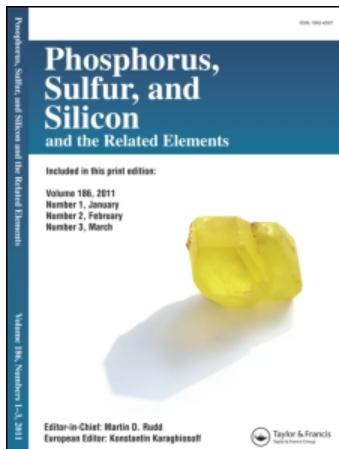


This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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>

EINE NEUE SYNTHESEVARIANTE ZUR DARSTELLUNG VON THIOINDIGOÏDEN

Alexander Hoepping^a; Roland Mayer^b

^a Forschungszentrum Rossendorf FZR, Institut für Bioanorganische und Radiopharmazeutische Chemie, Dresden ^b Institut für Organische Chemie, Technische Universität Dresden, Dresden

To cite this Article Hoepping, Alexander and Mayer, Roland(1995) 'EINE NEUE SYNTHESEVARIANTE ZUR DARSTELLUNG VON THIOINDIGOÏDEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 107: 1, 285 — 288

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027945

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027945>

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

EINE NEUE SYNTHESEVARIANTE ZUR DARSTELLUNG VON THIOINDIGOÏDEN

ALEXANDER HOEPPING

Forschungszentrum Rossendorf FZR, Institut für Bioanorganische und Radiopharmazeutische Chemie, PFS 51 01 19, D-01314 Dresden

und

ROLAND MAYER

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Dresden, Mommsenstr. 13, D-01062 Dresden

Herrn Prof. Dr. Richard Neidlein zum 65. Geburtstage

(Received July 24, 1995)

Dithiocarboxylates prepared *in situ* by thiolation of 2-chloroacetophenones react at higher temperatures by intramolecular substitution of chlorine followed by C=C bond formation under loss of sulfur to provide thioindigoïdes in good yields. Diethoxy-disulfan is employed as sulfur transfer reagent in this thiolation process.

Key words: Thioindigo, thiolation, sulfur transfer reagents, diethoxy-disulfan, 2-chloro-acetophenones, desulfuration.

EINLEITUNG

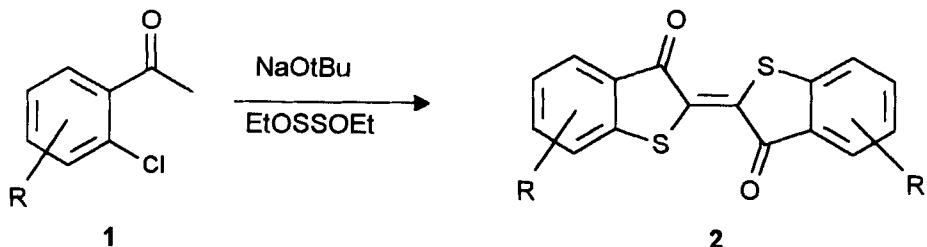
Das Interesse an thioindigoiden Systemen ist nach wie vor groß.¹ Und obwohl es eine Reihe von Methoden zur Darstellung von Thioindigo **2a** und seinen Derivaten gibt, die fast alle Varianten der klassischen Synthese nach Friedländer² sind, fehlt bis heute eine Einstufensynthese.

Mit dieser Arbeitsvorschrift möchten wir eine Eintopfvariante zur Darstellung von Thioindigoiden vorstellen.

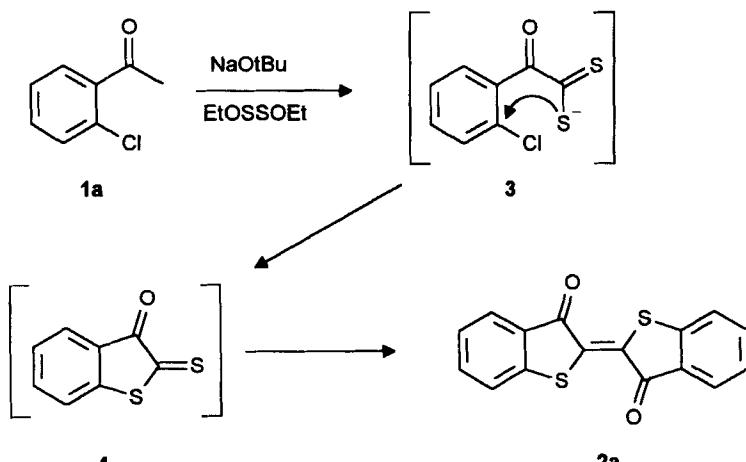
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Als Ausgangsstoffe finden 2-chlor-substituierte Acetophenone **1** Verwendung. Diese lassen sich bequem nach der von uns vor kurzem dargestellten Methode^{3,4} mit Diethoxy-Disulfan thiolieren.

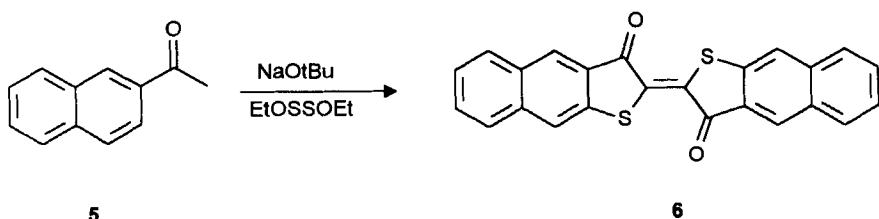
Dazu setzt man das entsprechende Acetophenon **1** in Gegenwart einer starken Base, wie festem, gepulvertem Natriumhydroxid oder Natrium-tert.-butylat in einem dipolar-aprotischen Lösungsmittel, vorzugsweise Dimethylformamid, mit dem Thiolierungsagens um.



SCHEMA I



SCHEMA II



SCHEMA III

TABELLE I
Thioindigoide **2** aus 2-Chloracetophenonen **1**

Nr.	Thioindigo	Ausbeute in %	Habitus	Fp./ Fp./Lit.	UVS/ DMSO
2a		56	dunkelrote Kristalle	358-60/ 359 ⁸	
2b		62	violettrote Kristalle	390/>320 ⁹	
2c		59	violettrote Kristalle	370/400 ¹⁰	
2d		72	violettrote Kristalle	>380/>310 ¹¹	
2e		62	dunkelrote Kristalle	>390	λ_{\max} in nm 319, 553, 611

Das *in situ* gebildete Dithiocarboxylat substituiert bei erhöhter Temperatur das Chlor unter Bildung von Benzthiol-on-thion **3**. Von cd-substituierten bzw. polaren Thionen ist bekannt, daß sie leicht unter C-C-Verknüpfung entschwefeln.^{5,6,7} In diesem Fall wird der Thioindigo gebildet. Die Stufe der Dithiosäure wird in jedem Fall durchlaufen und ist experimentell abgesichert.

Auf diese Weise sind Thioindigoide in kurzer Zeit und durch einfache Reaktionsführung zugänglich.

Bei diesem oxidativen Prozeß scheint eine Abgangsgruppe in der 2-Position (in unserem Falle Chlor) wesentlich für gute Ausbeuten zu sein. So wurde durch Umsetzung von in 2-Stellung unsubstituiertem Acetophenon und von Acetonaphthon **5** nur eine geringe Menge (<10%) an Thioindigo erhalten.

Von den aufgeführten Derivaten ist der Tetrachlorthioindigo **2e** neu. Die Strukturausbesserung erfolgte in diesem Fall anhand des Isotopenmusters mittels Massenspektrometrie. Die erhaltenen Massenzahlen stimmen sehr gut mit berechneten Werten überein. Tetrachlorthioindigo ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO lösen sich

geringe Anteile in der Hitze. Aufgrund der schlechten Löslichkeit erhielten wir von dieser Verbindung nur ein qualitatives UVS-Spektrum.

EXPERIMENTELLES

Die eingesetzten Acetophenone sind kommerziell erhältlich. Diethoxy-Disulfan wurde nach Literaturmethoden¹² synthetisiert. Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Heiztischmikroskop nach Boëtius. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte als Kaliumbromidpresslinge mit einem IR-Spektrometer 397 von Perkin-Elmer. Die Massenspektren wurden mit einem LC-MS HP 5989A und im Falle des Tetrachlorthioindigos mit einem MAT-Finnigan 95 aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Jeweils 10 mmol der 2-Chlor-acetophenone, 10 mmol Natrium-tert.-butylat und 10 mmol Diethoxy-Disulfan werden in 20 ml DMF 2-5 h zum gelinden Rückfluß erhitzt (DC-Kontrolle, Ether/n-Hexan = 1/9, bis Dithiosäure verschwunden ist). Dann lässt man abkühlen, saugt ab, wäscht mit Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ethanol. Analytische Proben von 2 erhält man durch Umkristallisieren aus DMF (außer 2e), gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Ethanol. Die Identifikation der Verbindungen erfolgte durch Vergleich mit authentischen Proben (Farbensammlung der TU-Dresden) bzw. anhand der IR-Spektren.

Ausgewählte Daten des Massenspektrums von 2e; rel. Intensitäten in % in Klammern: 431.6 (18), 432.6 (5.8), 433.6 (100), 434.6 (18.6), 435.7 (53.2), 436.7 (9.3), 437.7 (15.2) IR-Spektrum von 2e: 1660 (st), 1630 (m), 1565 (sst), 1375 (st), 1255 (st), 1065 (st), 905 (m), 760 (st).

LITERATUR

1. L. Dinescu, A. Mezo, L. G. Luyt und R. P. Lemieux, *Tetrahedron Lett.*, **35**(41), 7549 (1994).
2. P. Friedländer *Liebigs Ann. Chem.*, **351**, 390 (1907).
3. A. Hoepping und R. Mayer, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **103**(7/8), 389 (1994).
4. A. Hoepping, Dissertation, TU Dresden 1994.
5. R. Mayer, *Quart. Rep. Sulfur Chem.*, **5**, 125 (1970).
6. H. G. Viehe, R. Merenyi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.*, **91**, 991 (1979).
7. U. Kibbel und P. Hansen, *Z. Chem.*, **21**, 121 (1981).
8. J. Blanc und D. L. Ross, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2817 (1968).
9. S. K. Guha und J. N. Chatterjea, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 551 (1955).
10. S. K. Guha, *J. Indian Chem. Soc.*, **23**, 214 (1946).
11. S. K. Guha, J. N. Chatterjea und A. K. Sinha, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 777 (1955).
12. Q. E. Thompson, M. M. Crutchfield, M. W. Dietrich und E. Pierron, *J. Org. Chem.*, **30**, 2692 (1965).