

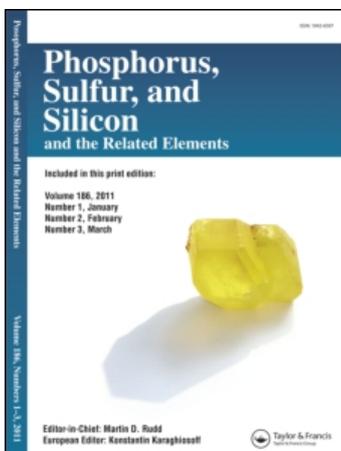
This article was downloaded by:

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 XXII.¹ ALKYL-10,11-DIHYDRODIINDENO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE

Friedrich Boberg^a; Karin Deters^a; Jürgen Schulz^a; Karl-Franz Torges^a

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

To cite this Article Boberg, Friedrich , Deters, Karin , Schulz, Jürgen and Torges, Karl-Franz(1994) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XXII.¹ ALKYL-10,11-DIHYDRODIINDENO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 91: 1, 69 – 80

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021934

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021934>

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 XXII.¹ ALKYL-10,11-DIHYDRODIINDENO- [1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE

FRIEDRICH BOBERG,* KARIN DETERS, JÜRGEN SCHULZ und
KARL-FRANZ TORGES

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134,
Erdöltechnik—Erdölchemie*

(Received May 11, 1994)

The one-pot syntheses of alkyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophenes (**3**) by bromination and sulfurization of alkylindan-1-ones without substituents at C-2 (**1**) has been studied with 14 **1** with C₁-C₄-rests at the benzene and/or the cyclopentane ring. 9 dialkyl-**3** and 3 tetraalkyl-**3** are prepared in yields of 7–66%; an octamethyl-**3** is detected by tlc and ms. 2 dialkyl-**3** are prepared too by an independent syntheses from dimethyl 2,5-bis(methylphenyl)thiophene-3,4-dicarboxylates (**13**). The mechanism of the one-pot syntheses, which gives diindeno-1,4-dithiines too, is discussed. The oxidation of 4 **3** has been studied.

Die Eintopfsynthese von Alkyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophenen (**3**) durch Bromierung und Schwefelung von Alkylindan-1-onen ohne Substituenten an C-2 (**1**) ist mit 14 **1** mit C₁-C₄-Resten am Benzol- und/oder am Cyclopentanring untersucht worden. 9 Dialkyl-**3** und 3 Tetralkyl-**3** werden in Ausbeuten von 7–66% dargestellt; ein Octamethyl-**3** wird mit DC und MS nachgewiesen. 2 Dialkyl-**3** werden auch nach einer unabhängigen Synthese aus Dimethyl-2,5-bis(methylphenyl)thiophen-3,4-dicarboxylaten (**13**) synthetisiert. Der Mechanismus der Eintopfsynthese, bei der auch Diindeno-1,4-dithiine auftreten, wird diskutiert. Die Oxidation von 4 **3** ist untersucht worden.

Key words: Alkylindan-1-ones, alkyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophenes, alkyldiindeno-1,4-dithiines, one-pot syntheses of annelated thiophenes, oxidation of annelated thiophenes.

Czogalla und Boberg² haben über eine Eintopfsynthese für anellierte Thiophene aus cyclischen α -Methylenketonen, die bromiert und geschwefelt werden, berichtet. Mit den Alkylindan-1-onen **1b–1o** (Tabelle I) haben wir die Darstellung von Alkyldihydrodiindenothiophenen **3** nach diesem Syntheseprinzip untersucht.

Die Monoalkyl- und Dialkyl-indanone **1b–1m** liefern die Dialkyl- und Tetraalkyldihydrodiindenothiophene **3b–3m** in den in Tabelle I genannten Ausbeuten. In dem Reaktionsgemisch des Tetramethylindanons **1n** wird das Octamethyldihydrodiindenothiophen **3n** dünn-schichtchromatographisch und massenspektrometrisch nachgewiesen.

Das Hexamethylindanon **1o** liefert kein Dodecamethyldihydrodiindenothiophen **3o**. Es wird ein Dodecamethyldiindeno-1,4-dithiin erhalten. Danach haben wir die Eintopfsynthese mit **1h** und **1m** eingehender untersucht und bei den im Experimentellen Teil genannten Reaktionszeiten kristalline Produkte erhalten, die **3h** bzw. **3m** und Dialkyldiindeno-1,4-dithiine enthalten. Für das Auftreten von entsprechenden anellierten 1,4-Dithiinen bei der Eintopfsynthese mit anderen **1** sprechen DC-Studien: Die Schwefelung der Bromierungsgemische von **1b–1n** liefert nach

*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

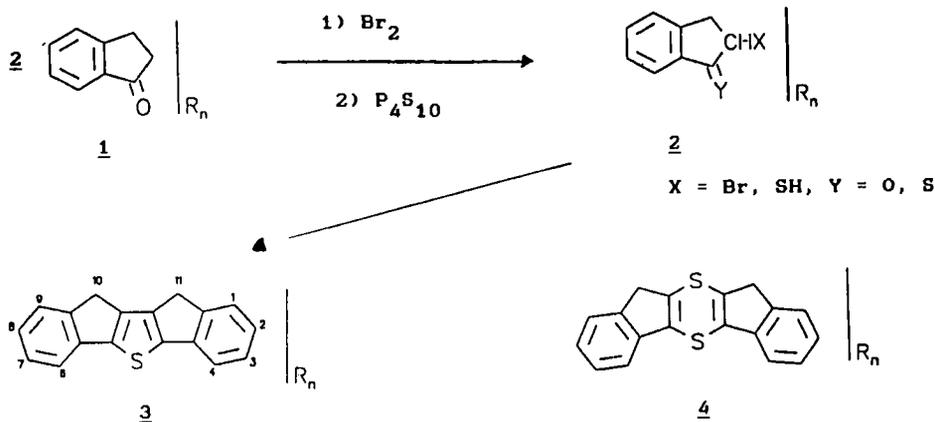
TABELLE I
Substituenten für 1-3 und Ausbeuten für 3

<u>1-3</u>	R	Stellung R		Ausb. <u>3</u> [%]
		<u>1,2</u>	<u>3</u>	
<u>a</u>	H	—	—	50
<u>b</u>	CH ₃	5-	2,8-	17
<u>c</u>	C ₂ H ₅	5-	2,8-	13
<u>d</u>	C ₃ H ₇	5-	2,8-	10
<u>e</u>	CH(CH ₃) ₂	5-	2,8-	7
<u>f</u>	C ₄ H ₉	5-	2,8-	44
<u>g</u>	C(CH ₃) ₃	5-	2,8-	66
<u>h</u>	CH ₃	4-	1,9-	14
<u>i</u>	CH ₃	6-	3,7-	15
<u>j</u>	CH ₃	7-	4,6-	34
<u>k</u>	CH ₃	4,7-	1,4,6,9-	28
<u>l</u>	CH ₃	5,7-	2,4,6,8-	50
<u>m</u>	CH ₃	3,3-	10,10,11,11-	8
<u>n</u>	CH ₃	4,5,6,7-	1,2,3,4,6,7,8,9-	"
<u>o</u>	CH ₃	3,3,4	1,2,3,4,6,7,8,	
		5,6,7-	9,10,10,11,11-	—

^a DC- und MS-Nachweis

10–20 Minuten Reaktionsgemische, deren Dünnschichtchromatogramme einen gelben Fleck und bei UV-Bestrahlung der lösungsmittelfeuchten Chromatogramme einen fluoreszierenden Ring um den Fleck herum zeigen. Die Fluoreszenz ist charakteristisch für Dihydrodiindenothiophene 3. Bei längeren Reaktionszeiten nimmt die Größe des gelben Flecks ab, und die Fluoreszenzzone wird größer. Die Thermolyse des Diindeno-1,4-dithiins aus 1o führt zu einem komplexen Gemisch, dessen Dünnschichtchromatogramm bei UV-Bestrahlung keinen fluoreszierenden Fleck zeigt.

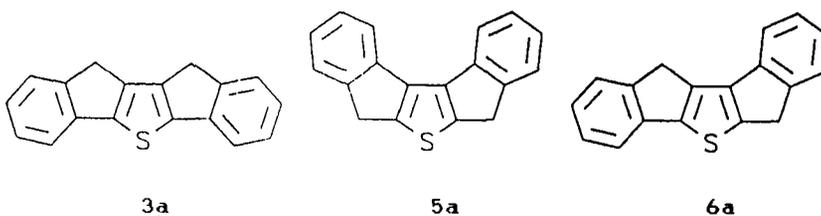
Die Untersuchungen belegen das Auftreten von Diindeno-1,4-dithiinen, die in der Reaktionsmischung weiter reagieren. Die Anellierung der 1,4-Dithiine ist nicht geklärt. Die Studien haben keinen Beweis für b,e-anellierte 1,4-Dithiine 4 als Intermediate für 3 geliefert.^{2,3} Gegen b,e-anellierte 1,4-Dithiine als Intermediate sprechen Untersuchungen von Nink und Boberg⁴ zur Darstellung von 2,11-Dialkyl-



5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho-[1,2-b:2',1'-d]thiophenen, die in präparativen Ausbeuten nach der Eintopfsynthese aus 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen, aber nicht durch Thermolyse von 2,12-Dialkyl-5,6,8,9-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiinen zugänglich sind.

KONSTITUTIONSBEWEIFÜR DIE DIHYDRODIINDENOTHIOPHENE **3**

Die Eintopfsynthese verläuft über Intermediate vom Typ **2**. Durch Kondensationsreaktionen von zwei **2** sind Isomere mit den Alkylgruppen an den anellierungsisomeren Ringsystemen **3**, **5** oder **6** denkbar. Die nichtsubstituierten Verbindungen **3a**, **5a**, **6a** sind bekannt^{5,6}; die Eintopfsynthese mit **1a** liefert **3a**.² Die Befunde 1)–4) beweisen die Konstitutionen **3b–3m**.



1) Nach Tabelle II zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **3a** und **5a** ein Signal für die beiden Methylengruppen, das Spektrum von **6a** zeigt dagegen zwei Signale. Für die Methylenprotonen der anellierten Alkyldiindenothiophene aus **1b–1i** nach der Eintopfsynthese wird ein Signal gefunden, das Ringsystem **6** scheidet damit aus. Der δ -Bereich, in dem auch der δ -Wert für **3a** liegt, entscheidet für **3b–3i**. In Übereinstimmung mit der Symmetrie zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ein Signal für die beiden Methylgruppen von **3b**, **3h–3j**, eine Signalgruppe für die beiden Alkylgruppen von **3c–3g**, zwei Signale für die vier Methylgruppen von **3k–3m**. Die ¹³C-NMR-Spektren von **3b–3m** zeigen neun Signale für die 18 Ring-C-Atome.

2) Die Tetramethylverbindung **3m** ist identisch mit der von Müllen und Mitarb.⁷ durch Methylierung von **3a** erhaltenen Verbindung.

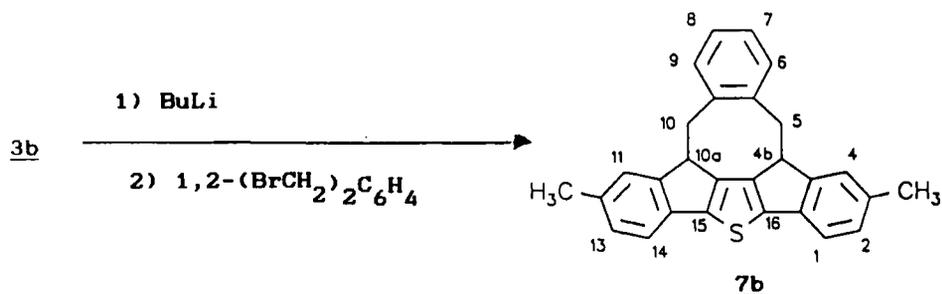
3) Nach der Methode von Müllen und Mitarb.⁷ reagiert die Dimethylenverbindung **3b** mit 1,2-Bis(brommethyl)benzol an beiden Methylengruppen zu **7b**.

TABELLE II

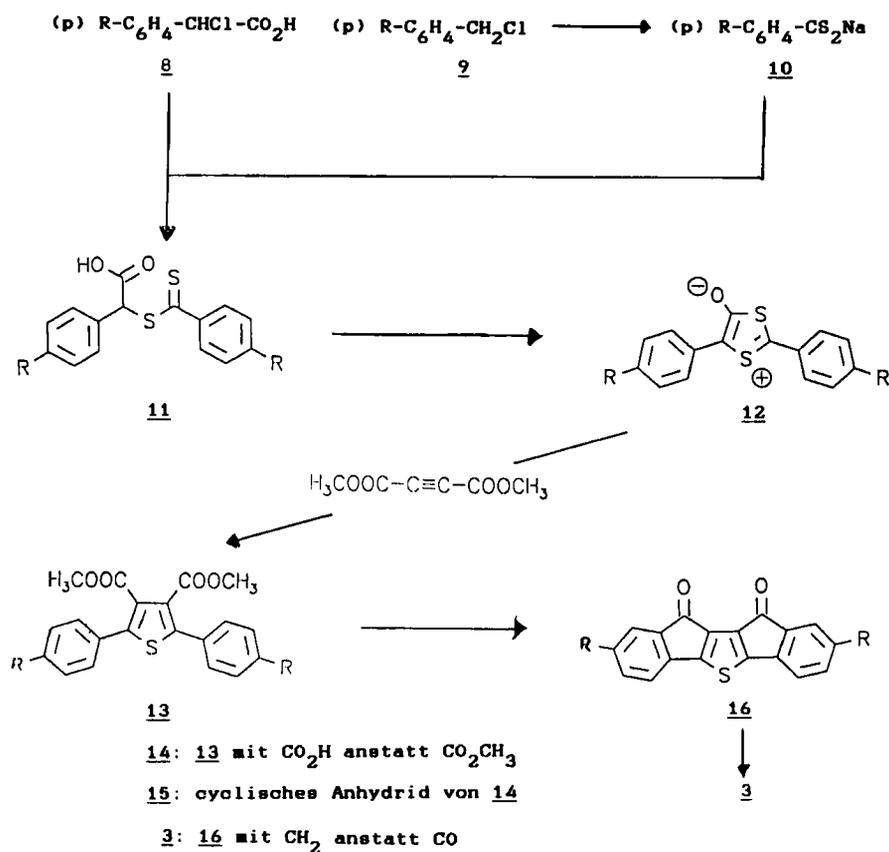
¹H-NMR-Daten für die Methylenprotonen von Dihydrodiindenothiophenen; Lösungsmittel CDCl₃

3,5,6	δ
3a	3.67
3b–3i	3.62–3.71
5a'	3.92
6a	3.82, 3.87 ^c

^c Darstellung nach Lit.⁶



$^1\text{H-NMR}$ -Daten, Kraftfeldberechnungen⁸ und Dreiding-Modelle stehen mit zwei stereoisomeren **7b** in Übereinstimmung, bei denen der Benzolring mit C-6 bis C-9 über dem Thiophenring oder abgewandt vom Thiophenring steht.



3, 8 - 16	R
a	H
b	CH_3
e	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

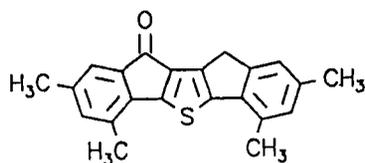
SCHEMA I

4) **3b** und **3e** haben wir auch aus den entsprechenden Phenylchloroessigsäuren **8** und Benzylchloriden **9** nach Schema I hergestellt.

Zu Schema I liegen folgende Literaturbefunde vor: Die Synthese des Diphenylthiophendicarbonsäureesters **13a** aus **8a** und **9a** haben Gotthardt und Mitarb.⁹ beschrieben.- Über die Synthese der Dicarbonylverbindung **16a** aus **13a** über **14a** haben wir früher berichtet.⁶ Mit **13b** und **13e** führt der entsprechende Weg nicht zum Ziel. Die Dicarbonsäuren **14b** und **14e** reagieren mit Thionylchlorid oder Polyphosphorsäure (PPA) zu den Anhydriden **15b** und **15e**, deren Überführung in die Diketoverbindungen **16b** und **16e** nicht gelungen ist. Dagegen gelingt die Synthese von **16b**, **16e** und auch von **16a** aus den entsprechenden Estern **13** mit PPA. Mit verschiedenen Reduktionsmitteln werden aus **16b** und **16e** uneinheitliche Produkte erhalten, die die Methylenverbindungen **3b** und **3e** enthalten. Die Identifizierung erfolgt mit Referenzverbindungen, die nach der Eintopfsynthese hergestellt worden sind. Nach diesen Untersuchungen sind 2,5-Bis(alkylphenyl)thiophen-3,4-dicarbonsäureester **13** keine Ausgangsmaterialien für die präparative Darstellung von Dialkyldihydrodiindenothiophenen **3**.

OXIDATION VON ALKYLDIHYDRODIINDENOTHIOPHENEN **3**

Für ein Verfahren zur Isolierung und zum Nachweis von Alkyldihydrodiindenothiophenen in Erdöl¹⁰ ist die Oxidation von **3b**, **3e**, **3k** und **3l** untersucht worden. Mit m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)/Chloroform, Wasserstoffperoxid/Eisessig oder Luft/Natrium-tert-butanolat/tert-Butanol/Dimethylsulfoxid¹¹ fallen komplexe Gemische an. Aus dem Oxidationsgemisch von **3l** mit MCPBA ist die Oxoverbindung **17l** isoliert und mit ¹H-NMR- und MS-Daten identifiziert worden.



17l

Die Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Spektren von **3l** und seinem Oxidationsprodukt **17l** belegt die geringere Symmetrie von **17l**: Für die 12 Methylprotonen und vier Aromatenprotonen von **3l** werden jeweils zwei, von **17l** dagegen vier Signale gefunden.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß die Oxidation keine Methode für den Nachweis von Alkyldihydrodiindenothiophenen in komplexen Gemischen ist und bestätigen damit Untersuchungen mit dem unsubstituierten **3a**.¹⁰

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. A. Garming, Institut für Organische Chemie, für die NMR-Spektren und Herrn Dr. L. Brower, Institut für Erdölforschung, für die Massenspektren.

EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Angaben. Kratos Massenspektrometer MS 50 TC.- GC/MS zum Nachweis des Diindeno-1,4-dithiins aus **1h**: Carlo Erba Fraktovap 4160 Gaschromatograph mit 30 m × 0.25 mm fused silica DB-1- Kapillarsäule der Fa. J. u. W. Scientific, Trägergas Helium (1.0 bar), Injektortemperatur 270°C, Ofentemperaturprogramm (100°C—2 min, 4°C/min, 300°C—5 min), 10 mg Substanz/0.5 ml CHCl₃; Kratos Massenspektrometer (Institut für Erdölforschung).- Weitere allgemeine Angaben siehe Lit.³

Alkyldinan-1-one 1. Darstellung nach bekannten Methoden, Literaturhinweise stehen bei den Verbindungen. Die Literatur nennt für die Reaktionen mit AlCl₃, auch andere Lösungsmittel und für die Ringschlüsse mit Polyphosphorsäure (PPA) Schwefelsäure anstatt PPA.

Alkyldinan-1-one 1b–1g, 1k, 1l, 1n aus Alkylbenzolen und 3-Chlorpropionsäurechlorid über 2-Chlorethyl-alkylphenyl-ketone (**18**). *Allgemeine Arbeitsvorschrift 1.* a) Zu einer im Eisbad gekühlten, gerührten Mischung aus 16.2 g (0.12 mol) AlCl₃ und 50 ml CH₂Cl₂ wird unter Feuchtigkeitsausschluß innerhalb von 30 min die Lösung von 12.7 g (0.1 mol) 3-Chlorpropionsäurechlorid in 50 ml CH₂Cl₂ und danach die Lösung von 0.1 mol Alkylbenzol in 50 ml CH₂Cl₂ getropft. Man entfernt das Kältebad, rührt 4 h weiter bei Zimmertemperatur, hydrolysiert mit 300 ml Eiswasser und destilliert CH₂Cl₂ auf dem Wasserbad ab. Die zurückbleibende wässr. Mischung wird 2mal mit 300 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit 50 ml 8proz. wässr. Na₂CO₃, dann mit 200 ml Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der zurückbleibende Rückstand (**18**) wird aus Petrolether umkristallisiert. Weitere Angaben stehen in Tabelle III.- b) Zu 0.5 mol **18** nach a) werden 50 ml konz. H₂SO₄ gegeben. Man erhitzt 2 h im 95° warmen Heizbad, hydrolysiert danach mit 300 ml Eiswasser, extrahiert das Hydrolysegemisch 2mal mit 300 ml Ether, wäscht die vereinigten Etherextrakte mit 50 ml 8proz. wässr. Na₂CO₃, danach mit 200 ml Wasser, trocknet mit Na₂SO₄, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt das zurückbleibende Alkyldinanon **1** durch Umkristallisieren aus Petrolether (A), Wasserdampfdestillation (B), Vakuumdestillation (C) oder Sublimation im Ölpumpenvakuum (D). Einzelheiten stehen in Tabelle IV.

Methyldinan-1-one 1h und 1i. Die Mischung aus 0.25 mol 3-(Methylphenyl)propionsäure und 300 ml PPA wird 3 h im 90° warmen Heizbad gerührt. Man gibt 1 l Eiswasser zu, rührt 30 min weiter und extrahiert mit 500 ml Ether. Die vereinigten Etherextrakte werden mit 100 ml 8proz. wässr. Sodalösung, danach 2mal mit 200 ml Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Man destilliert das Lösungsmittel ab, Rückstand = R.

1h aus 3-(2-Methylphenyl)propionsäure²²: R wird im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert, das Destillat wird aus Ligroin umkristallisiert. Ausbeute 42%. Schmp. 97°C (Lit.²² 95°C).

1i aus 3-(4-Methylphenyl)propionsäure²³: R wird mit Wasserdampf destilliert. Man filtriert das Destillat und trocknet den Filtrückstand an der Luft. Ausbeute 45%. Schmp. 61°C (Lit.²³ 63°C).

TABELLE III

2-Chlorethyl-alkylphenyl-ketone **18** aus Alkylbenzolen nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 1a)

18	Alkylbenzol	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	(Lit.)
b	Toluol	79	78–79	(77) ¹²
c	Ethylbenzol	90	65.5	(63–64) ¹³
d	Propylbenzol	81	52	(54–56) ¹⁴
e	Cumol	65	36	(35–35.5) ¹⁵
f	Butylbenzol	45	51 ^a	
g	tert-Butylbenzol	73	36	(35–35.5) ¹⁶
k	<i>p</i> -Xylol	97	77	(79) ¹²
l	<i>m</i> -Xylol	63	32	(32–33) ²⁰
n	1,2,3,4-Tetramethylbenzol	67	58	(56.6–57.5) ¹⁷

^a IR (KBr): $\nu = 1670$ (CO) cm⁻¹.- ¹HNMR (CDCl₃): $\delta = 0.93$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃-CH₂-CH₂-CH₃), 1.36 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.62 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.68 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.44 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CO-CH₂-CH₂Cl), 3.93 (t, $J = 7$ Hz, 2H, CO-CH₂-CH₂Cl), 7.29 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.89 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H).- C₁₁H₁₇ClO (224.7): Ber.: Cl, 7.12. Gef.: 6.90.

TABELLE IV

Alkylindan-1-one **1** aus 2-Chlorethyl-alkylphenyl-ketonen **18** in Tabelle III nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 1b)

1,18	Reinigung	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	(Lit.)
b	(A)	74	69.5	(70) ¹²
c	(B)	83	40–42 ^a	(46) ¹⁹
d	(A)	61	35	(35) ¹⁹
e	(C)	25 ^b	—	(18) ¹⁹
f	(C)	83 ^c	—	—
g	(A)	64	38	(37) ¹⁹
k	(B)	46	77	(77–78) ²¹
l	(B)	45	77	(76–77) ²¹
n	(D)	52	154 ^d	(151–153) ¹⁷

^a ¹H-NMR-Daten in Übereinstimmung mit Lit.¹⁸ - ^b Sdp. 88°C/0.02 Torr, n_D²⁰ 1.5540. - ^c Sdp. 122°C/0.02 Torr, n_D²⁰ 1.5467. - IR (KBr): $\nu = 1690$ (CO) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.90$ (t, $J = 8$ Hz, 3H, CH₃), 1.38 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 1.64 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 2.64 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Ring-CH₂), 2.70 (t, $J = 8$ Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 3.10 (t, $J = 6$ Hz, 2H, Ring-CH₂), 7.18 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Aromaten-H), 2.28 (s, 1H, Aromaten-H), 7.66 (d, $J = 7$ Hz, 1H, Aromaten-H). - Analysenreines **1f** durch SC an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel; C₁₃H₁₆O (188.3); Ber.: C, 82.94; H, 8.57; O, 8.50. Gef.: C, 82.58; H, 8.45; O, 8.99. - ^d Aus Cyclohexan umkristallisiert.

3,3-Dimethylindan-1-on (1m). Darstellung entsprechend der Vorschrift für **1o** aus 0.21 mol 3-Methylcrotonsäurechlorid, 0.42 mol Benzol und 0.42 mol AlCl₃. Das Rohprodukt wird im Vakuum destilliert. Ausbeute 27%. Sdp. 140–150°C/20 Torr (Lit.²⁴ 130–131°C/18 Torr), n_D²⁰ 1.5425).

3,3,4,5,6,7-Hexamethylindan-1-on (1o). Darstellung nach Lit.²⁵ aus 0.21 mol 3-Methylcrotonsäurechlorid, 0.42 mol 1,2,3,4-Tetramethylbenzol und 0.42 mol AlCl₃. Das Rohprodukt wird mit Wasserdampf destilliert. Man filtriert und trocknet den Filtrerrückstand an der Luft. Ausbeute 54%. Schmp. 75°C (Lit.²⁵ 76.5–77°C).

7-Methylindan-1-on (1j). Darstellung aus 25g *o*-Methylacetophenon nach Lit.²⁶ Das Rohprodukt wird durch Sublimation und Umkristallisieren aus Petrolether gereinigt. Ausbeute 1.5 g (13%). Sublimationsspunkt 54°C (Lit.²⁶ 53–54°C).

Alkyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophene 3 aus Alkylindan-1-onen **1** nach der Eintropfsynthese. Allgemeine Arbeitsvorschrift 2. Zu einer gerührten Lösung von 2.5 g **1** in 100 ml absolutem Ether wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß die äquivalente Menge Brom getropft, wobei die Tropfgeschwindigkeit so eingestellt wird, daß die Lösung vor jedem neuen Tropfen wieder farblos geworden ist. Man destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in 100 ml trockenem Toluol auf, gibt 2.5 g P₂S₁₀ zu und erhitzt unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 90 min im 90–100°C warmen Ölbad am Rückflußkühler. Danach wird die schwarzbraune Lösung heiß filtriert. Das Filtrat bleibt 24 h bei –18°C stehen. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit 10 ml eiskaltem Methanol, trocknet und erhält das Rohprodukt R.

3b–3m: R wird aus dem in Tabelle V genannten Lösungsmittel umkristallisiert. Ausbeuten stehen in Tabelle I, weitere Daten stehen in den Tabellen V und VI.

1,2,3,4,6,7,8,9-Octamethyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen (3n). Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 werden 210 mg (7.5%) R erhalten; Schmp. 230–240°C (Zers.). - DC: ein fluoreszierender Fleck bei UV-Bestrahlung, R_f = 0.92 (s. unten). - MS (70 eV): m/z (%) = 373 (27) [M⁺ + 1], 372 (100) [M⁺], 371 (3) [M⁺-H], 357 (15) [M⁺-CH₃], 342 (13) [M⁺-2 CH₃], 327 (5) [M⁺-3 CH₃], 286 (1), 285 (1), 284 (1), 252 (1), 186 (18) [M²⁺], 178 (6) [(M-CH₃)²⁺], 171 (17) [M-2 CH₃)²⁺].

DC-Nachweis der Alkyl-10,11-dihydrodiindenothiophene 3. Eine Toluollösung mit **3** wird auf eine Folie Alugram SiL G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey—Nagel, Düren) aufgetragen. Man chromatographiert aufsteigend mit Toluol und bestrahlt das feuchte Chromatogramm mit dem Licht einer UV-Lampe HP-UVIS 254 u 366 (Fa. Desaga, Heidelberg). Ein blau fluoreszierender Fleck mit R_f = 0.92 ist charakteristisch für **3**.

TABELLE V
Alkyldihydroindenothiophene **3** aus Alkylindan-1-onen **1** nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2

3	Name	Schmp. [°C] (umkrist. aus)	Bruttoformel (Molmasse)	Analyseendaten [%]		
				C	H	S
b	2,8-Dimethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	279–281 (Zers.) (Toluol)	C ₂₀ H ₁₆ S (288.4)	Ber. 83.29 Gef. 83.08	5.59 5.73	11.12 11.12
c	2,8-Diethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	270 (Zers.) (Toluol)	C ₂₂ H ₂₀ S (316.5)	Ber. 83.50 Gef. 83.47	6.37 6.71	10.13 9.66
d	2,8-Dipropyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	270 (Zers.) (Toluol)	C ₂₄ H ₂₂ S (344.5)	Ber. 83.67 Gef. 83.32	7.02 6.96	9.31 9.66
e	2,8-Diisopropyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	260–270 (Zers.) (Toluol)	C ₂₄ H ₂₄ S (344.5)	Ber. 83.67 Gef. 83.86	7.02 6.77	9.31 9.56
f	2,8-Dibutyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	258 (Zers.) (Diethylether)	C ₂₆ H ₂₆ S (372.6)	Ber. 83.82 Gef. 83.92	7.57 7.37	8.61 8.96
g	2,8-Di-tert-butyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	272 (Toluol)	C ₂₆ H ₂₆ S (372.6)	Ber. 83.82 Gef. 83.82	7.57 7.52	8.61 8.61
h	1,9-Dimethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	285 (Diethylether)	C ₂₀ H ₁₆ S (288.4)	Ber. 83.29 Gef. 82.92	5.59 5.77	11.12 11.48
i	3,7-Dimethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	240 (Zers.) (Toluol)	C ₂₀ H ₁₆ S (288.4)	Ber. 83.29 Gef. 82.92	5.59 5.77	11.12 11.48
j	4,6-Dimethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	229 (Zers.) (Toluol)	C ₂₀ H ₁₆ S (288.4)	Ber. 83.29 Gef. 82.92	5.59 5.77	11.12 11.48
k	1,4,6,9-Tetramethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	278 (Zers.) (Toluol) ^b	C ₂₂ H ₂₀ S (316.5)	Ber. 83.50 Gef. 83.60	6.37 6.26	10.13 10.34
l	2,4,6,8-Tetramethyl-10,11-dihydro- diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen	256 (DBE/CU 7:3) ^c	C ₂₂ H ₂₀ S (316.5)	Ber. 83.50 Gef. 83.52	6.37 6.36	10.13 10.11
m	10,10,11,11-Tetramethyl-10,11- dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]- thiophen	190 (192 nach Lit. ⁷) (Rohprodukt R)				

^a MS (70 eV): m/z (%) = 289 (85) [M⁺ + 1], 288 (100) [M⁺ - H], 287 (68) [M⁺ - H], 286 (19) [M⁺ - 2H], 285 (21) [M⁺ - 3H], 284 (16) [M⁺ - 4H], 273 (87) [M⁺ - CH₃], 258 (61) [M⁺ - 2CH₃], 252 (17) [M⁺ - 4H-S], 144 (37) [M²⁺ oder M⁺ / 2], 136 (37) [(M - CH₃)₂⁺], 129 (34) [(M - 2CH₃)₂⁺]. ^b Analysesubstanz durch Sublimation bei 0.1 Torr. ^c DBE/CU = Dibutylether/Cumol.

TABELLE VI

¹H-NMR-Daten der Alkyldihydrodiindenothiophene **3**, Lösungsmittel CDCl₃

3b :	$\delta = 2.40$ (s, 6H, 2 CH ₃), 3.65 (s, 4H, 2 CH ₂), 7.04–7.45 (m, 6H, Aromaten-H).
3c :	$\delta = 1.27$ (t, $J = 7$ Hz, 6H 2 CH ₂ -CH ₃), 2.70 (q, $J = 7$ Hz, 4H, 2 CH ₂ -CH ₃), 3.67 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.13–7.40 (m, 6H, Aromaten-H).
3d :	$\delta = 0.96$ (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 1.67 (m _c , 4H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 2.63 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, 2 CH ₂ -CH ₂ -CH ₃), 3.66 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.10–7.40 (m, 6H, Aromaten-H).
3e :	$\delta = 1.29$, (d, $J = 7$ Hz, 12H, 2 CH(CH ₃) ₂), 2.96 (sept, $J = 7$ Hz, 2H, 2 CH(CH ₃) ₂), 3.67 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.18 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.37 (s, 2H, Aromaten-H), 7.39 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H).
3f :	$\delta = 0.93$ (t, $J = 8$ Hz, 6H, 2 (CH ₂) ₃ -CH ₃), 1.37 (m _c , 4H, 2 (CH ₂) ₂ -CH ₂ -CH ₃), 1.63 (m _c , 4H, 2 CH ₂ -CH ₂ -C ₃ H ₅), 2.64 (m _c , 4H, 2 CH ₂ -C ₃ H ₇), 3.66 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.11–7.36 (m, 6H, Aromaten-H).
3g :	$\delta = 1.37$ (s, 18H, 2 C(CH ₃) ₃), 3.69 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.35 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.41 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.54 (s, 2H, Aromaten-H).
3h :	$\delta = 2.42$ (s, 6H, 2 CH ₃), 3.62 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.01–7.42 (m, 6H, Aromaten-H).
3i :	$\delta = 2.24$ (s, 6H, 2 CH ₃), 3.66 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 6.99 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.31 (s, 2H, Aromaten-H), 7.36 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H).
3j :	$\delta = 2.59$ (s, 6H, 2 CH ₃), 3.71 (s, 4H, 2 Ring-CH ₂), 7.05–7.36 (m, 6H, Aromaten-H).
3k :	$\delta = 2.39$ (s, 6H, 2 CH ₃), 2.58 (s, 6H, 2 CH ₃), 3.64 (s, 4H, 2 CH ₂), 6.95 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H), 7.09 (d, $J = 8$ Hz, 2H, Aromaten-H).
3l :	$\delta = 2.41$ (s, 6H, 2 CH ₃), 2.58 (s, 6H, 2 CH ₃), 3.70 (s, 4H, 2 CH ₂), 6.99 (s, 2H, Aromaten-H), 7.19 (s, 2H, Aromaten-H).
3m :	$\delta = 1.51$ (s, 12H, 4 CH ₃), 7.10–7.70 (m, 8H, Aromaten-H).

Alkyldiindeno-1,4-dithiine aus Alkyldiindan-1-onen (**1**). 2.5 g **1** werden nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2, aber mit anderen Schwefelungszeiten, die im Folgenden genannt werden, umgesetzt.

Dimethyldiindeno[b,e]-1,4-dithiin aus 1h. Nach einer Schwefelungszeit von 30 min wird die hellbraune Reaktionsmischung heiß filtriert. Man destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von 30–40°C ab, kristallisiert den Destillationsrückstand aus Diethylether um und erhält 400 mg gelbliches Pulver, in dem das 1,4-Dithiin und **3h** mit DC, GC/MS und einem hochaufgelösten MS nachgewiesen werden. 1,4-Dithiin: MS (70 eV): m/z (%) = 320 (100) [M^+], 305 (10) [M^+ -CH₃], 160 (13) [M^{2+} oder $M^+/2$].- Gef. M: 320.0702.

3h: feuchtes DC (s. oben): fluoreszierender Fleck mit UV, $R_f = 0.92$.- MS (70 eV): m/z = 288 (100) [M^+], 273 (36) [M^+ -CH₃], 258 (13) [M^+ -2CH₃], 144 (11) [M^{2+} oder $M^+/2$].- Gef. M: 288.0983.

Tetramethyldiindeno[b,e]-1,4-dithiin aus 1m. Nach einer Schwefelungszeit von 30 min wird die hellbraune Reaktionsmischung heiß filtriert. Man engt das Filtrat auf 50 ml ein, läßt 24 h bei Raumtemperatur stehen, saugt den auskristallisierten Niederschlag ab, wäscht ihn mit 10 ml eiskaltem Methanol und erhält nach dem Trocknen an der Luft 400 mg gelbes Pulver, in dem mit DC, NMR und MS das 1,4-Dithiin als Hauptprodukt nachgewiesen wird.- DC (Kieselgel/Toluol): ein großer gelber Fleck und drei kleine Flecken, von denen keiner bei UV-Bestrahlung des feuchten Chromatogramms fluoresziert.- ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 6H, 2 CH₃), 1.49 (s, 6H, 2 CH₃), 7.20–7.39 (m, 8H, Aromaten-H).- ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 23.8$ (CH₃), 26.0 (CH₃), 52.1 (quart. C), 120.5 (tert. C), 122.1 (tert. C), 126.8 (tert. C), 128.0 (tert. C), 132.2 (quart. C), 137.2 (quart. C), 148.3 (quart. C), 152.5 (quart. C).- MS (70 eV): m/z (%) = 348 (75) [M^+], 333 (9) [M^+ -CH₃], 316 (22) [M^+ -S], 174 (100) [M^{2+} oder $M^+/2$].

Dodecamethyldiindeno[b,e]-1,4-dithiin aus 1o. Nach einer Schwefelungszeit von 2 h wird die braun-gelbe Reaktionsmischung heiß filtriert. Man engt das Filtrat auf dem Wasserbad im Rotationsverdampfer auf 20 ml ein und chromatographiert mit Toluol als Elutionsmittel. Auf der Säule wandert eine gelbe Zone, die wie üblich isoliert und aus Aceton umkristallisiert wird. Ausbeute 300 mg (10%) verunreinigtes 1,4-Dithiin. Schmp. 113–115°C, bei weiterem Erhitzen ab 140°C Zers.- DC (Kieselgel/Toluol): ein großer gelber Fleck, 3 kleinere Flecken, von denen keiner bei UV-Bestrahlung des feuchten Chromatogramms fluoresziert.- ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.48$ (s, 6H, 2 CH₃), 1.62 (s, 6H, 2 CH₃), 2.26 (s, 12H, 4 Aromaten-CH₃), 2.44 (s, 12H, 4 Aromaten-CH₃).- MS (70 eV): m/z (%) = 460 (17) [M^+], 455 (6) [M^+ -CH₃], 230 (100) [M^{2+} oder $M^+/2$].

3,12-Dimethyl-4b,5,10,10a-tetrahydro-15,16-epithiobenzo[1,2]cycloocta[4,5-b:7,6-b']diinden (7b). Bei Feuchtigkeitsschluss und unter Stickstoff wird eine Hexanlösung mit 4.23 mmol Butyllithium (ca. 15 Proz.) innerhalb von 20 min bei 0°C zu einer gerührten Suspension von 0.55 g (1.92 mmol) **3b** in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach beendeter Zugabe wird die rote Lösung 15 min weiter bei 0°C gerührt, dann auf -78°C abgekühlt und innerhalb von 30 min tropfenweise mit der Lösung von 0.61 g (2.31 mmol) 1,2-Bis(brommethyl)benzol in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran versetzt. Man rührt noch 2 h bei -78°C, läßt die Temperatur der gerührten Lösung auf 0°C ansteigen, läßt 12 h bei Raumtemperatur stehen und tropft danach 10 ml gesättigte wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung zu. Die Mischung wird 3mal mit 50 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolextrakte werden mit 20 ml Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 300 mg (40%) **7b**. Schmp. 257°C (Zers.).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.46 (s, 6H, 2 CH₃), 2.83 (dd, ²J = 13.15 Hz, ³J = 11.36 Hz, 2H, 5-H und 10-H), 3.33 (dd, ²J = 13.15 Hz, ³J = 1.2 Hz, 2H, 5-H und 10-H), 3.63 (d, ³J = 11.36 Hz, 2H, 4b-H und 10a-H), 7.12–7.58 (m, 10H, Aromaten-H).- MS (70 eV): m/z (%) = 390 (100) [M⁺], 357 (29) [M⁺-SH], 286 (17) [M⁺-CH₂-C₆H₄-CH₂]- C₂₈H₂₂S (390.6): Ber.: C, 86.11; H, 5.68; S, 8.21. Gef.: C, 86.26; H, 5.61; S, 8.07.

α-(p-Thiotoluoylthio)-p-tolylessigsäure (11b). Man gibt zu 333 g 30proz. Natriummethylat-Lösung 500 ml trockenes Methanol, danach 65 g Schwefel, tropft zur gerührten Mischung unter Feuchtigkeitsschluss innerhalb 1 h 126.6 g (1 mol) p-Methylbenzylchlorid (**9b**), erhitzt die Mischung 10 h auf 65–70°C, läßt abkühlen, filtriert und destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab. Das rote Öl wird in 500 ml Wasser aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird mit verd. Salzsäure (1:1) angesäuert, wobei die Farbe nach hellrosa umschlägt. Die Lösung wird 3mal mit 400 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden mit insgesamt 625 ml 8proz. eiskalter Sodaauslösung extrahiert. Die vereinigten Soda-Extrakte (mit **10**) werden zu einer gerührten Lösung aus 114 g (0.62 mol) DL-α-Chlor-p-tolylessigsäure (**8b**),²⁷ 33.5 g Natriumcarbonat und 620 ml Wasser gegeben. Man schüttelt um und läßt die Reaktionslösung über Nacht im Kühlschrank stehen. Dann wird mit eiskalter verd. Salzsäure (1:1) angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit 500 ml Wasser gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 25 g (13%), orange Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.).- IR (KBr): ν = 1700 (CO) cm⁻¹.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 (s, 6H, 2 CH₃), 5.77 (s, 1H, CH), 7.13–8.15 (m, 8H, Aromaten-H).

DL-α-Chlor-p-cumenylelessigsäure (8e). DL-p-Isopropylmandelsäure wird entsprechend Lit.²⁸ aus p-Isopropylbenzaldehyd hergestellt (Ausbeute 51%, Schmp. 160°C, Lit.²⁹ 156–157°C) und entsprechend der Vorschrift für **8a**²⁷ mit SOCl₂ weiter zu **8e** umgesetzt. Ausbeute 86%. Schmp. 82°C (aus Petrolether, Lit.³⁰ 82°C).

α-(p-Isopropylthiobenzoylthio)-p-cumenylelessigsäure (11e). Darstellung entsprechend der Vorschrift für **11b** aus 50.6 g (0.3 mol) p-Isopropylbenzylchlorid³¹ (**9e**) und 39.6 g (0.18 mol) **8e**. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein Öl aus, das in Ether aufgenommen wird. Man trocknet die Etherlösung mit Natriumsulfat, destilliert das Lösungsmittel ab und setzt das zurückbleibende rote Öl (36.0 g, 61% Ausbeute als **11e** ber.) zu **12e** um.

2,5-Di-p-tolyl-1,3-dithiolium-4-olat (12b). Zur gerührten Suspension von 25.8 g (80 mmol) **11b** in 50 ml trockenem Acetanhydrid gibt man unter Eiskühlung 50 ml eiskaltes über KOH getrocknetes Triethylamin. Die violette Lösung wird 2 h unter 8°C gehalten und dann auf 0°C abgekühlt. Auskristallisiertes **12b** wird in einer auf 0°C gekühlten Nutsche abgesaugt, mit wenig eiskaltem Cyclohexan/Ether (1:1) gewaschen und aus Cyclohexan/Methylenchlorid (1:1) umkristallisiert. Ausbeute 11.4 g (48%), tiefviolette Nadeln. Schmp. 185°C (Zers.).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.37 (s, 6H, 2 CH₃), 7.10–7.90 (m, 8H, Aromaten-H).

2,5-Di-p-cumenyl-1,3-dithiolium-4-olat (12e). Darstellung entsprechend der Vorschrift für **12b** aus 5.0 g **11e** (rotes Öl), 15 ml Acetanhydrid und 15 ml Triethylamin. Die Lösung bleibt 2 d im Kühlschrank stehen. Man saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausbeute 1.4 g (26%), tiefschwarze Plättchen, Schmp. 235°C (Zers.).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, J = 7 Hz, 12H, 4 CH₃), 2.67–3.20 (m, 2H, 2 CH), 7.17–7.90 (m, 8H, Aromaten-H).- Reinigung einer Probe für die Elementaranalyse durch SC an Kieselgel mit Essigester als Elutionsmittel. C₂₁H₂₂OS₂ (354.5): Ber.: C, 71.15; H, 6.25; S, 18.09. Gef.: C, 70.79; H, 6.56; S, 17.95.

Dimethyl-2,5-di-p-tolythiophen-3,4-dicarboxylat (13b). Man gibt zu einer unter Stickstoff gerührten Lösung von 14.5 g (50 mmol) **12b** in 50 ml trockenem Xylol 9.2 ml (75 mmol) frisch destilliertes Dimethyl-acetylendicarboxylat und erhitzt auf 130°C, bis die Gasentwicklung beendet ist und sich die violette Lösung entfärbt hat (ca. 2 h). Das Reaktionsgemisch bleibt über Nacht im Kühlschrank stehen.

Ausgefallenes **13b** wird abgesaugt, mit 20 ml eiskaltem Xylol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 12.9 g (68%), weiße Nadeln. Schmp. 142.5–143.5°C. IR (KBr): $\nu = 1710$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 6H, 2 C- CH_3), 3.75 (s, 6H, 2 O- CH_3), 7.22 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Aromaten-H), 7.45 (d, $J = 8$ Hz, 4H, Aromaten-H).

Dimethyl-2,5-di-p-cumenylthiophen-3,4-dicarboxylat (13e). Darstellung entsprechend der Vorschrift für **13b** aus 2.6 g **12e**, 40 ml Xylol und 2.8 ml Dimethyl-acetylendicarboxylat. Ausbeute 1.7 g (53%), weiße Kristalle aus Methanol. Schmp. 123°C. IR (KBr): $\nu = 1710$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (d, $J = 7$ Hz, 12H, 4 C- CH_3), 2.72–3.23 (m, 2H, 2 CH), 7.17–7.63 (m, 8H, Aromaten-H), 3.80 (s, 6H, 2 O- CH_3).- $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}$ (436.6): Ber.: C, 71.53; H, 6.46; S, 7.34. Gef.: C, 71.32; H, 6.37; S, 7.54.

2,5-Di-p-tolythiophen-3,4-dicarbonsäure (14b). Die Lösung von 60 g KOH in 200 ml über Molekularsieb 3 Å getrocknetem Methanol wird mit 7.6 g (20 mmol) **13b** 2.5 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, verdünnt mit 200 ml Wasser, extrahiert 2mal mit 100 ml Ether, säuert die eisgekühlte wässr. Phase mit Salzsäure (1:1) an, saugt ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausbeute 6.0 g (85%) durch **15b** verunreinigtes **14b** (DC), weiße Plättchen. Schmp. 208°C (Zers.). IR (KBr): $\nu = 1695$ (CO) cm^{-1} .- $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S} \times \text{H}_2\text{O}$ (370.4): Ber.: C, 64.85; H, 4.89. Gef.: C, 64.53; H, 5.07.

2,5-Di-p-cumenylthiophen-3,4-dicarbonsäure (14e). Darstellung entsprechend der Vorschrift für **14b** aus 2.1 g **13e** und 16.2 g KOH in 43 ml Methanol. Ausbeute 1.25 g (64%), Schmp. 218°C. IR (KBr): $\nu = 1690$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (D_2O -DMSO): $\delta = 1.23$ (d, $J = 7$ Hz, 12H, 4 CH_3), 2.70–3.20 (m, 2H, 2 CH), 7.23–7.67 (m, 8H, Aromaten-H), 13.00 (breit, 2H, 2 OH).- $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (408.5): Ber.: C, 70.56; H, 5.92; S, 7.85. Gef.: C, 70.50; H, 5.82; S, 7.85.

2,5-Di-p-tolythiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (15b). Man läßt die Lösung von 8.8 g (25 mmol) **14b** und 40 ml SOCl_2 in 250 ml trockenem Benzol **3h** bei Raumtemperatur stehen, erhitzt danach 15 min auf 70°C, läßt abkühlen, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Toluol um. Ausbeute 7.2 g (86%) hellgelbe Plättchen. Schmp. 239°C. IR (KBr): $\nu = 1800$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.43$ (s, 6H, 2 CH_3), 7.22–7.45 (m, 4H, Aromaten-H), 7.87–8.21 (m, 4H, Aromaten-H).- $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (334.4): Ber.: C, 71.34; H, 4.22; S, 9.59. Gef. C, 71.71; H, 4.23; S, 9.59.

2,5-Di-p-cumenylthiophen-3,4-dicarbonsäureanhydrid (15e). 0.2 g **14e** und 6.0 g PPA werden unter Rühren 1 h auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 150 ml Wasser verrührt, der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzin umkristallisiert. Ausbeute 0.14 g (74%), gelbe Nadeln, Schmp. 194°C. IR (KBr): $\nu = 1810$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (d, $J = 7$ Hz, 12H, 4 CH_3), 2.70–3.26 (m, 2H, 2 CH), 7.27–8.23 (m, 8H, Aromaten-H).- $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ (390.5): C, 73.82; H, 5.68; S, 8.21. Gef.: C, 74.12; H, 5.90; S, 7.85.

10,11-Dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen-10,11-dione 16. Allgemeine Arbeitsvorschrift 3. Man erhitzt **13** mit PPA unter Rühren auf 150°C; die Ansätze und Reaktionszeiten stehen bei den Verbindungen. Nach dem Abkühlen werden 150 ml Wasser zugegeben, der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch SC mit CHCl_3 als Elutionsmittel gereinigt.

10,11-Dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen-10,11-dion (16a). Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 aus 0.5 g **13a** und 15 g PPA, 30 min. Ausbeute 0.22 g (54%) rote Kristalle. Schmp. 320°C. Nach Schmp. und IR identisch mit **16a** nach Lit.⁶

2,8-Dimethyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen-10,11-dion (16b). Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 aus 0.5 g **13b**, 25 g PPA, 1.5 h. Ausbeute 0.25 g (60%), rote Kristalle. Schmp. 312°C (aus Toluol). IR: $\nu = 1705$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.33$ (s, 6H, 2 CH_3), 6.92–7.38 (m, 6H, Aromaten-H).- $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (316.4): Ber.: C, 75.93; H, 3.82; S, 10.13. Gef.: C, 76.49; H, 4.19; S 9.53.

2,8-Diisopropyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen-10,11-dion (16c). Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift 3 aus 0.8 g **13c**, 40 g PPA, 2h. Ausbeute 0.41 g (61%), rote Kristalle. Schmp. 228°C. IR (KBr): $\nu = 1710$ (CO) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (d, $J = 8$ Hz, 12H, 4 CH_3), 2.60–3.13 (m, 2H, 2 CH), 6.93–7.50 (m, 6H, Aromaten-H).- $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (372.5): C, 77.39; H, 5.41; S, 8.61. Gef.: C, 77.11; H, 5.40; S, 8.18.

Reduktion der Dialkyl-10,11-dihydrodiindenothiophen-10,11-dione 16. Die Reduktion ist mit LiAlH_4 , nach Huang-Minlon, nach Clemmensen und mit Triethylsilan/Trifluoressigsäure untersucht worden.

Als Beispiel wird die Reduktion von **16b** nach Clemmensen gebracht, die das beste Ergebnis geliefert hat: Man gibt zu 3.0 g Zn-Pulver die Lösung von 0.3 g HgCl₂ in 2.5 ml Wasser + 0.1 ml konz. Salzsäure, schwenkt 3 min um, gibt zum Amalgam 5 ml Wasser + 5 ml konz. Salzsäure, dann 100 mg (0.31 mmol) **16b** und erwärmt. Kurz vor dem Erreichen des Siedepunktes werden 10 ml Toluol zugegeben. Die Mischung wird unter Rückfluß erhitzt, bis die rote Farbe des Diketons verschwunden ist (ca. 2 h). Die Toluolphase wird abgetrennt und auf eine Kieselgeldickschicht-Platte aufgetragen, die mit Toluol entwickelt wird. Man extrahiert den bei UV-Bestrahlung fluoreszierenden feuchten Streifen mit CHCl₃, entfernt von den vereinigten Extrakten das Lösungsmittel im Wasserstrahlpumpenvakuum bei Raumtemperatur und erhält verunreinigtes **3b** als schmutzig-gelben Rückstand.- DC mit Toluol: ein fluoreszierender Fleck bei UV-Bestrahlung des lösungsmittelfeuchten Chromatogramms, R_f = 0.92.- ¹H-NMR (CDCl₃): δ-Werte wie **3b** aus **1b**, ausserdem = 1.26 (s), 2.31 (s), 2.35 (s).

2,4,6,8-Tetramethyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2'1'-d]thiophen-10-on (171). Zur Lösung von 500 mg **31** in 50 ml CHCl₃ werden 600 mg m-Chlorperbenzoesäure gegeben. Man rührt 30 min bei Raumtemperatur, destilliert danach von der rotbraunen Reaktionslösung das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Toluol als Elutionsmittel. Dabei tritt eine rotbraune Zone auf, die nach der üblichen Aufarbeitung eine rotbraune Schmiere liefert, die an Kieselgel mit CHCl₃ als Elutionsmittel chromatographiert wird. Ausbeute 14 mg (2.7%) **31**, rote Kristalle, Schmp. 254–255°C (Zers.).- IR (KBr): ν = 1700 cm⁻¹ (CO).- ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30, 2.38, 2.49, 2.51 (4 s, 12H, 4 CH₃), 3.78 (s, 2H, CH₂), 6.70, 6.77, 6.98, 7.19 (4 s, 4H, Aromaten-H).

LITERATUR

- XXI Mitteilung, F. Boberg, W. Bruns und D. Mußhoff, Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem., **47**, 187–191 (1994).
- C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 127–131 (1988).
- siehe dazu F. Boberg, A. Jachiewicz und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **72**, 1–11 (1992).
- G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **57**, 227–233 (1991).
- F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1588–1597.
- F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1598–1607.
- P. Baierweck, U. Simmross und K. Müllen, *Chem. Ber.*, **121**, 2195–2200 (1988).
- Alchemy II, Release 2.00, Tripos Associates Inc., 1988.
- H. Gotthardt, M. C. Weissuhnn und B. Christl, *Chem. Ber.*, **109**, 753–760 (1976).
- G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **60**, 281–285 (1991).
- zur Methode siehe G. A. Russell, E. G. Janzen, H.-D. Becker und F. J. Smentowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 2652–2653 (1962).
- A. A. Khalaf, A.-M. A. Abdel-Wahab, A. M. El-Khawaga und M. F. El-Zhory, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1984**, 285–291.
- I. Lukac, J. Pilka, M. Kulickova und P. Hrdlovic, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1645–1653 (1977).
- M. P. Burrow, G. W. Gray, D. Lacey und K. J. Toyne, *Liquid Cryst.*, **3**, 1643–1653 (1988).
- H. Ruotsalainen, L. A. Kumpulainen und P. O. I. Virtanen, *Suom. Kimesti B*, **43**, 91–97 (1970).
- I. Lukac, S. Chmela und P. Hrdlovic, *J. Photochem.*, **11**, 301–311 (1979).
- E. Lustig und E. P. Ragelis, *J. Org. Chem.*, **32**, 1398–1402 (1967).
- H. Neudeck und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, **110**, 541–565 (1979).
- E. Hanning, *Pharmazie*, **20**, 762–763 (1965).
- P. O. I. Virtanen und H. Ruotsalainen, *Ann. Acad. Sci. Fenn. Ser. A, II Chem.*, **143**, 1–16 (1968).
- R. G. Kadesch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1207–1213 (1944).
- Young, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **25**, 2102–2109 (1892).
- W. v. Miller, Rhode und Young, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **23**, 1887–1902 (1890).
- v. Auwers, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 987–1000 (1921).
- L. I. Smith und J. J. Rosenbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 3843–3847 (1951).
- E. D. Thorsett und F. R. Stermitz, *Synth. Commun.*, **2**, 375–381 (1972).
- H. Gotthardt, M. C. Weissuhnn und B. Christl, *Chem. Ber.*, **109**, 740–752 (1976).
- B. B. Corson, R. A. Dodge, S. A. Harris und J. S. Yeaw in H. Gilman und A. H. Blatt, *Organic Syntheses*, 2. Aufl., Bd 1, S. 336–340, J. Wiley and Sons Inc., New York, 1948.
- M. Filetti, *Gazz. Chim. Ital.*, **22**, 395–408 (1892).
- M. Filetti und Amoretti, *Gazz. Chim. Ital.*, **21**, 47 (1891).
- R. Calas und E. Frainnet, *C. R. Acad. Sci.*, **234**, 595–596 (1956); "59% Ausbeute nach der Methode," von G. M. Kosolopoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1670–1671 (1946).