

This article was downloaded by:
On: 30 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 VIII. RINGSCHLUß BEI 3,5-DI(α -NAPHTHYL)-2,4-THIOPHENDICARBONSÄURE-DERIVATEN

Friedrich Boberg^a; Wolfgang Schmidt^a; Alfons Garming^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Erdöltechnik-Erdölchemie, Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich

To cite this Article Boberg, Friedrich , Schmidt, Wolfgang and Garming, Alfons(1985) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VIII. RINGSCHLUß BEI 3,5-DI(α -NAPHTHYL)-2,4-THIOPHENDICARBONSÄURE-DERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 21: 3, 315 — 320

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648508077674

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508077674>

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 VIII.¹ RINGSCHLUß BEI 3,5-DI(α -NAPHTHYL)-2,4- THIOPHENDICARBONSÄURE-DERIVATEN

FRIEDRICH BOBERG,* WOLFGANG SCHMIDT
und ALFONS GARMING

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

(Received June 25, 1984; in final form July 23, 1984)

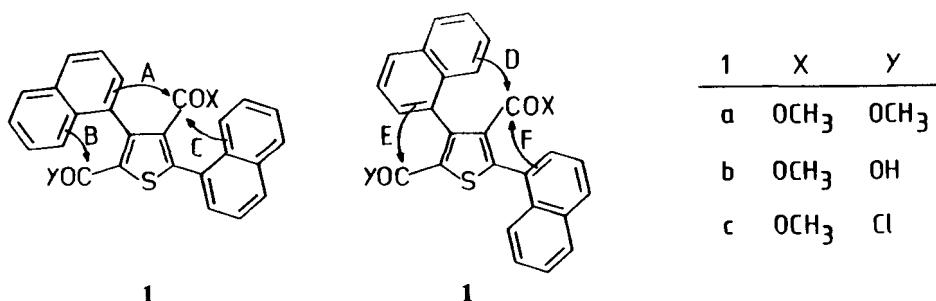
From six possible ring closures with 3,5-di(α -naphthyl)-2,4-thiophenedicarboxylic acid and its derivates the ring closure to the phenaleno[b]thiophene system **2** is realized with methyl 2-chloroformyl-3,5-di(α -naphthyl)-4-thiophencarboxylate (**1c**). ¹H-NMR studies about the deshielding effect of the carbonyl group on the neighbour proton at the aromatic ring prove the structure.

Von sechs möglichen Ringschlüssen bei der 3,5-Di(α -naphthyl)-2,4-thiophenedicarbonsäure und ihren Derivaten tritt der Ringschluß zum Phenaleno[b]thiophen-System **2** beim 2-Chlorformyl-3,5-di(α -naphthyl)-4-thiophencarbonsäure-methylester (**1c**) ein. ¹H-NMR-Untersuchungen über den entschirmenden Effekt der Carbonylgruppe auf das benachbarte Proton am aromatischen Ring beweisen die Struktur.

3,5-Diaryl-2,4-thiophenedicarbonsäuren beziehungsweise deren Derivate sind Ausgangsmaterialien für bisanellierte Thiophene. Dazu liegen Untersuchungen aus unserem Arbeitskreis mit 2,4-Thiophenedicarbonsäure-Derivaten mit zwei Phenyl²—oder zwei α -Thienyl-Resten¹ in 3,5-Stellung vor. In Abhängigkeit von der reagierenden funktionellen Gruppe entstehen Cyclopentathiophene. Bei gleichen funktionellen Gruppen in 2,4-Stellung reagiert die Gruppe in 4-Stellung zum Cyclopenta[c]thiophen-System; mit der reaktiveren Gruppe in 2-Stellung tritt Ringschluß zum Cyclopenta[b]thiophen-System ein. Der unter sterischen Gesichtspunkten mögliche Ringschluß zum Cyclopenta[b]thiophen-System mit der funktionellen Gruppe in 4-Stellung wurde nicht beobachtet.

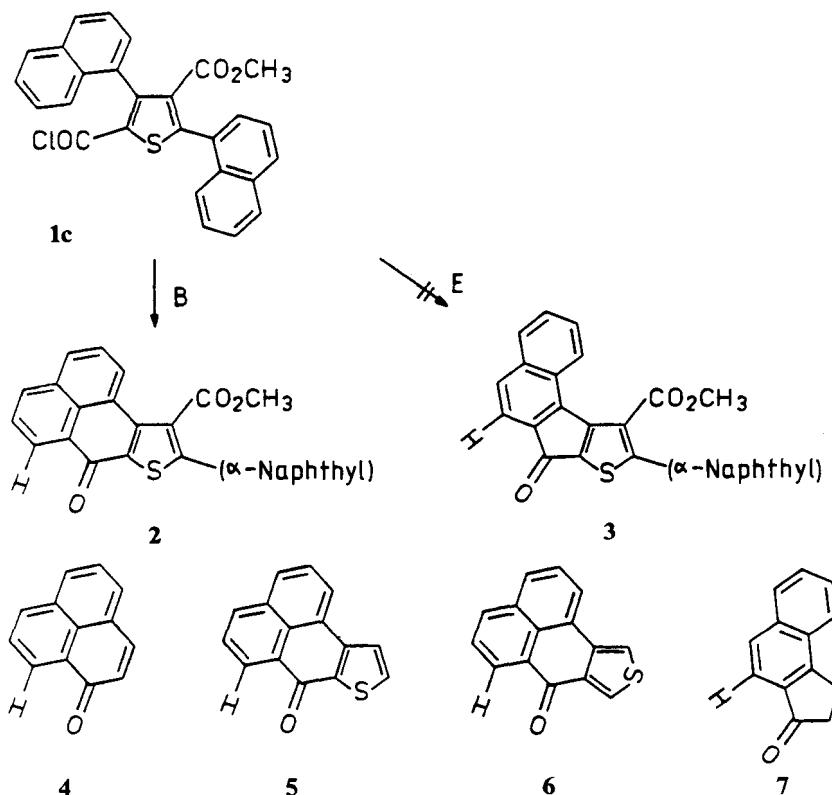
Die 3,5-Di(α -naphthyl)-2,4-thiophenedicarbonsäure und ihre Derivate (**1**) bieten mehr Möglichkeiten als die 2,4-Thiophenedicarbonsäuren mit Monocyclen in 3,5-Stellung. Es sind die Ringschlüsse A, E, F zu anellierten Fünfringen und B, C, D zu anellierten Sechsringen denkbar. Unter Gesichtspunkten der Reaktivität des Naphthalin-Systems sollten die Ringschlüsse zu Sechsringen kinetisch bevorzugt sein, da nach B, C und D der elektrophile Angriff an einem α -C-Atom des Naphthalins erfolgt.

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



Zu Ringschlüssen nach B oder E und A oder D liegen Untersuchungen von Jourdenais³ vor, der aus 3-(α -Naphthyl)-2-thiophencarbonsäure-chlorid und 4-(α -Naphthyl)-3-thiophencarbonsäure-chlorid die Ringschlußprodukte **5** und **6** erhalten hat. Als experimentelle Belege für die Konstitutionen **5** und **6** werden die IR-Carbonylbanden genannt, die in dem für α,β -ungesättigte Sechsringketone bekannten Bereich unter 1700 cm⁻¹ liegen.

Wir haben Ringschlüsse mit den 3,5-Di(α -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure-Derivaten **1a–1c** untersucht. Schwefelsäure und Polyphosphorsäure, die sich für Ringschlüsse mit 3,5-Di(α -thienyl)- und 3,5-Diphenyl-2,4-thiophendicarbonsäure-estern bewährt haben,^{1,2} führten mit **1a** und **1b** nicht zum Ziel. Beim Säurechlorid **1c** tritt der Ringschluß mit AlCl₃ als Katalysator ein.



Nach den Daten der Elementaranalyse stehen für das Ringschlußprodukt Konstitution 2, mit einem an den Heterocyclus anellierten Sechsring, und Konstitution 3, mit einem an den Heterocyclus anellierten Fünfring, zur Diskussion. ¹H-NMR-Untersuchungen beweisen Konstitution 2, die auch in übereinstimmung mit der unter 1700 cm^{-1} liegenden IR-Carbonylbande für Sechsringketone und dem Ausbleiben der Haller-Bauer-Spaltung steht.

¹H-NMR-Befunde: Nach R. H. Martin und Mitarbeitern⁴ zeigen die ¹H-NMR-Spektren von Sechsringketonen und Fünfringketonen mit 2,3-anellierte aromatischen Systemen, z.B. 4 und 7, charakteristische Tieffeldverschiebungen für das Proton am aromatischen Ring neben der Carbonylgruppe. Die Tieffeldverschiebung resultiert aus der Entschirmung durch die Carbonylgruppe und ist bei Sechsringketonen größer als bei Fünfringketonen. Unter diesem Gesichtspunkt sind in Tabelle I δ -Werte für das Ringschlußprodukt 2 und für Vergleichssubstanzen gegenübergestellt. Nur beim Benzelindanon (7) fällt das Signal für das Proton neben der Carbonylgruppe in das Multiplett für die anderen aromatischen Protonen.

Wir bezeichnen die chemische Verschiebung für das Proton neben der Carbonylgruppe mit δ_1 und den Schwerpunkt des Multipletts für die anderen aromatischen Protonen mit δ_2 . Der $(\delta_1 - \delta_2)$ -Wert ist dann eine Größe zur Festlegung der Fünfringketon- oder Sechsringketon-Struktur.

In der Regel ist der $(\delta_1 - \delta_2)$ -Wert für die Sechsringketone größer als für die Fünfringketone. Die Überschneidung der $(\delta_1 - \delta_2)$ -Werte beim 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenanthron und 1-Acenaphthenon zeigt aber, daß spezielle konstitutionelle Gegebenheiten zu berücksichtigen sind; 1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenanthron ist ein 2,3-anelliertes Sechsringketon, 1-Acenaphthenon ist ein 2,3,4-anelliertes Fünfringketon.

Vergleichssubstanzen mit denselben anellierten carbocyclischen Systemen sind Phenalenon (4) für das Ringschlußprodukt 2 und Benzelindanon (7) für das

TABELLE I

¹H-NMR-Daten anellierter Systeme mit einer Oxogruppe an einem anellierten Sechs- oder Fünfring (I oder II), δ -Werte [ppm] für Aromaten-H

I, II	System Verbbindung	H neben CO δ_1	andere H ^a δ_2	Entschirmung $\delta_1 - \delta_2$	Lit.
I	2	8.85	7.77	1.08	
	5	8.65	7.74	0.91	3
	4	8.62	7.74	0.88	5
	6	8.50	7.70	0.80	3
	Anthrone	8.26	7.48	0.78	4
	α -Tetralon	8.06	7.38	0.68	4
	1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenanthron	8.10	7.66	0.44	4
II	1-Acenaphthenon	8.06	7.62	0.44	4
	Fluoren	7.65	7.33	0.32	4
	1-Indanon	7.76	7.43	0.33	4
	7	b	7.33		4

^a Zentrum des Multipletts.

^b δ_1 fällt in das Multiplett für die anderen aromatischen H.

Ringschlußprodukt **3**. Die dicht beieinander liegenden ($\delta_1 - \delta_2$)-Werte unseres Ringschlußproduktes und des Phenalenons (**4**), die beide das perianellierte Naphthalin-System haben, und auch der Vergleich mit den ($\delta_1 - \delta_2$)-Werten der anderen b-anellierten Sechs- und Fünfringketone entscheiden für Konstitution **2**. Der ($\delta_1 - \delta_2$)-Wert von 1.08 ppm schließt Konstitution **3** aus, da das Spektrum der Vergleichsstoff **7** einen sehr viel kleineren ($\delta_1 - \delta_2$)-Wert erwarten läßt.

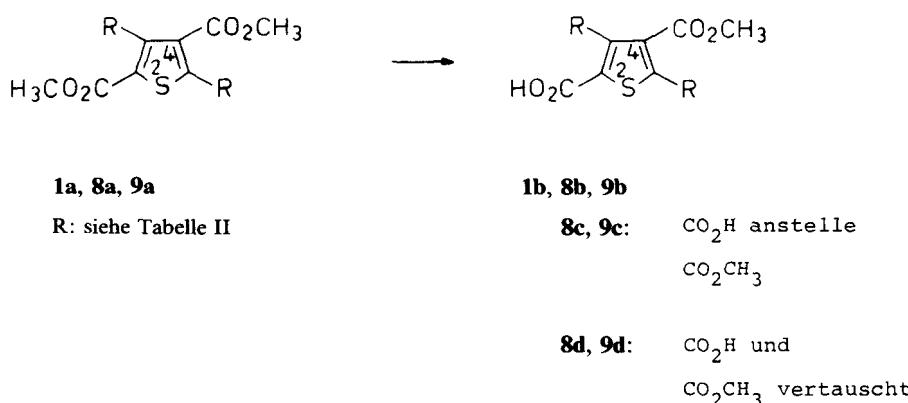
Nach diesen vergleichenden Studien sind auch die von Jourdenais³ angegebenen ¹H-NMR-Daten für die Ringschlußprodukte aus dem 3-(α -Naphthyl)-2-thiophencarbonsäure-chlorid und dem 4-(α -Naphthyl)-3-thiophencarbonsäure-chlorid Beweise für die Konstitutionen **5** und **6**: Für jeweils 1 Proton wird ein charakteristisches Signal bei $\delta = 8.65$ für **5** und 8.50 ppm für **6** genannt.

Die Gegenüberstellung von **2**, **5** und **6** einerseits und **4** andererseits zeigt, daß ein an den Sechsring mit der Carbonylgruppe anellierter Thiophenring die Entschirmung nicht entscheidend beeinflußt.

Haller-Bauer-Spaltung: Nach Haller⁶ werden Cyclopentanone mit quartären C-Atomen neben der Carbonylgruppe mit starken Basen zu Carbonsäurederivaten gespalten, analoge Sechsringe unter den gleichen Bedingungen nicht.⁷ Für unser Ringschlußprodukt aus **1c** haben wir keine Spaltung unter Bedingungen beobachtet, bei denen der Fünfring vergleichbarer 4,5-anellierter Cyclopenta[b]thiophen-6-one geöffnet wird.⁸

Konstitutionsbeweis für den Halbester **1b**

Die alkalische Verseifung des 3,5-Diphenyl- und des 3,5-Di(α -thienyl)-2,4-dicarbonsäure-dimethylesters (**8a** und **9a**) liefert die Halbester **8b** und **9b** sowie die Dicarbonsäuren **8c** und **9c**. Die Konstitutionen **8b** und **9b** wurden mit chemischen und ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden bewiesen.^{1,2}



Die Halbester **8d** und **9d** haben wir nicht gefunden. Danach reagieren bei der alkalischen Verseifung von 3,5-Diaryl- bzw. 3,5-Diheteroaryl-2,4-thiophendicarbonsäuredimethylestern die 2-Methoxycarbonylgruppen schneller als die 4-Methoxycarbonylgruppen. Diese Regel wird für die Verseifung des 3,5-Di(α -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäuredimethylesters (**1a**) mit den ¹H-NMR-Daten in Tabelle II bestätigt.

TABELLE II

Reste R und δ -Werte [ppm] der Methoxycarbonylprotonen der 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäure-methylester 1, 8, 9

1, 8, 9	R	2-CO ₂ CH ₃	4-CO ₂ CH ₃	Lösungsmittel	Lit.
1a	α -Naphthyl	3.55	2.85	CDCl ₃	—
		3.55	2.85	[D ₆]Aceton	—
1b		—	2.85	[D ₆]Aceton	—
				CDCl ₃	9
8a	Phenyl	3.63	3.40	CDCl ₃	9
8b		—	3.39	CDCl ₃	9
9a	α -Thienyl	3.75	3.60	CDCl ₃	10
		3.75	3.63	[D ₆]Aceton	12
9b		—	3.60	CD ₃ OD	11
		—	3.61	[D ₆]DMSO	10
		—	3.63	[D ₆]Aceton	11

Die Gegenüberstellung der ¹H-NMR-Daten der Diester **8a**, **9a** mit den Daten der zugehörigen Halbester **8b**, **9b** zeigt, daß die δ -Werte für die Methylprotonen der Estergruppen in 4-Stellung niedriger liegen als die δ -Werte für die Methylprotonen der Estergruppen in 2-Stellung, daß die δ -Werte für die 4-Methoxycarbonylprotonen der Diester und Halbester nur wenig differieren und daß kein entscheidender Lösungsmittelleffekt auftritt. Die analogen ¹H-NMR-Befunde für die Diester **1a**, **8a** und **9a** und die Halbester **1b**, **8b** und **9b** beweisen Konstitution **1b** für den Halbester aus dem 3,5-Di(α -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (**1a**).

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Schmelz- und Zersetzungspunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt und gelten für Analysensubstanzen. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preflinge mit 1–4 mg pro 100–300 mg KBr. ¹H-NMR-Spektren: NMR-Spektrometer Varian EM-360A; FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200 für 2; TMS als innerer Standard. UV-Spektrum: UV-Spektrometer Perkin-Elmer-Gerät 124. Massenspektrum: CH 5-Massenspektrometer der Fa. Varian-MAT, in direkter Kopplung mit einem Prozeßrechner der Fa. Dietz, Typ 621. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Alugram SiL G/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel) und UV-Lampe Min UVIS (Fa. Desaga). Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller.

3,5-Di(α -naphthyl)-4-methoxycarbonyl-2-thiophencarbonsäure (1b). 3.00 g (6.8 mmol) **1a**¹⁰ werden mit 0.46 g (8.2 mmol) KOH in 120 ml Methanol/Wasser (5 : 1) 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 120 ml Wasser und filtriert von nicht umgesetztem Einsatzprodukt ab. Das Filtrat wird zweimal mit 70 ml Ether extrahiert, die Etherreste werden abdestilliert. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die Carbonsäure **1b** als weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser neutral reagiert. Ausbeute 2.54 g (88%). Schmp. 160°C (aus Methanol/Wasser). IR (KBr): ν = 3000 cm⁻¹ (OH), 1710 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR ([D₆] Aceton): δ = 2.85 (s; 3 H, CH₃), 7.40–8.18 (m; 15H_{arom.}). C₂₇H₁₈O₄S (438.5): Ber.: C, 73.96; H, 4.14; S, 7.30. Gef: C, 73.46; H, 4.16; S, 7.38.

9-(α -Naphthyl)-7-oxo-7H-phenaleno[2,1-b]thiophen-10-carbonsäure-methylester (2). 2.00 g (4.5 mmol) **1b** werden mit 30 ml Thionylchlorid 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen destilliert man das Thionylchlorid ab, versetzt den Rückstand (**1c**) mit 100 ml Dichlorethan und 3 g Aluminiumchlorid, röhrt 1 h bei Raumtemperatur, läßt über Nacht stehen, gießt die Reaktionsmischung auf Eis und gibt 5 ml konzentrierte Salzsäure zu. Die wäßrige Phase wird zweimal mit 25 ml Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml Wasser, 200 ml 2prozentiger Natronlauge und wieder mit 200 ml Wasser gewaschen. Man trocknet die organische Phase mit Kaliumcarbonat, destilliert das

Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel; auch Methylenechlorid, Benzol oder Toluol können als Laufmittel benutzt werden. Ausbeute 0.64–0.72 g (34–39%, bezogen auf **1b**); Schmp. 171°C, gelbes Pulver. IR (KBr): $\nu = 1730 \text{ cm}^{-1}$ (Ester-CO), 1680 cm^{-1} (Keto-CO). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.45$ (s; 3 H, CH_3), 7.24–8.31 (m; 12 $\text{H}_{\text{arom.}}$), 8.85 (m; 1 $\text{H}_{\text{arom.}}$, C-6). UV (CHCl_3): $\lambda = 258$ ($\log \epsilon$ 5.123), 297 ($\log \epsilon$ 3.813), 377 nm ($\log \epsilon$ 4.94). $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (420.5): Ber.: C, 77.13; H, 3.83; S, 7.62. Gef.: C, 77.23; H, 3.81; S, 7.44. Molmasse 420 (MS).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. D. Severin für ein Massenspektrum.

LITERATUR

1. VII. Mitteilung: F. Boberg und U. Puttins, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 121 (1984).
2. F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1588.
3. R. A. Jourdenais, *Dissertation*, Morgantown (West Virginia) (1971).
4. R. H. Martin, N. Defay und F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron*, **20**, 1505 (1964).
5. H. Prinzbach, V. Freudenberger und U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1087 (1967).
6. A. Haller und E. Bauer, *C.R. Acad. Sci.*, **174**, 824 (1908); Übersichtsartikel zur Haller-Bauer-Spaltung; K. E. Hamlin und A. W. Weston, *Org. React.*, **9**, 1 (1957).
7. A. Haller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **31**, 1117 (1922).
8. F. Boberg, U. Puttins, C.-D. Czogalla und W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 2029.
9. Lit.,² und zwar S. 1591, dort Druckfehler in der Tabelle, es muß heißen $\delta = 3.63$ anstelle 6.63.
10. F. Boberg, U. Puttins, W. Schmidt und K.-F. Torges, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 135 (1983).
11. U. Puttins, *Dissertation*, TU Clausthal (1982), und zwar S. 73.
12. U. Puttins, Privatmitteilung.