

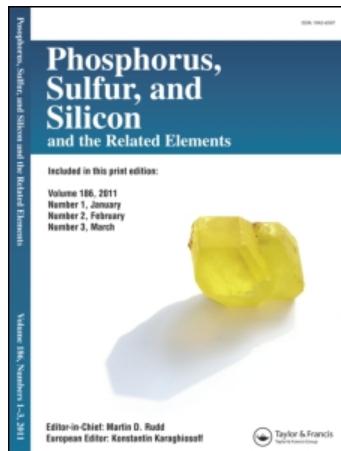
This article was downloaded by:

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 X.<sup>1</sup>

### DIINDENO[b,d]THIOPHENE AUS INDENEN ODER DIINDENEN UND SCHWEFEL

Claus-Detlef Czogalla<sup>a</sup>; Friedrich Boberg<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Sonderforschungsbereich, Erdöltechnik-Erdölchemie

**To cite this Article** Czogalla, Claus-Detlef and Boberg, Friedrich(1987) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS X.<sup>1</sup> DIINDENO[b,d]THIOPHENE AUS INDENEN ODER DIINDENEN UND SCHWEFEL', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 33: 1, 83 — 86

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086648708074286

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648708074286>

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 X.<sup>1</sup>

## DIINDENO[b,d]THIOPHENE AUS INDENEN ODER DIINDENEN UND SCHWEFEL

CLAUS-DETLEF CZOGALLA und FRIEDRICH BOBERG\*

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

(Received August 6, 1986)

Sulfur reacts with indene, indane or diindenes (**3, 5-7, 9, 10**) to give dihydrodiindeno[b,d]thiophenes (**4, 8, 11**).

Schwefel reagiert mit Inden, Indan oder Diinden (**3, 5-7, 9, 10**) zu Dihydrodiindeno[b,d]thiophenen (**4, 8, 11**).

Im Rahmen unserer Untersuchungen über anellierte Thiophene in Erdölen<sup>2</sup> haben wir Reaktionen von elementarem Schwefel mit Inden (**1**), Indan (**2**) und den Diinden **3, 5-7, 9, 10** untersucht. Mit einem molaren Kohlenwasserstoff/Schwefel-Verhältnis von 1:1 für Indan oder Inden und 0.1:1 für die anderen Indene entstehen bei 240°C die Diindeno[b,d]thiophene **4, 8, 11**. Einzelheiten dazu bringt das Schema; die auf den Reaktionspfeilen genannten Ausbeuten sind Maximalausbeuten, die bei Reaktionszeiten von 20-90 Minuten erhalten werden.

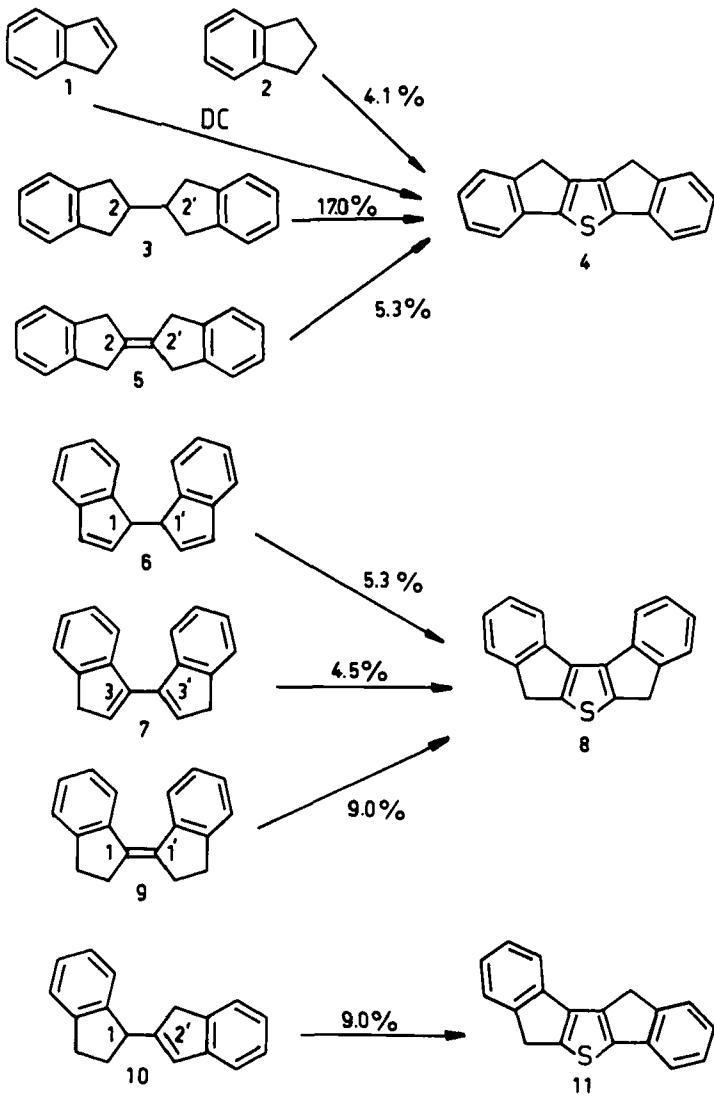
Die Diindenothiophene werden aus den komplexen Reaktionsgemischen säulenchromatographisch isoliert und mit authentischen Präparaten identifiziert. Angaben dazu stehen im Versuchsteil.

Unsere Ergebnisse stellen Angaben von Friedmann<sup>3</sup> über die Schwefelung von Inden und Indan richtig,<sup>4</sup> die bereits von MacDowell und Patrick<sup>5</sup> angezweifelt wurden. Nach Friedmann<sup>3</sup> reagieren Inden oder Indan mit Schwefel zum 5,7-Dihydrodiindeno[2,1-b:1',2'-d]thiophen (**8**). MacDowell und Patrick<sup>5</sup> haben dagegen aus Inden und Schwefel nur teerige Produkte erhalten; der Schmelzpunkt des von ihnen auf eindeutigem Wege synthetisierten **8** stimmte mit den Angaben Friedmanns nicht überein. Nach unseren Untersuchungen ist das Schwefelungsprodukt des Indens und Indans 10,11-Dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophen (**4**), das wir mit Indan in 4.1% und mit Inden in dünnenschichtchromatographisch nachweisbaren Mengen erhalten haben.

2-(2-Indanyliden)indan (**5**) wird aus 2-Indanon mit  $TiCl_4/LiAlH_4$  und 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (proton-sponge) nach der Methode von Ishida und Mukaiyama<sup>6</sup> in 14% Ausbeute dargestellt.

Angaben zur Darstellung der bekannten Diindene **3, 6, 7, 9, 10** stehen im experimentellen Teil.

\* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



## EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Schmelzpunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer, Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit 1–4 mg Substanz pro 100–300 mg KBr.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: NMR-Spektrometer Varian EM-360 A, TMS als innerer Standard. Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Alugram SiL G/UV<sub>254</sub> (Fa. Macherey-Nagel), UV-Lampe HP-UVIS (Fa. Desaga). Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller.

### *Diindene*

*Inden* (**1**), Präparat der Fa. Merck. *Indan* (**2**), Präparat der Fa. Aldrich.

**2,2'-Diindan** (**3**). Darstellung aus 8.5 g 2-Indanyl-magnesiumbromid mit  $\text{CoCl}_2$  entsprechend der Methode von Morizur,<sup>7</sup> Ausb. 1.0 g (22%), Schmp. 166°C (Lit.<sup>8</sup> 166°C).

**2-(2-Indanylidien)indan (5).** Tetrahydrofuran wird über eine 40 cm-Säule mit basischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert und danach mit 4 Å-Molekularsieb getrocknet. Zur Lösung von 35.9 g (190 mmol)  $\text{TiCl}_4$  in 300 ml THF gibt man unter Stickstoff und Eis/Kochsalz-Kühlung 3.7 g (95 mmol)  $\text{LiAlH}_4$ , tropft danach bei Raumtemperatur unter Rühren die Lösung von 5.0 g (37 mmol) 2-Indanon und 7.9 g (37 mmol) 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin in 100 ml THF zu und erhitzt 2 Tage unter Rückfluß. Zur abgekühlten Reaktionslösung werden 200 ml 20 proz. wäsr.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gegeben. Man röhrt 5 min, filtriert, extrahiert Filtrat und Filterrückstand mit insgesamt 500 ml Toluol, trocknet die Toluollösung mit  $\text{CaCl}_2$ , filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an  $40 \times 2$  cm Kieselgel (65 g) mit Toluol als Elutionsmittel. Nach der üblichen Aufarbeitung wird aus Isopropanol umkristallisiert. Ausb. 0.6 g 5 (14%); farblose Nadeln vom Schmp. 186–188°C. Durch weitere SC mit Methylenechlorid/Cyclohexan 1:6 werden geringe Mengen eines Nebenproduktes abgetrennt; MS:  $m/e = 230$  ( $\text{M}^+$ , 86%), 215 (18), 202 (9), 141 (3), 115 (100). Nach der Elementaranalyse ist 5 danach noch nicht rein; Konstitutionsbeweise für 5 sind  $^1\text{H-NMR}$ , MS und die Schwefelung zu 4. IR (KBr):  $\nu = 735 \text{ cm}^{-1}$  (stärkste Bande).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.7$  (s; 8H,  $4\text{CH}_2$ , 7.1–7.6 (m; 8H<sub>arom</sub>); MS:  $m/e$  232 ( $\text{M}^+$ , 73%), 217 (17), 202 (7), 141 (5), 116 (100), 104 (22), 89 (3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}$  (232.3) Ber.: C 93.06 H 6.94  
Gef.: C 91.93 H 6.97.

**1,1'-Bis(1H)inden (6).** Nach Lit.<sup>9</sup> aus 58.0 g Inden und Ethylmagnesiumbromid mit  $\text{CuCl}_2$ . Ausb. 6.0 g (10%), Schmp. 99°C.

**3,3'-Bis(1H)inden (7).** Nach Lit.<sup>10</sup> aus 25.0 g 1-Indanon. Ausb. 6.0 g (28%); Schmp. 130°C.

**1-(1-Indanylidien)indan (9).** Nach Lit.<sup>11</sup> aus 4.6 g 1-Indanon. Ausb. 2.2 g (53%); Schmp. 140°C.

**2-(2,3-Dihydro-1H-inden-1-yl)-1H-inden (10).** Nach Lit.<sup>12</sup> aus 200.0 g Inden mit 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Ausb. 136.0 g (68%); Schmp. 59°C.

Umsetzungen der Indene 1–3, 5–7, 9, 10 mit Schwefel. Die Reaktionen werden in einem 50 ml-Laborautoklaven mit Glaseinsatz (Fa. Roth) durchgeführt. 172 mmol Inden (1) oder 169 mmol Indan (2) werden mit 5.6 g (174 mmol) elementarem Schwefel, 4.3 mmol 3, 5–7, 9, 10 mit 1.5 g (46.8 mmol) elementarem Schwefel im Autoklaven auf 240°C erhitzt (Trockenschrank). Man nimmt das erkaltete Reaktionsprodukt in 100 ml Toluol auf, engt ein und chromatographiert an  $40 \times 2$  cm Kieselgel (65 g) mit Cyclohexan, danach mit Cyclohexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (6:1) als Elutionsmittel. Nach der üblichen Aufarbeitung wird umkristallisiert. Einzelheiten stehen in Tabelle I, die Ausbeuten im Reaktionsschema.

Identitätsnachweis des 10,11-Dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophens (4), 5,7-Dihydrodiindeno[2,1-b:1',2'-d]thiophens (8) und 6,11-Dihydrodiindeno[1,2-b:1',2'-d]thiophens (11): Mit authentischen Präparaten<sup>13,14</sup> mittels Mischschmelzpunkten und IR-Spektren.

## DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Dr. Cléon, Institut für Erdölforschung, Clausthal, für die Massenspektren.

TABELLE I

Einsatzprodukt	Reaktionsdauer (min)	4, 8, 11	Reaktionsprodukt Schmp. (umkrist. aus)
Inden (1)	90	4	a)
Indan (2)	90	4	285–287°C (Cumol)
3	55	4	285–287°C (Cumol)
5	50	4	285–287°C (Cumol)
6	20	8	210–212°C (Ethanol)
7	27	8	210–212°C (Ethanol)
9	38	8	210–212°C (Ethanol)
10	20	11	150–152°C ( <i>n</i> -BuOH/EtOH 1:1)

<sup>a</sup> Nur DC-Nachweis.

## LITERATUR

1. IX. Mitteilung: F. Boberg, W. Schmidt und A. Garming, *Phosphorus and Sulfur* **25**, 219 (1985).
2. Über Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel zu anellierten Thiophenen siehe L. H. Klemm in A. R. Katritzky, *Adv. Heterocycl. Chem.* **32**, 127 (1982), und zwar S. 158; J. De Roo und G. W. Hodgson, *Chem. Geol.* **22**, 71 (1978); H. W. Prinzler, *Schwefel im Erdöl*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968.
3. W. Friedmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **49**, 60 (1916); **49**, 683 (1916).
4. Siehe dazu F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1598, und zwar S. 1602.
5. D. W. H. MacDowell und T. B. Patrick, *J. Heterocycl. Chem.* **4**, 425 (1967), und zwar S. 425.
6. A. Ishida und T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1976**, 1127.
7. J.-P. Morizur, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1331.
8. W. Lüttke und J. Grussdorf, *Chem. Ber.* **98**, 140 (1965).
9. N. E. Heimer, M. Hojjati und C. A. Panetta, *J. Org. Chem.* **1982**, 2593.
10. Y. Altman und D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1498.
11. D. Lenoir und P. Lemmen, *Chem. Ber.* **113**, 3112 (1980).
12. W. E. Noland, L. L. Landucci und J. C. Darling, *J. Org. Chem.* **44**, 1358 (1979).
13. F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1588, und zwar S. 1596.
14. F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1598, und zwar S. 1606.