

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 XI¹ EINE EINTOPFSYNTHESЕ FÜR 2,5-DIPHENYLTHIOPHENE UND b,d-ANELLIERTE THIOPHENE AUS METHYLENKETONEN

Claus-Detlef Czogalla^a, Friedrich Boberg^a

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

To cite this Article Czogalla, Claus-Detlef and Boberg, Friedrich(1988) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XI¹ EINE EINTOPFSYNTHESЕ FÜR 2,5-DIPHENYLTHIOPHENE UND b,d-ANELLIERTE THIOPHENE AUS METHYLENKETONEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 35: 1, 127 — 131

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648808079375

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808079375>

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 XI¹

EINE EINTOPFSYNTHESE FÜR 2,5-DIPHENYLTHIOPHENE UND b,d-ANELLIERTE THIOPHENE AUS METHYLENKETONEN

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 February 16, 1987; in final form June, 15, 1987)

Starting with methylene ketones 2,5-disubstituted and b,d-anellated thiophenes are prepared.

Aus Methylenketonen werden 2,5-disubstituierte und b,d-anellierte Thiophene hergestellt.

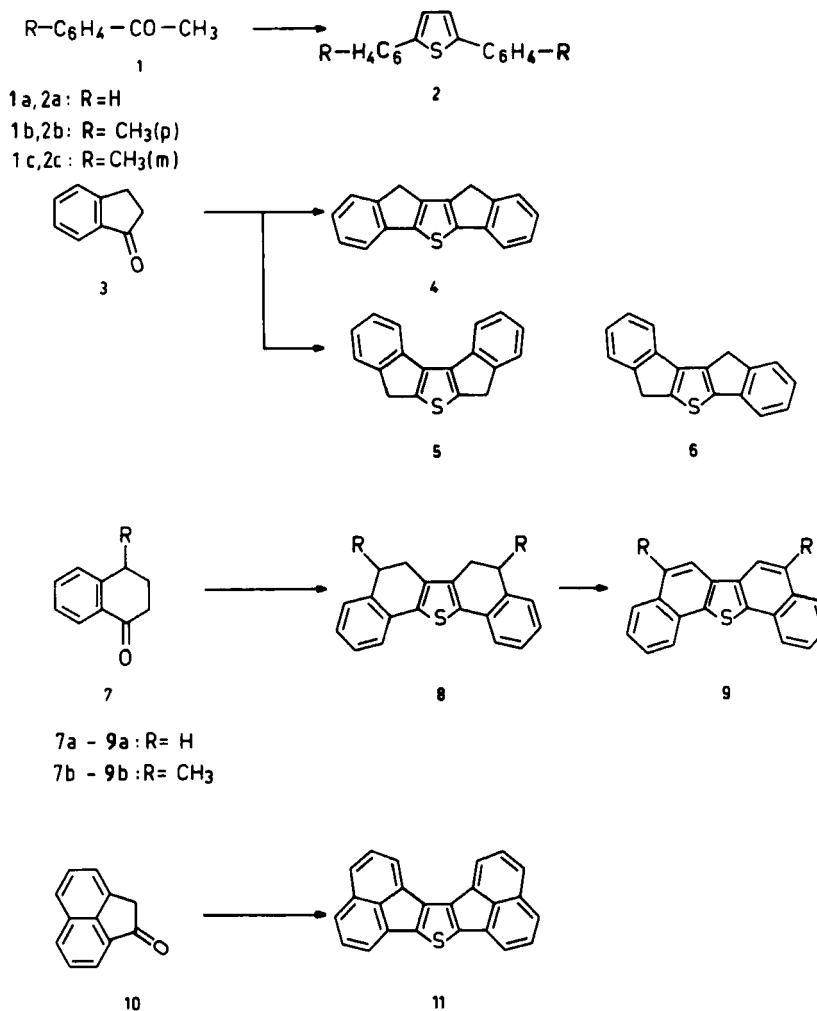
Wir berichteten vor einiger Zeit über präparativ unbefriedigende Diindeno[b,d]thiophen-Synthesen, die von Indeno-1,2,3-thiadiazolen oder 2,3-Dichlorindenon ausgehen.^{2,3} Mechanismen mit 1,4-Dithiinen, die über Thiirene oder ähnliche Intermediate mit anderen Elektronenverteilungen⁴ entstehen, erklärten die Anellierungen der Cyclopenta-Systeme.

Weitere Studien haben jetzt zu einer einfachen Synthese für 2,5-Diphenylthiophene **2** und b,d-anellierte Thiophene **4**, **8**, **11** aus Methylenketonen **1**, **3**, **7**, **10** geführt: Man bromiert die Methylenketone zu α -Bromketonen und setzt diese ohne Reinigung mit Lawessons Reagens⁵⁻⁷ zu den genannten Thiophenen um.—Im Schwefelungsprodukt des 2-Brom-1-indanons (aus **3**) wurden neben dem Hauptprodukt **4** auch die isomeren Diindeno[b,d]thiophene **5** und **6** gaschromatographisch nachgewiesen.

Konstitutionsbeweise sind analoge Bildungsweisen und folgende Befunde. Übereinstimmende physikalische Daten unserer Thiophene mit den Daten von Referenzsubstanzen beweisen die Konstitutionen **2a**,⁸ **2b**,⁸ **4**,² **5**,^{2,10} **6**,^{2,11} und **11**.¹² **8a** wird mit der Dehydrierung zum bekannten **9a**¹³ bewiesen. Für **8b** nennen wir die Dehydrierung zu **9b** und folgende ¹H-NMR-Befunde: Für die Methylprotonen zeigt **8b** ein Dublett bei δ = 1.25 mit einer Kopplungskonstanten von 7 Hz, das aromatische Dehydrierungsprodukt **9b** dagegen das erwartete Singulett bei δ = 2.7.

Mechanismen mit 2,6-Diphenyl-1,4-dithiinen als Intermediate, die Schwefel abspalten, erklären die Bildung der 2,5-Diphenylthiophene **2**. Entsprechende Mechanismen mit b,e-dianellierten 1,4-Dithiinen als Intermediate stehen mit den b,d-dianellierten Thiophenen **4**, **5**, **8** und **11** in Übereinstimmung. Dazu verweisen wir auf frühere Arbeiten²⁻⁴ und auf Untersuchungen von Nakayama und Mitarbeitern^{9,14} über die Synthesen von 2,6-disubstituierten 1,4-Dithiinen aus

* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



α -Bromketonen und deren Thermolyse zu 2,5-Diarylthiophenen als Hauptprodukte und kleinen Mengen 3,4-Diarylthiophenen.

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-360A, 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/UV₂₅₄ (Fa. Macherey-Nagel), UV-Lampe HP-UVIS (Fa. Desaga).—Gaschromatographie: Perkin-Elmer-Gerät, Modell Sigma 1 mit Flammenionisationsdetektor und Datensystem Sigma 10 mit Plotter; 25 m Kapillarsäule mit Perkin-Elmer Permaphase CPMS 1701 (7% Cyanopropyl-, 7% Phenyl-, 86% Methylsilicon); über andere GC-Trennungen von Diindenob[**b,d**]thiophenen siehe Lit.¹⁵—Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller. —Methylenketone; Acenaphthenon (10) wird nach Lit.¹⁶ dargestellt; die anderen Methylenketone sind Präparate der Fa. Aldrich, Steinheim.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Thiophene aus Methylenketonen.

25 mmol Methylenketon **1**, **3**, **7** oder **10** werden in 80 ml Methanol gelöst, gegebenenfalls unter Erwärmen. Man tropft zur gerührten Lösung 1.3 ml (25 mmol) Brom, so daß die Mischung gelinde am Sieden bleibt, läßt nach beendeter Zugabe abkühlen, destilliert danach das Lösungsmittel ab und bestimmt mit einer Probe den *Rf*-Wert des Bromketons.¹⁷ Zum Destillationsrückstand werden 100 ml trockenes Benzol, danach 8.1 g (20 mmol) Lawessons Reagens⁶ gegeben. Man kocht unter Rückfluß, bis die HBr-Entwicklung nachläßt, dann weiter, bis mittels DC kein Bromketon mehr nachweisbar ist.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird nach a) oder b) aufgearbeitet.

- a) Das auskristallisierte Thiophen wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen und umkristallisiert.
- b) Wenn über Nacht kein Kristallat angefallen ist, destilliert man das Lösungsmittel ab, chromatographiert den Rückstand mit Toluol als Elutionsmittel, destilliert vom Eluat das Lösungsmittel ab, chromatographiert den Rückstand mit Methylenechlorid/Cyclohexan 1:4 (b_1) oder Toluol (b_2) als Elutionsmittel, destilliert vom Eluat das Lösungsmittel ab und kristallisiert um.

Für die nach a) oder b) erhaltenen Thiophene bringt Tabelle I die Lösungsmittel zum Umkristallisieren, die Schmelzpunkte und die Ausbeuten, weitere Daten stehen weiter unten.

Größerer Ansatz für 5,6,7,8-Tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (**8a**). Man tropft zur gerührten heißen Lösung von 678 g (4.6 mol) 1-Tetralon (**7a**) in 1.41 Methanol 736 g Brom (4.6 mol). Nach beendeter Zugabe bleibt die Reaktionsmischung 10 min stehen, dann wird 2 h im Eisbad gekühlt. Man destilliert das Lösungsmittel ab, gibt zum Destillationsrückstand 1.5 l trockenes Benzol, danach 1376 g (3.4 mol) Lawessons Reagens⁶ und kocht unter Rückfluß, bis die HBr-Entwicklung beendet ist; mittels DC ist dann kein **7a** mehr nachweisbar (2–3 d). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute 334 g (53%) **8a**, Schmp. 230–232°C.

2,5-Di(*p*-tolyl)thiopen (2b**):** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s; 6H, 2CH₃), 7.00–7.71 (m; 10H, 8 Phenyl-H, 2 Thiopen-H). C₁₈H₁₆S (264.4): Ber.: C, 81.77; H, 6.10; S, 12.13. Gef.: C, 81.72; H, 6.13; S, 12.33.

2,5-Di(*m*-tolyl)thiopen (2c**):** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.39 (s; 6H, 2CH₃), 6.91–7.61 (m; 10H, 8 Phenyl-H, 2 Thiopen-H). C₁₈H₁₆S (264.4): Ber.: C, 81.77; H, 6.10; S, 12.13. Gef.: C, 81.75; H, 6.02; S, 12.10.

5,6,7,8-Tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (8a**):** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.5–3.2 (m; 8H, 4CH₂), 7.1–7.7 (m; 8H, Aromaten-H). C₂₀H₁₆S (288.4): Ber.: C, 83.29; H, 5.59; S, 11.12. Gef.: C, 83.01; H, 5.47; S, 11.03.

5,8-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (8b**):** ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, *J* = 7 Hz; 6H, 2CH₃), 2.1–3.5 (m; 6H, 2CH₂, 2CH), 7.1–7.7 (m; 8H, Aromaten-H). C₂₂H₂₀S (316.4): Ber.: C, 83.50; H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.27; H, 6.30; S, 10.37.

Nachweis der Diindeno[b,d]thiophene **5** und **6** im Reaktionsgemisch aus 1-Indanon (**3**). Nach der Umsetzung des Bromierungsproduktes von **3** mit Lawessons Reagens kristallisiert beim Abkühlen **4** aus. Man saugt **4** ab, wäscht mit Methanol und untersucht die vereinigten Filtrate direkt gaschromatographisch. Nach Reddig¹⁵ gilt für die Retentionszeiten **6** < **5** < **4**. **6** und **5** werden mit Referenzverbindungen nach Lit.^{10,11} identifiziert; nach den Integralwerten liegen sie im Verhältnis 32:1 vor. **4** ist im Filtrat mittels GC nicht nachweisbar.

Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (9a**):** 0.5 g (1.7 mmol) 5,6,7,8-Tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (**8a**) werden in 20 ml trockenem Benzol mit 0.9 g (3.6 mmol) Tetrachlor-*p*-benzoquinon 2 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß, destilliert vom Filtrat das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Toluol/Ethanol (1:1) um. Ausbeute 0.49 g **9a** (100%), Schmp. 255°C (Lit.¹³ 255°C); Identifizierung von **9a** mit einem authentischen Präparat¹³ mittels Mischschmelzpunkt und IR.

5,8-Dimethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (9b**):** Darstellung aus 0.5 g (1.6 mmol) 5,8-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiopen (**8b**) entsprechend der Arbeitsvorschrift für **9a**. Ausbeute 0.37 g (75%) **9b**, Schmp. 213–215°C (aus Toluol umkristallisiert). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.7 (s; 6H, 2CH₃), 7.1–8.4 (m; 10H, Aromaten-H). C₂₂H₁₆S (312.4): Ber.: C, 84.58; H, 5.16; S, 10.26. Gef.: C, 84.68; H, 5.15; S, 10.21.

TABELLE I
Thiophene aus Methylenketonen

Methylenketon oder α -Bronmekton	Reaktionszeit	Aufarbeitung	Thiophen (% Ausb.)	Schmp. [°C] (umkrist. aus)
Acetophenon (1a)	3d	b ₁	2a (11)	150–151 (Lit. ⁸ 153) (Ethanol)
<i>p</i> -Methylacetophenon (1b)	3d	b ₁	2b (32)	172 (Lit. ⁸ 171) (Cyclohexan)
<i>m</i> -Methylacetophenon (1c)	8d	b ₁	2c (12)	88 (Ethanol)
1-Indanon (3)	3d	a	4 (50)	285 (Lit. ² 285) (Cumol)
1-Tetralon (7a)	3d	a	8a (42)	230–232 (Toluol)
2-Brom-1-tetralon ^a	3d	a	8a (53)	230–232 (Toluol)
4-Methyl-1-tetralon (7b)	4d	b ₁	8b (36)	122–124 (Isopropanol)
1-Acenaphthenon (10)	3d	b ₂	11 (40)	278 (Lit. ² 278) (Xylool)

^a Mit reinem 2-Brom-1-tetralon anstelle des "Destillationsrückstandes" in der "Allgemeinen Arbeitsvorschrift".

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dipl.-Chem. W. Reddig für GC-Untersuchungen, Frau M. Herbst für die präparative Mitarbeit.

LITERATUR

1. X. Mitteilung, C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorous and Sulfur*, im Druck.
2. F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1598.
3. K.-F. Torges, Dissertation, TU Clausthal (1985).
4. Lit.², und zwar S. 1599; siehe auch F. Boberg, H. Niemann und J. Jovanovic, *Liebigs Ann. Chem.* **717**, 154 (1968); F. Boberg, J. Schröder und R. Schardt, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 2267.
5. R. A. Cherkasov, G. A. Kutyrev und A. N. Pudovik, *Tetrahedron* **41**, 2567 (1985).
6. M. P. Cava und M. I. Levinson, *Tetrahedron* **41**, 5061 (1985).
7. Zum Mechanismus der Ketonschweifung mit Lawessons Reagens siehe T. B. Rauchfuß und G. A. Zank, *Tetrahedron Letters* **27**, 3445 (1986).
8. D. R. Shridhar, M. Jogibhukta, P. Shanthan Rao und V. K. Handa, *Synthesis* **1982**, 1061.
9. J. Nakayama, M. Shimomura, M. Iwamoto und M. Hoshino, *Heterocycles* **23**, 1907 (1985).
10. D. W. H. MacDowell und T. B. Patrick, *J. Heterocycl. Chem.* **4**, 425 (1967).
11. F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1588.
12. R. C. Charles und H. Freiser, *J. Amer. Chem. Soc.* **72**, 2233 (1950).
13. M. L. Tedjamulia, Y. Tominaga, R. N. Castle und M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.* **20**, 1143 (1983).
14. J. Nakayama, H. Motoyama, H. Machida, M. Shimomura und M. Hoshino, *Heterocycles* **22**, 1527 (1984).
15. W. Reddig, Diplomarbeit, Techn. Univ. Clausthal (1986).
16. A. L. Green und D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1954**, 4306.
17. Zur Bromierung siehe S. Hauptmann, M. Scholz, I. Stopp und U. Stopp, *Z. Chem.* **7**, 351 (1967).