

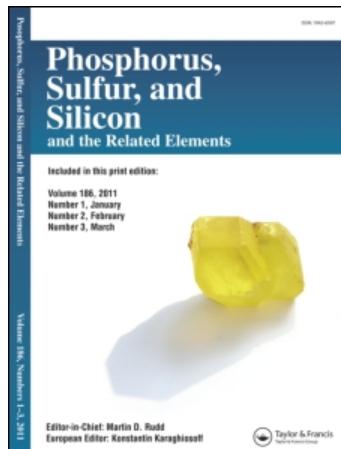
This article was downloaded by:

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 XII¹ Synthese VON b,d-ANELLIERTEN DIINDANOTHIOPHENEN

Gunter Nink^a; Friedrich Boberg^a; Alfons Garming^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Itechnik-Erdö, lchemie

To cite this Article Nink, Gunter , Boberg, Friedrich and Garming, Alfons(1991) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XII¹ Synthese VON b,d-ANELLIERTEN DIINDANOTHIOPHENEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 55: 1, 285 – 288

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108045953

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108045953>

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.

Communication

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XIII¹ SYNTHESE VON b,d-ANELLIERTEN DIINDANOTHIOPHENEN

GUNTER NINK, FRIEDRICH BOBERG[†] und ALFONS GARMING

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

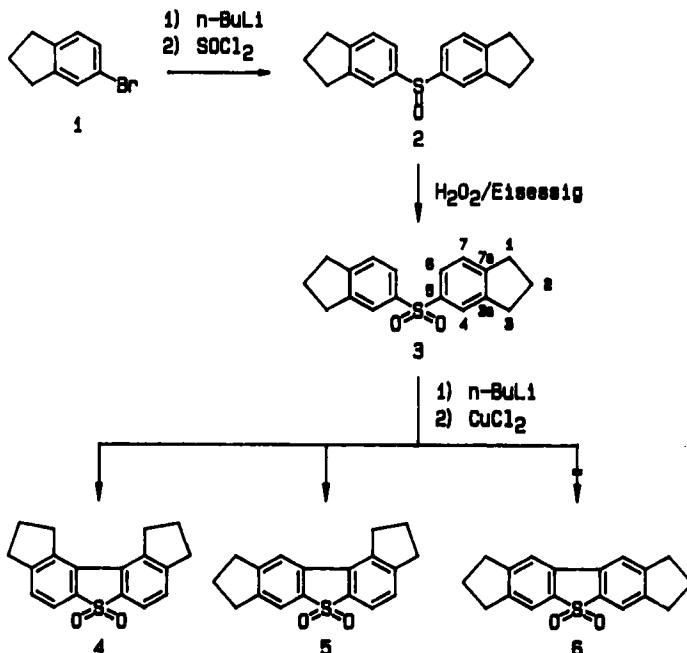
(Received February 28, 1990)

Starting with 5-bromoindan (1) the diindanothiophenes 7, 8 are synthesized via their sulfones 4, 5. NMR-data prove the constitutions. Ausgehend von 5-Bromindan (1) werden die Diindanothiophene 7, 8 über ihre Sulfone 4, 5 synthetisiert. NMR-Daten beweisen die Konstitutionen.

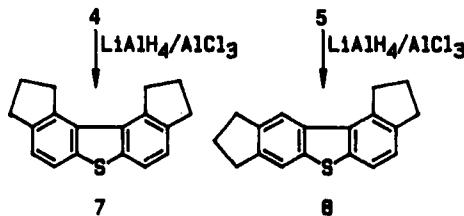
Key words: Diindanyl sulfoxide; diindanyl sulfone; diindanothiophenes; diindanothiophenesulfones.

In Weiterführung unserer Untersuchungen über Schwefelverbindungen des Erdöls haben wir die Darstellung von Diindanothiophenen nach Schema 1 studiert.

Schema 1



[†] Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



Schema 1

Entsprechend der Darstellung des Dibenzothiophensulfons^{4,5} wird **3** mit *n*-Butyllithium metalliert. Umsetzung der Metallierungsprodukte von **3** mit Kupfer(II)-chlorid liefert die Diindanthiophensulfone **4** und **5**, das Isomere **6** tritt nicht auf. Danach wird bevorzugt die 4- und 4'-Stellung, in geringerem Maße die 4- und 6'-Stellung von **3** metalliert. Nach der säulenchromatographischen Trennung der Sulfone **4** und **5** werden diese mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ ⁵ zu den Thiophenen **7** und **8** reduziert. Die DC- und SC-Auftrennung von **7/8**-Gemischen ist dagegen nicht gelungen.

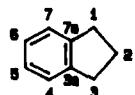
KONSTITUTIONSBEWEISE

Die ^{13}C -NMR-Daten in Tabelle 1 bestätigen die Reaktionsfolge **1** → **3**: Bei Berücksichtigung der aus den Daten von **9** und **11** erhaltenen Inkremente für die Wirkung der Sulfonylgruppe auf das Benzolsystem stimmen die berechneten δ -Werte für **3** mit den gefundenen gut überein.

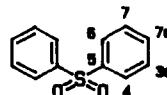
Die Konstitutionen **4**, **5** und **7**, **8** werden mit den ^1H -NMR-Signalen für die Protonen an den Benzolringen bewiesen, indem für **4** zwei Doublets, für **8** zwei Doublets und zwei Singulets gefunden werden; **6** sollte zwei Singulets zeigen. Mehr Signale für die Methylenprotonen von **5**, **8** gegenüber **4**, **7** bestätigen die größere Symmetrie von **4**, **7** gegenüber **5**, **8**.

TABELLE I
 ^{13}C -NMR- δ -Werte für **3** und die Vergleichsverbindungen **9-11** mit entsprechender Bezifferung

C-Atome	3				
	10⁶	11⁷	11-9	ber.	gef.
C-2	25.3				25.4
C-1/C-3	32.8				32.6/32.8
C-6	124.2	127.6	-0.9	123.3	123.3
C-4	125.9	127.6	-0.9	125.0	124.9
C-7	125.9	129.3	0.8	126.7	125.8
C-5	124.2	141.6	13.1	137.3	139.9
C-3a	143.9	129.3	0.8	144.7	145.6
C-7a	143.9	133.2	4.7	148.6	150.2

9: $\delta = 128.5^6$ 

10



11

EXPERIMENTELLER TEIL

Tetrahydrofuran (THF) wird mit basischem Aluminiumoxid, Diethylether mit Kaliumhydroxid (KOH) vorgetrocknet; die weitere Trocknung erfolgt durch Einpressen von Natrium. Säulenchromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm der Fa. Merck, Darmstadt: Säule I 2.0 × 40 cm, Säule II 2.0 × 100 cm. Weitere allgemeine Angaben siehe Lit.¹.

5,5'-Diindanyl sulfoxid (2). Zu 9.7 g (49 mmol) 5-Bromindan (1)² in 150 ml trockenem THF gibt man bei –65 bis –70°C unter Stickstoff tropfenweise 40 ml einer 15 proz. Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (Präparat der Fa. Metallgesellschaft AG, Langelsheim), läßt nach beendeter Zugabe bei gleicher Temperatur noch 30 min röhren und tropft dann 2 ml Thionylchlorid in 40 ml trockenem Diethylether zu, wobei die Temperatur nicht über 0°C ansteigen soll. Es wird noch 20 min bei –5°C bis –10°C gerührt, dann mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase im Schütteltrichter abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Der ölige Rückstand wird an Säule I mit Toluol/Essigester (3:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 2 wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausbeute 2.0 g (29%); Schmp. 127°C. IR (KBr): 1070 cm^{–1} (SO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.40 (m; 4H, C-2-, C-2'-Methylen-H), 2.93 (t, J = 7 Hz; 8H, C-1-, C-1', C-3-, C-3'-Methylen-H), 7.18–7.68 (m; 6H, Benzol-H). C₁₈H₁₈OS (282.41): Ber.: C, 76.56; H, 6.42; S, 11.35. Gef.: C, 76.06; H, 6.30; S, 11.44. Molmasse 282 (MS).

5,5'-Diindanyl sulfon (3). Man gibt zur siedenden Lösung von 2.0 g (7 mmol) 2 in 100 ml Eisessig 1 ml 30proz. Wasserstoffperoxid, läßt noch 30 min unter Rückfluß kochen und gießt die heiße Lösung auf Eis. Ausgefallenes 3 wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 1.3 g (62%). Schmp. 179°C. IR (KBr): 1300, 1135 cm^{–1} (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.78–2.40 (m; 4H, C-2-, C-2'-Methylen-H), 2.93 (t, J = 7.0 Hz; 8H, C-1-, C-1', C-3-, C-3'-Methylen-H), 7.72 (d, J = 7.8 Hz; 2H, C-6-, C-6'-Benzol-H), 7.39 (d, J = 7.8 Hz; 2H, C-7-, C-7'-Benzol-H), 7.76 (s; 2H, C-4-, C-4'-Benzol-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.36^a (Methylen C-2/C-2'), 32.59^a/32.85^a (Methylen C-1/C-1' oder C-3/C-3'), 123.34 (Benzol C-6/C-6'), 124.89 (Benzol C-4/C-4'), 125.79 (Benzol C-7/C-7'), 139.88^a (Benzol C-5/C-5'), 145.62^a (Benzol C-3a/C-3a'), 150.20^a (Benzol C-7a/C-7a'). C₁₈H₁₈O₂S (298.40): Ber.: C, 72.45; H, 6.08; S, 10.75. Gef.: C, 72.29; H, 6.16; S, 10.73. Molmasse 298 (MS).

Diindanothiophensulfone 4, 5. Man kühlt die Lösung von 2.3 g (7.7 mmol) 3 in 300 ml trockenem THF auf –70°C, tropft zur gerührten Lösung unter Stickstoff 15 ml einer 15proz. Hexan-Lösung von *n*-BuLi so zu, daß die Temperatur nicht über –65°C ansteigt und läßt anschließend noch 15 min röhren. Danach werden 3 g pulverisiertes, wasserfreies CuCl₂ (Präparat der Fa. Merck, Darmstadt) in 40 ml trockenem Ether zugegeben, die Kühlung entfernt und noch eine Stunde weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert und mit 5proz. Salzsäure angesäuert. Man trennt die organische Phase ab, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert an Säule II mit Benzol als Elutionsmittel; 5 wird vor 4 eluiert. Dünnschichtchromatographisch lassen sich die Isomeren 5, 4 leicht unterscheiden, da bei UV-Bestrahlung 5 fluoresziert, 4 nicht. 4 und 5 werden jeweils aus Benzol umkristallisiert.

Diindanol 5,4-b:4',5'-d thiophensulfon (4). Ausbeute 0.96 g (42%). Schmp. 297°C. IR (KBr): 1280, 1170 cm^{–1} (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.41 (m; 4H, C-2-, C-10-Methylen-H), 2.98 (t, J = 7.0 Hz; 4H, C-3-, C-9-Methylen-H), 3.39 (t, J = 7.0 Hz; 4H, C-1-, C-11-Methylen-H), 7.40 (d, J = 8.0 Hz; 2H, C-4-, C-8-Benzol-H), 7.71 (d, J = 8.0 Hz; 2H, C-5-, C-7-Benzol-H). C₁₈H₁₆O₂S (296.39): Ber.: C, 72.94; H, 5.44; S, 10.81. Gef.: C, 72.49; H, 5.48; S, 10.50. Molmasse 296 (MS).

Diindanol 6,5-b:4',5'-d thiophensulfon (5). Ausbeute 0.36 g (16%). Schmp. 270°C (Zers.). IR (KBr): 1285, 1115 cm^{–1} (SO₂). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.82–2.49 (m; 4H, C-2-, C-9-Methylen-H), 2.73–3.50 (m; 8H, C-1-, C-3-, C-8-, C-10-Methylen-H), 7.27–7.77 (m; 4H, Benzol-H). C₁₈H₁₆O₂S (296.39): Ber.: C, 72.94; H, 5.44; S, 10.81. Gef.: C, 73.05; H, 5.26; S, 10.81. Molmasse 296 (MS).

Diindanothiophene 7, 8. Zur Lösung von 0.2 g (6 mmol) LiAlH₄ in 20 ml trockenem Ether wird tropfenweise unter Stickstoff und unter Rühren eine Lösung von 1.6 g (12 mmol) wasserfreies Aluminiumchlorid in 25 ml Ether gegeben und danach 0.9 mmol 4 oder 5 gegeben. Man läßt die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluß kochen, kühlt auf 0°C ab, hydrolysiert mit 50 ml Eiswasser, säuert mit kalter Schwefelsäure an und extrahiert mit Ether. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels zurückbleibendes 7 oder 8 wird aus Petrolether umkristallisiert.

^a Nach APT quartäres C oder Methylen-C^{8,9}.

Diindanol[5,4-b:4',5'-d]thiophen (7). Ausbeute 0.23 g (90%). Schmp. 141°C. $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ = 1.78–2.43 (m; 4H, C-2-, C-10-Methylen-H), 2.98 (t, J = 7.0 Hz; 4H, C-3-, C-9-Methylen-H), 3.50 (t, J = 7.0 Hz; 4H, C-1-, C-11-Methylen-H), 7.21 (d, J = 8.0 Hz; 2H, C-4-, C-8-Benzol-H), 7.56 (d, J = 8.0 Hz; 2H, C-5-, C-7-Benzol-H). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}$ (264.39): Ber.: C, 81.77; H, 6.10; S, 12.13. Gef.: C, 81.36; H, 6.35; S, 12.00. Molmasse 264 (MS).

Diindanol[6,5-b:4',5'-d]thiophen (8). Ausbeute (0.22 g (95%). Schmp. 136°C. $^1\text{H-NMR}(\text{CCl}_4)$: δ = 1.79–2.47 (m; 4H, C-2-, C-9-Methylen-H), 2.97 (t, J = 7.0 Hz; 6H, C-3-, C-8-, C-10-Methylen-H), 3.32 (t, J = 7.0 Hz; 2H, C-1-Methylen-H), 7.14 (d, J = 8.0 Hz; 1H, C-4-Benzol-H), 7.48 (d, J = 8.0 Hz; 1H, C-5-Benzol-H), 7.52 (s; 1H, C-5-Benzol-H), 7.87 (s; 1H, C-11-Benzol-H). $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}$ (264.39): Ber.: C, 81.77; H, 6.10; S, 12.13. Gef.: C, 82.02; H, 6.02; S, 12.18. Molmasse 264 (MS).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, der Fa. Metallgesellschaft AG, Langelsheim, für die Bereitstellung von *n*-Butyllithium. Frau Dr. Kollmeier, Institut für Erdölforschung, Clausthal-Z., für die Massenspektren.

LITERATUR

1. C. D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 127 (1988).
2. W. F. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 301 (1941).
3. J. Vaughan, G. J. Welch und G. J. Wright, *Tetrahedron*, **21**, 1665 (1965).
4. V. N. Gogte, V. S. Palkar und B. D. Tilak, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 30.
5. H. Gilman und D. C. Esmay, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 278 (1953).
6. E. Pretsch, J. Seibl, W. Simon und T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Aufl., S. C105, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1986.
7. W. W. Simons, *The Sadler Guide to Carbon-13 NMR Spektra*, S.392, London 1983.
8. S. L. Patt und J. N. Shoolery, *J. Magn. Res.*, **46**, 535 I (1982).
9. R. Benn und H. Günther, *Angew. Chem.* **95**, 381 (1983).