

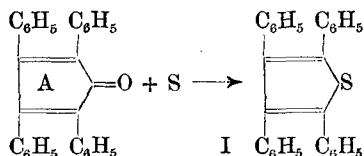
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Abkömmlinge des Tetraphenylthiophens (Hocharylierte, VII)¹⁾

Von W. Dilthey, Emmi Graef, H. Dierichs und W. Josten

(Eingegangen am 30. August 1938)

In verschiedenen Mitteilungen wurde gezeigt, wie leicht man durch Diensynthese aus den tieffarbigen arylierten Fünfringketonen zu hocharylierten Benzolkohlenwasserstoffen kommen kann²⁾. Die Reaktion verläuft meistens unter CO-Entbindung. Aber nicht allein Äthylene und Acetylene können addiert werden, auch mancher Heterocyclus läßt sich erhalten, z. B. aus Tetracyclon A und Schwefel das bekannte Tetraphenylthiophen I.

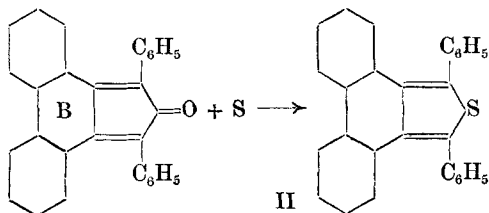


Die Übertragung dieser Reaktion auf die anderen tief-farbigen Ketone hatte nur teilweise Erfolg. Beim Accecyclon

¹⁾ VI. Mitteilung: Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 974 (1938).

²⁾ Da derartige hochphenylierte Benzolderivate krebserregende Wirkung haben, ist das Interesse an diesen Stoffen gewachsen. In den kurzen Mitteilungen ist über die Darstellungsmethode zu knapp berichtet worden. Es sei daher erwähnt, daß nach dem altbewährten Verfahren von O. Diels und K. Alder gearbeitet wurde, d. h. man erhitzte eine Mischung oder Lösung der Komponenten so hoch und so lange, bis sie vollständig miteinander reagiert hatten. Bei gasförmigen Reaktions-teilnehmern (z. B. Acetylen) wurden diese in die Schmelze des Ketons so lange bei steigender Temperatur eingeleitet, bis Entfärbung eingetreten war. Bei der Empfindlichkeit mancher Ketone gegenüber Sauerstoff muß manchmal in indifferentem Gas (CO₂, N₂) gearbeitet werden.

gelang es noch nicht, das entsprechende Thiophen zu fassen und beim Phencyclon B zeigte sich zunächst eine gewisse Komplikation.



Phencyclon ist dasjenige Cyclopentadienon, das am leichtesten nach allen Richtungen reagiert. So auch mit Schwefel. Die Schwefelschmelze führt nach Schema II zwar zum 3,4-Biphenylen-2,5-diphenylthiophen, sie muß aber vorsichtig gehandhabt werden, um Verharzungen zu vermeiden. Die leichte Einwirkung von Schwefel auf Phencyclon zeigt sich aber besonders dadurch, daß Schwefel sogar in Lösungsmitteln auf Phencyclon einwirkt. In Schwefelkohlenstoff geht der Umsatz allerdings sehr langsam vor sich. Beim Sieden von 5 g Phencyclon und 5 g Schwefel in 125 g Chlorbenzol aber ist nach etwa 9 Stunden die grüne Farbe nahezu verschwunden. Es scheidet sich ein farbloser Körper aus, der mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und dann rasch aus Anisol umkrystallisiert wird. Farblose, derbe Krystalle. Der Schmelzpunkt der Substanz hängt von der Art des Erhitzens ab. In ein auf 290° vorerhitztes Bad eingetaucht, schmilzt er bei 298—299°, sonst bei 295—296°. Wenn er frei ist von grünem Keton, besitzt er keine Halochromie. Kohlenoxyd entweicht bei dieser Reaktion nicht. Mit dem von Genvresse¹⁾ beschriebenen Reaktionsprodukt von Schwefel mit Benzol unter dem Einfluß von AlCl₃ ist er nicht identisch.

Der Analyse nach handelt es sich um ein Addukt von 4—4,5 Atomen Schwefel an ein Phencyclon.

$C_{29}H_{18}OS_{4,5}$	Ber. C 66,1	H 3,4	S 27,3
	Gef. „ 66,2	„ 3,5	„ 27,1

Die nähere Untersuchung dieses Stoffes steht noch aus.

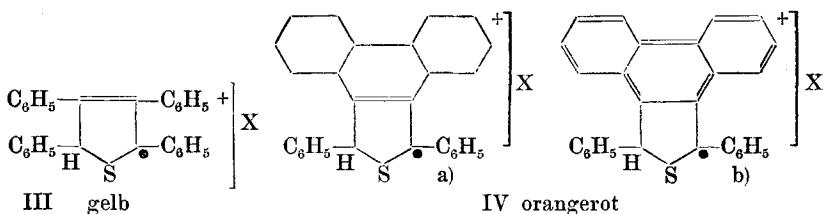
¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 17, 599 (1897).

Dieses Additionsprodukt wird in der Hitze (320°) zersetzt unter Entwicklung eines Gasgemisches, das aus CO und wahrscheinlich $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ besteht, ersteres bleibt beim Auffangen über Kalilauge unverändert, letzteres zersetzt sich dabei in CO_2 und H_2S (Bleiacetatpapier). Die Schmelze enthält reichlich verharzte Produkte, doch konnten aus ihr fast 20% ganz reines Biphenylen-diphenylthiophen II, Schmp. 204° , gewonnen werden.

Die Halochromie des Tetraphenylthiophens und seiner Derivate

Die Angabe von E. Baumann und M. Klett¹⁾, daß Thionessal mit konz. Schwefelsäure eine Rotfärbung gebe, konnte nicht bestätigt werden, sie muß wohl auf einer nicht erkannten Beimengung beruht haben.

Eine Halochromie des Tetraphenylthiophens wäre aber durchaus möglich, indem sich die Säure an den Enden des konjugierten Systems anlagerte entsprechend z. B. Formel III,



sie könnte aber nur von gelber, keinesfalls von roter Farbe sein. Trägt man reines Tetraphenylthiophen in konz. Schwefelsäure ein, so tritt keinerlei Farberscheinung auf, da keine Lösung erfolgt. Erwärmt man gelinde oder läßt einige Zeit stehen, so tritt eine gelbe Lösungsfarbe auf. Filtriert man die Lösung auf Eis, so fällt Thionessal wieder aus. Dasselbe ist der Fall, wenn man eine Lösung von Thionessal in Acetanhydrid vorsichtig mit konz. Schwefelsäure versetzt, am besten unterschichtet; es tritt Gelbfärbung auf und mit Wasser wird Thionessal zurückerhalten. Allerdings darf man bei diesen Versuchen nicht zu stark erwärmen, da sonst Sulfierung oder tiefergreifende Veränderung eintritt.

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 24, 3307 (1891).

Wenn auf Grund dieser Beobachtung dem Tetraphenylthiophen I eine nur sehr schwach ausgeprägte Basizität mit blaßgelber Salzfarbe zugeschrieben wird, so geschieht dies nicht zuletzt der ausgesprochenen Halochromie wegen, die das Biphenylen-diphenylthiophen II zeigt. Diese Substanz ist als Dehydrierungsprodukt von I ein Biphenyl- und Phenanthren-derivat. Der hierbei neu auftretende Ringschluß bringt bei diesen Stoffen ganz allgemein eine bathochrome Wirkung mit sich. So ist z. B. Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) von roter, sein Dehydrierungsprodukt Biphenylen-diphenylcyclopentadienon (Phencyclon) jedoch von grüner Grundfarbe. Einen analogen Farbsprung zeigt die Halochromie; die des Tetracyclons ist violett, die des Phencyclons grün. Es liegt daher durchaus im Rahmen dieser Erfahrungen, wenn die Halochromie des Tetraphenylthiophens I als gelb, die des Biphenylen-diphenylthiophens II als orangerot beobachtet wird. Diese Salzfarbe kann nach Formel IV a oder b aufgefaßt werden, wobei IV b den Farbsprung sinnfälliger erscheinen läßt. Salzformeln mit Säureaddition an einer Äthylenlücke oder am S-Atom seien nicht weiter diskutiert.

Eine weitere Stütze erhält das Gesagte durch die Beobachtung, daß 2-(4'-Methoxy)-thionessal (vgl. Versuchsteil) sich in konz. Schwefelsäure sofort mit intensiv gelber Farbe löst. Die Einführung einer Methoxygruppe in das Tetraphenylthiophen hat also die normale Wirkung eines Auxochroms ausgeübt, und zwar erstens die Basizität erhöht und zweitens die Salzfarbe intensiviert.

Weitere Derivate des Tetraphenylthiophens mit Halochromieerscheinungen werden später beschrieben.

Versuchsergebnisse

3,4-Biphenylen-2,5-diphenylthiophen (Formel II)

Eine innige Mischung von 20 g Phencyclon und 6 g Schwefel werden unter Kohlendioxyd in ein auf etwa 290° vorgeheiztes Salzbad eingetaucht. Nach der lebhaften Reaktion steigert man die Temperatur langsam auf 320°. Nach Aufhören der Blasenbildung wird die Masse mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei erhebliche Schmierer zurückbleiben.

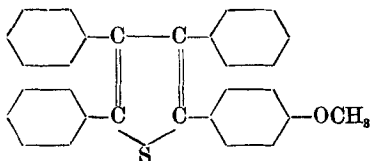
Der nach Abdestillieren der größeren Menge des Schwefelkohlenstoffs auskrystallisierende Rohkörper (7,5 g) wird durch mehrmaliges Umlösen aus Ligroin (eventuell mit etwas Tierkohle) von Schwefel und anderem befreit und bildet schließlich schöne, fast farblose Nadeln vom Schmp. 204°. Ausbeute 5,3 g an ganz reinem Produkt. Seine Lösungsfarbe in H_2SO_4 konz. ist orangerot.

3,90 mg Subst.: 12,475 mg CO_2 , 1,69 mg H_2O ; Dr. Tiedke, Hamburg. — 4,534 mg Subst.: 14,455 mg CO_2 , 1,91 mg H_2O ; Dr. Schoeller, Berlin. — 0,0947 g Subst.: 0,0567 g BaSO_4 . — 0,2531 g Subst.: in 30 g Nitrobenzol 0,174° Depr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{S}$	Ber. C 87,05	H 4,65	S 8,3	M 386
	Gef. „ 87,2, 86,95	„ 4,85, 4,71	„ 8,2	„ 340

Dieses Dehydrothionessal ist nicht identisch mit einem Körper, Schmp. 260°, den W. Steinkopf¹⁾ durch Verbacken von Thionessal mit Aluminiumchlorid erhalten und für den er Formel II, die aber wohl für das vorliegende Thiophen reserviert bleiben muß²⁾, mit in Erwägung gezogen hat.

2-(4'-Methoxyphenyl)-3,4,5-triphenylthiophen,



1,5 g 2-Anisyl-3,4,5-triphenylcyclopentadienon³⁾ werden mit 0,3 g Schwefel verrieben und unter Aufleiten von Kohlensäure in einem Kölbchen im Salzbad zusammen geschmolzen. Bei 290° (Temp. im Salzbad) tritt lebhafte Gasentwicklung und Geruch nach Schwefelwasserstoff ein. Die Schmelze wird bis 320° erhitzt, dabei läßt die Gasentwicklung nach und die zuerst dunkelblaue Schmelze wird dunkelbraun.

Die Schmelze wird nach dem Erkalten aus dem Kölbchen mit Benzol herausgelöst und durch Kochen mit Tierkohle vom

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 519, 297 (1935).

²⁾ Vgl. die unlängst mitgeteilte Synthese dieses Thiophens aus 9,10-Dibenzoylphenanthren mit Phosphorpentasulfid. Heteropolare, 33: J. prakt. Chem. [2] 1938 im Druck.

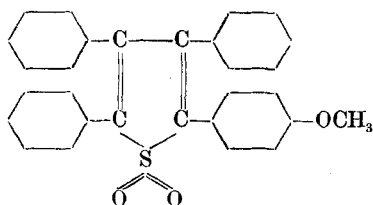
³⁾ Vgl. Heteropolare, 24: J. prakt. Chem. [2] 141, 331 (1934).

Harz befreit. Mit Methylalkohol läßt sich nach dem Filtrieren die Substanz fällen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren, zuletzt aus Eisessig, ist der Schmelzpunkt der in ganz farblosen Nadeln krystallisierenden Substanz 161° . Die Substanz zeigt gelbe Halochromie in konz. Schwefelsäure. Die Ausbeute beträgt etwa 50%.

31,81 mg Subst.: 96,73 mg CO_2 , 14,98 mg H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{OS}$ Ber. C 83,26 H 5,26 Gef. C 82,93 H 5,27

2-(4'-Methoxyphenyl)triphenylthiophen-1-dioxyd,



Das α -4-Methoxytetraphenylthiophen läßt sich leicht in siedendem Eisessig mit Perhydrol in das Sulfon überführen. Die aus Eisessig umkrystallisierten derben, gelben Nadeln schmelzen bei 237° . Ihre Halochromie in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

35,47 mg Subst.: 100,10 mg CO_2 , 15,22 mg H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ Ber. C 77,33 H 4,88 Gef. C 76,97 H 4,8