.27 (m, 2H, 2CH), 2.65 (d, $J = 7$ Hz, 4H, 2CH_2), 7.23 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.73 (d, $J = 8$ Hz, 2H, 4-, 6-H), 7.97 (s, 2H, 1-, 9-H).

TABELLE V
¹H-NMR-Daten von Dialkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden **1***–**5***

Name	δ
4,6-Dimethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (2a*)	2.70 (s, 6H, 2CH ₃), 7.27 - 7.70 (m, 6H, arom. H).
2,3-Dimethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (3a*)	2.47 (s, 6H, 2CH ₃), 7.30 - 7.93 (m, 6H, arom. H).
2,8-Dimethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (1a*)	2.50 (s, 6H, 2CH ₃), 7.20 - 7.83 (m, 6H, arom. H).
4,6-Diethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (2b*)	1.40 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H, 2CH ₃), 3.10 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂), 7.20 - 7.73 (m, 6H, arom. H).
2,3-Diethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (3b*)	1.27 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.72 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂), 7.37 - 7.90 (m, 6H, arom. H).
2,8-Diethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (1b*)	1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H, 2CH ₃), 2.77 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂), 7.40 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.67 (s, 2H, 1-, 9-H), 7.80 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 2H, 4-, 6-H).
2,6-Diethyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (5*)	1.30 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3H, 2-CH ₂ CH ₃), 1.40 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3H, 6-CH ₂ CH ₃), 2.77 (q, <i>J</i> = 6 Hz, 2H, 2-CH ₂ CH ₃), 3.13 (q, <i>J</i> = 6 Hz, 2H, 6-CH ₂ CH ₃), 7.23 - 7.93 (m, 6H, arom. H).
3-Ethyl-2-methyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (4*)	1.27 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 3H, CH ₂ CH ₃), 2.40 (s, 3H, 2-CH ₃), 2.70 (q, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, CH ₂ CH ₃), 7.30 - 7.97 (m, 6H, arom. H).
2,8-Dipropyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (1c*)	0.97 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 6H, 2CH ₂ CH ₂ CH ₃), 1.37 - 2.07 (m, 4H, 2CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.70 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂ CH ₂ CH ₃), 7.30 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.55 (s, 2H, 1-, 9-H), 7.70 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, 4-, 6-H).
2,8-Dibutyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (1d*)	0.90 (t, <i>J</i> = 6 Hz, 6H, 2CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 1.10 - 1.93 (m, 8H, 2CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 2.73 (t, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃), 7.30 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.60 (s, 2H, 1-, 9-H), 7.70 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 2H, 4-, 6-H).
2,8-Diisobutyldibenzo- thiophen-5,5-dioxid (1e*)	0.97 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 12H, 4CH ₃), 1.53 - 2.30 (m, 2H, 2CH), 2.63 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 4H, 2CH ₂), 7.40 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 2H, 3-, 7-H), 7.66 (s, 2H, 1-, 9-H), 7.83 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 2H, 4-, 6-H).

E) Dialkyldibenzothiophene **1**–**5** aus Dialkyldibenzothiophen-5,5-dioxiden **1***–**5***. Zu einer Lösung von 12 mmol AlCl₃ in 25 ml trockenem Diethylether läßt man bei –5°C 6 mmol LiAlH₄ als 1 M etherische Lösung tropfen. Danach gibt man portionsweise 1 mmol **1***–**5*** zu, läßt 2 h unter Rückfluß sieden, kühlt auf 0°C ab und hydrolysiert mit Eiswasser. Nach dem Ansäuern mit 5proz. Schwefelsäure wird die wäßrige Phase 2mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt wird durch SC an Kieselgel mit Hexan als Elutionsmittel gereinigt. Angaben zu **1**–**5** stehen in den Tabellen I, III und IV.

F) 2-Alkyl-3-bromdibenzothiophene **11a** und **11b**. 50 mmol 2-Alkyl-DBT **12a**¹⁰ oder **12b**¹⁰ werden in 80 ml Chloroform gelöst. Man kühlt auf 0°C ab, gibt tropfenweise zur gerührten Lösung eine Lösung von 55 mmol Brom in 40 ml Chloroform und läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und filtriert. Man destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt durch SC an Kieselgel mit Petrolether als Elutionsmittel. Chromatographisch gereinigtes **11a**, **11b** wird ohne weitere Charakterisierung zu **3a**, **3b** und **4** weiterverarbeitet.

G) 2,3-Dialkyldibenzothiophene **3a**, **3b** und **4**. Chromatographisch gereinigtes **11a** oder **11b** wird mit BuLi und Dialkylsulfat im Molverhältnis 1:1.1:1.1 in Diethylether entsprechend C) umgesetzt. Angaben zu **3a**, **3b** und **4** stehen in den Tabellen I, III und IV.

DANK

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

LITERATUR

1. XVII. Mitteilung, F. Boberg, W. Bruns, R. Kaller und D. Mußhoff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 33 (1992).
2. R. Gerdil und E. A. C. Lucken, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 213 (1965).
3. W. L. Albrecht, D. H. Gustafson und S. W. Horgan, *J. Org. Chem.*, **37**, 3355 (1972).
4. K.-D. Gundermann, G. Fiedler und J. Knöppel, *Erdöl und Kohle—Erdgas—Petrochem.*, **29**, 23 (1976).
5. M. L. Tedjamulia, Y. Tominaga, R. N. Castle und M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1485 (1983).
6. A. R. Katritzky und S. Perumal, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 1737 (1990).
7. J. Gourier und P. Canonne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11**, 3110 (1973).
8. A. Burger, W. B. Wartman jr. und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2628 (1938).
9. F. Boberg, A. Jachiewicz und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 1 (1992).
10. F. Boberg, W. Bruns und D. Mußhoff, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 13 (1992).
11. H. Gilman und G. R. Wilder, *J. Org. Chem.*, **22**, 523 (1957).