

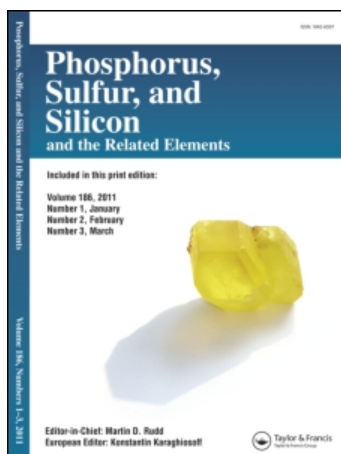
This article was downloaded by:

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 XIV¹. OXIDATION VON THIOPHENEN MIT AROMATISCHEN UND NICHTAROMATISCHEN b,d-ANELLIERTEN RINGEN

Gunter Nink^a; Friedrich Boberg^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,

To cite this Article Nink, Gunter and Boberg, Friedrich(1991) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XIV¹. OXIDATION VON THIOPHENEN MIT AROMATISCHEN UND NICHTAROMATISCHEN b,d-ANELLIERTEN RINGEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 60: 3, 281 — 285

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108036792

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108036792>

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 XIV¹. OXIDATION VON THIOPHENEN MIT AROMATISCHEN UND NICHTAROMATISCHEN b,d-ANELLIERTEN RINGEN

GUNTER NINK und FRIEDRICH BOBERG*

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

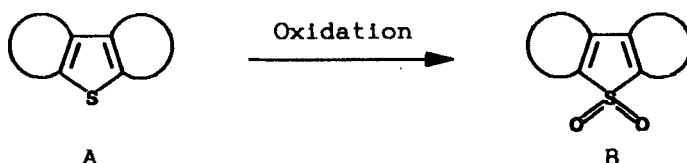
(Received October 30, 1990)

The oxidation of b,d-anellated thiophenes with aromatic and nonaromatic rings gives sulfones and other products, depending on the anellated rings. Oxidants are H_2O_2 and MCPBA.

Die Oxidation von b,d-anellierten Thiophenen mit aromatischen und nichtaromatischen Ringen führt zu Sulfonen und anderen Produkten, in Abhängigkeit von den anellierten Ringen. Oxidationsmittel sind H_2O_2 und MCPBA.

Key words: Dinaphtho[b,d]thiophenes; diindeno[b,d]thiophenes; diindano[b,d]thiophenes; b,d-anellated thiophenesulfones; oxidation of thiophenes.

Eine Möglichkeit zur analytischen Erfassung von anellierten Thiophenen **A** in höheren Erdölfractionen sehen wir in der Oxidation^{2,3} zu Sulfonen **B**.



Die polareren Sulfone **B** lassen sich besser ab- und auftrennen als die entsprechenden Thiophene **A**.^{4,5} Mit dem Vergleich von 1H -NMR-Daten von **A** und **B** kommt man zu Aussagen über Konstitutionen.^{5,6}

Unter diesen Gesichtspunkten haben wir die Oxidation der in Abbildung 1 zusammengestellten Thiophene 1–11 mit den Oxidationsmitteln Wasserstoffperoxid/Eisessig und m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA)/Methylenchlorid untersucht.

Die Thiophene 2, 3, 5, 9–11 mit b,d-anellierten Benzolringen werden mit H_2O_2 oder einem MCPBA-Überschuß selektiv zu Sulfonen oxidiert. Weniger eindeutig verläuft die Oxidation von 1, 4, 6–8. Mit H_2O_2 liefern 1 und 6–8 Reaktionsgemische, die nach IR-Studien Carbonylverbindungen, nach DC-Studien mindestens vier Reaktionsprodukte und die Ausgangsprodukte enthalten. 4 wird dagegen mit H_2O_2 quantitativ, aber nicht selektiv, umgesetzt, neben dem Sulfon **4b** werden zwei weitere Produkte nachgewiesen. Präparativ wurden **4b** und **6b–8b** durch Um-

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

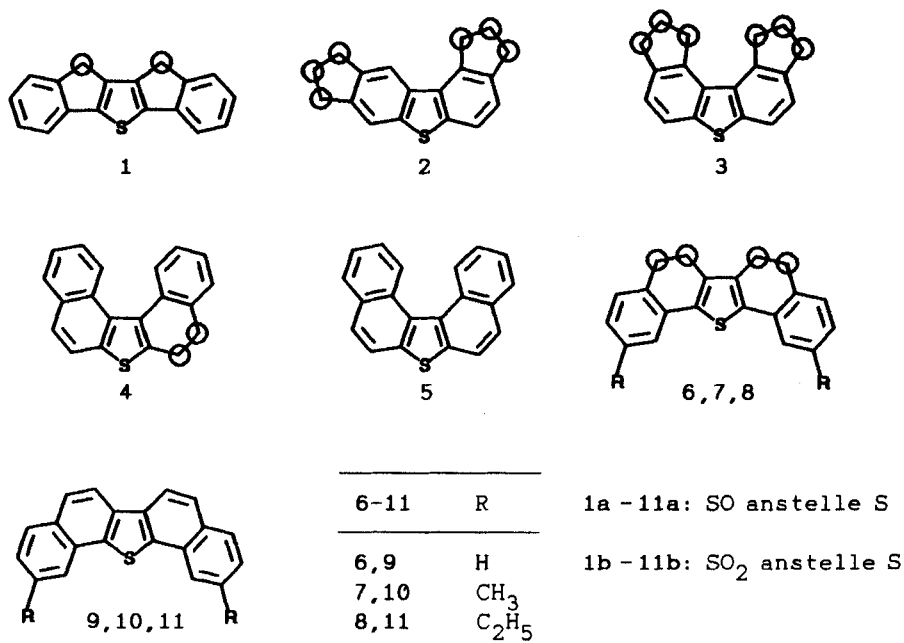


ABBILDUNG 1

setzungen von 4, 6, 7, 8 mit MCPBA, jeweils im Verhältnis 1:2, hergestellt. Mit MCPBA fallen auch Sulfoxide an, wenn das Thiophen/MCPBA-Verhältnis 1:1 beträgt.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß anellierte Thiophene selektiv zu Sulfonen oxidiert werden können, wenn keine Bindungen zwischen Thiophen-C- und Methylen-C-Atomen vorhanden sind (2, 3, 5, 9-11). Bei Vorliegen von Bindungen zwischen Thiophen-C- und Methylen-C-Atomen (1, 4, 6-8) reicht dagegen die Selektivität der Oxidation für ein analytisches Verfahren nicht aus.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Daten der Dinaphthothiophene 5, 9-11 mit den Daten der Sulfone 5b, 9b-11b (Tabelle I) zeigt folgende charakteristische Unterschiede.

Bei den Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenen 9-11 sind die H-1/H-12-Signale gegenüber den H-1/H-12-Signalen der entsprechenden Sulfone 9b-11b um 0.25-0.28 zu hohem Feld verschoben. Bei den H-6/H-7-Signalen von 9-11 und 9b-11b tritt die umgekehrte Verschiebung um 0.29-0.34 auf. Beim Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen 5 und seinem Sulfon 5b liegen die Verhältnisse für die entsprechenden Protonen umgekehrt: Hier liegen die Signale für H-1/H-13 um 0.5 bei niedrigerem Feld. Die Verschiebung für H-6/H-8 zu hohem Feld ist mit 0.04 gering. Diese Fakten sind die Basis für die Festlegung der Anellierung bei anderen anellierten Dinaphtho[b,d]thiophenen.

EXPERIMENTELLER TEIL

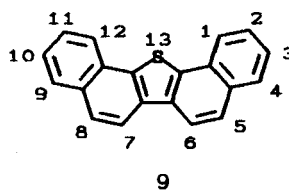
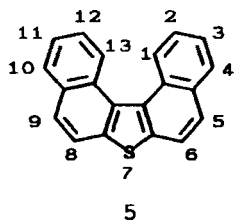
Schmelzpunkte bis 280°C werden mit einer Apparatur der Fa. Büchi (nach Tottoli), über 280°C mit einer Apparatur der Fa. Edmund Bühler, Tübingen, bestimmt. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: PYE UNICAM Infrared Spectrophotometer SP 3-200, KBr-Preßlinge mit 1-4 mg

TABELLE I

¹H-NMR-Daten von Dinaphthothiophenen **5**, **9–11** und Dinaphthothiophensulfonen **5b**, **9b–11b**; Lösungsmittel CDCl₃

A, B	H-1/H-13	H-2/H-12	H-3/H-11	H-4/H-10	H-5/H-9	H-6/H-8
5	8.77–8.93	7.51–7.64	8.03	7.97	7.91	
5b	8.33	7.57–7.76	8.04	8.14	7.95	
A, B	H-1/H-12	H-2/H-11	H-3/H-10	H-4/H-9	H-5/H-8	H-6/H-7
9	8.28	7.53–7.74	8.03	7.93	8.26	
9b	8.53	7.78	7.64	7.99	8.19	7.97
10	8.00	*	7.38	7.88	7.82	8.14
10b	8.25	*	7.43	7.85	8.07	7.85
11	7.98	*	7.38	7.88	7.76	8.14
11b	8.26	*	7.46	7.85	8.03	7.80

* Alkylsubstituiert.



Substanz pro 200–300 mg KBr. NMR-Spektren: NMR-Spektrometer Varian EM 360 A und FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200. Die Lösungsmittel stehen bei den Verbindungen, innerer Standard ist Tetramethylsilan. Säulenchromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm der Fa. Merck, Darmstadt. Weitere allgemeine Angaben siehe Lit.⁷

Ausgangsmaterialien. 10H,11H-Diindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen (**1**),⁷ Diindano[5,6-b:4',5'-d]thiophen (**2**),⁴ Diindano[5,4-b:4',5'-d]thiophen (**3**),⁴ 5,6-Dihydrodinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen (**4**),⁸ 5,6,7,8-Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (**6**),⁷ 2,11-Dialkyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **7**, **8**,¹ Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen (**5**),⁸ Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (**9**),⁷ 2,11-Dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **10**, **11**.¹

¹³C-NMR(CDCl₃) von **4**: δ = 142.01, * 136.95, * 136.17, * 133.57, * 132.63, * 132.09, * 131.88, * 129.12* (C-4a, C-6a, C-7a, C-9a, C-13a, C-13b, C-13c), 128.61, 127.75, 126.32, 126.07, 125.91, 125.47, 125.12,

* Nach APT quartäres C oder CH₂.

125.01, 124.58, 120.72 (C-1, C-2, C-3, C-4, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-13), 30.57, * 25.65* (C-5, C-6).

Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Oxidation der Thiophene 1–11. (a) Mit H_2O_2 : Zur siedenden Lösung von 0.002 mol Thiophen in 30 ml Eisessig gibt man 0.5 ml 35 proz. H_2O_2 , läßt noch 20 min unter Rückfluß sieden und gießt dann auf Eis. Der ausgefallene Feststoff wird abgesaugt, zweimal mit 20 ml Wasser und zweimal mit 20 ml Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet und aus Toluol umkristallisiert.

(b₁) Mit MCPBA: Zur Lösung von 0.002 mol Thiophen in 50 ml Methylenchlorid gibt man 1.0 g MCPBA, erhitzt 10 min unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Toluol.

(b₂) Mit MCPBA: Zur gerührten Lösung von 0.001 mol Thiophen in 50 ml Methylenchlorid tropft man bei 0°C die Lösung von 0.5 g MCPBA in 80 ml Methylenchlorid, läßt die Reaktionsmischung über Nacht im Kühlschrank stehen, destilliert das Lösungsmittel ab und reinigt den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel mit Methylenchlorid.

5,6,7,8-Tetrahydrodinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophensulfoxid (6a) aus 6 nach (b₂). Ausbeute 0.12 g (39%). Schmp. 214°C (Zers.). – IR(KBr): 1030 cm^{-1} (SO). – $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{OS}$ (304.4): Ber.: C, 78.91; H, 5.30; S, 10.53. Gef.: C, 78.40; H, 5.20; S, 10.14.

Diindano[5,4-b:4',5'-d]thiophensulfoxid (3a) aus 3 nach (b₂). Ausbeute 0.08 g (28%). Schmp. 197°C. – IR(KBr): 1040 cm^{-1} (SO). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.05 (quint, J = 7 Hz; 4H, C-2-, C-10-Methylen-H), 2.93 (t, J = 7 Hz; 4H, C-3-, C-9-Methylen-H), 3.47 (t, J = 7 Hz; 4H, C-1-, C-11-Methylen-H), 7.49 (d, J = 8 Hz; 2H, C-4-, C-8-Aromaten-H), 7.85 (d, J = 8 Hz; 2H, C-5-, C-7-Aromaten-H). – $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{OS}$ (280.4): Ber.: C, 77.11; H, 5.75; S, 11.44. Gef.: C, 76.65; H, 5.54; S, 11.60.

Diindano[5,6-b:4',5'-d]thiophensulfon (2b) aus 2 nach (a). Ausbeute 0.39 g (65%). Physikalische Daten siehe Lit.⁴

Diindano[5,4-b:4',5'-d]thiophensulfon (3b) aus 3 nach (a). Ausbeute 0.36 g (60%). Physikalische Daten siehe Lit.⁴

5,6-Dihydrodinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophensulfon (4b) aus 4 nach (b₁). Ausbeute 0.19 g (30%). Schmp. 225°C. – IR(KBr): 1290, 1140 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.58–3.30 (m; 4H, 2 CH_2), 7.20–8.40 (m; 10 H, Aromaten-H). – $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (318.4): Ber.: C, 75.45; H, 4.43; S, 10.07. Gef.: C, 75.44; H, 4.40; S, 10.17. Molmasse 318 (MS).

5,6,7,8-Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (6b) aus 6 nach (b₁). Ausbeute 0.26 g (40%). Schmp. 292°C. – IR(KBr): 1300, 1150 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.40–3.18 (m; 8H, 4 CH_2), 7.10–8.10 (m; 8H, Aromaten-H). – $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (320.4): Ber.: C, 74.97; H, 5.03; S, 10.01. Gef.: C, 74.98; H, 4.94; S, 9.92. Molmasse 320 (MS).

2,11-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (7b) aus 7 nach (b₁). Ausbeute 0.17 g (25%). Schmp. 305°C. – IR(KBr): 1285, 1120 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 2.38 (s; 6H, 2 CH_3), 2.49–3.12 (m; 8H, 4 CH_2), 7.09 (d, J = 7 Hz; 2H, C-3-, C-10-Aromaten-H), 7.30 (d, J = 7 Hz; 2H, C-4-, C-9-Aromaten-H), 7.52 (s; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). – $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ (348.5): Ber.: C, 75.83; H, 5.79; S, 9.20. Gef.: C, 75.80; H, 5.40; S, 9.20. Molmasse 348 (MS).

2,11-Diethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (8b) aus 8 nach (b₁). Ausbeute 0.15 g (20%). Schmp. 210°C. – IR(KBr): 1285, 1135 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.25 (t, J = 7 Hz; 6H, 2 CH_3), 2.55–3.04 (m; 12H, 6 CH_2), 7.03–7.20 (m; 4H, C-3-, C-4-, C-9-, C-10-Aromaten-H), 7.54 (s; C-1-, C-12-Aromaten-H). – $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ (376.5): Ber.: C, 76.56; H, 6.42; S, 8.52. Gef.: C, 76.08; H, 6.21; S, 8.39.

Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophensulfon (5b) aus 5 nach (a). Ausbeute 0.57 g (90%) (Lit.⁹ 24%). Schmp. 305°C (Lit.⁹ 305–307°C). – IR(KBr): 1300, 1130 cm^{-1} (SO_2). – $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 7.57–7.76 (m; C-2-, C-3-, C-11-, C-12-Aromaten-H), 7.95 (d, J = 8 Hz; 2H, C-6-, C-8-Aromaten-H), 8.04 (d, ** J = 8 Hz; 2H, C-4-, C-10-Aromaten-H), 8.14 (d, J = 8 Hz; 2H, C-5-, C-9-Aromaten-H), 8.33 (d, ** J = 8 Hz; 2H, C-1-, C-13-Aromaten-H).

** Dublett mit Feinaufspaltung aufgrund von Fernkopplung.

Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (9b) aus 9 nach (a). Ausbeute 0.57 g (90%) (Lit.¹⁰ 92%). Schmp. 346°C (Lit.¹⁰ 346°C). – IR(KBr): 1280, 1130 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 7.64 (t, J = 8Hz; 2H, C-3-, C-10-Aromaten-H), 7.78 (t, J = 8Hz; 2H, C-2-, C-11-Aromaten-H), 7.97 (d, J = 8Hz; 2H, C-6-, C-7-Aromaten-H), 7.99 (d, ** J = 8Hz; 2H, C-4-, C-9-Aromaten-H), 8.19 (d, J = 8Hz; 2H, C-5-, C-8-Aromaten-H), 8.53 (d, ** J = 8Hz; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). MS-Daten siehe Lit.¹¹

2,11-Dimethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (10b) aus 10 nach (a). Ausbeute 0.52 g (75%). Schmp. 359°C. – IR(KBr): 1285, 1120 cm⁻¹ (SO₂). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.61 (s; 6H, 2CH₃), 7.43 (d, ** J = 8Hz; 2H, C-3-, C-10-Aromaten-H), 7.85 (d, J = 8Hz; 4H, C-4-, C-9-, C-6-, C-7-Aromaten-H), 8.07 (d, J = 8Hz; 2H, C-5-, C-8-Aromaten-H), 8.25 (s; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). – C₂₂H₁₆O₂S (344.4); Ber.: C, 76.72; H, 4.68; S, 9.31. Gef.: C, 76.33; H, 4.87; S, 9.33.

2,11-Diethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophensulfon (11b) aus 11 nach (a). Ausbeute 0.54 g (72%). Schmp. 332°C. – IR(KBr): 1285, 1115 (SO₂) cm⁻¹. – ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.38 (t, J = 8Hz; 6H, 2CH₃), 2.90 (quart, J = 8Hz; 4H, 2CH₂), 7.46 (d, J = 8Hz; 2H, C-3-, C-10-Aromaten-H), 7.80 (d, J = 8Hz; 2H, C-6-, C-7-Aromaten-H), 7.85 (d, J = 8Hz; 2H, C-4-, C-9-Aromaten-H), 8.03 (d, J = 8Hz; 2H, C-5-, C-8-Aromaten-H), 8.26 (s; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). – C₂₄H₂₀O₂S (372.5); Ber.: C, 77.39; H, 5.41; S, 8.61. Gef.: C, 77.42; H, 5.34; S, 8.61.

DANK

Frau Dr. U. Kollmeier, Institut für Erdölforschung, Clausthal-Zellerfeld, danken wir für die Massenspektren. Die Arbeiten wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; dafür wird auch an dieser Stelle gedankt.

LITERATUR

1. XIII. Mitteilung, G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. H. V. Drushel und A. L. Sommers, *Analyt. Chem.*, **39**, 1819 (1967).
3. M. Nishioka, M. L. Lee und R. N. Castle, *Fuel*, **65**, 390 (1986).
4. G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **55**, 285 (1991).
5. D. Mußhoff, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1990.
6. G. Nink, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1987.
7. C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 127 (1988).
8. K. Rabindran und B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci., Sec. A*, **38**, 271 (1953).
9. N. Schenk, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1970.
10. V. Heer, Dissertation Techn. Univ. Clausthal 1981.
11. O. Glinzer, D. Severin, C.-D. Czogalla, C. Bedürftig und U. Puttins, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **315**, 345 (1983).