

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>

SYNTHESE POLYCYCLISCHER [C]-ANELLIERTER THIOPHENE

Wolfgang Volz^a; Jürgen Voss^a

^a Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Hamburg

To cite this Article Volz, Wolfgang and Voss, Jürgen(1990) 'SYNTHESE POLYCYCLISCHER [C]-ANELLIERTER THIOPHENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 54: 1, 209 — 213

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509008042140

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008042140>

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

SYNTHESE POLYCYCLISCHER [C]-ANELLIERTER THIOPHENE

WOLFGANG VOLZ und JÜRGEN VOSS

*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-
Platz 6, D-2000 Hamburg 13, FRG*

(Received February 23, 1990)

A benzene ring substituted with two acyl groups in ortho-position was built from α -dicarbonyl compounds and dibenzyl ketone via Diels-Alder reaction of the intermediate cyclopentadienones with 1,2-diaroyl acetylenes and subsequent decarbonylation. The polycycles which were synthesized in this way formed interesting new [c]-annellated thiophenes on reaction with tetrphosphorus decasulfide (P_4S_{10}).

Key words: Diels-Alder reaction, thiophenes, condensation, cyclopentadienones, sulfurization, ring formation.

EINLEITUNG

Analog zur Synthese von Benzo[c]thiophenen¹ aus o-Diacylverbindungen lassen sich polycyclische [c]-anellierte Thiophene durch Schwefelung von Polycyclen mit geeigneten Substituenten darstellen. Während in der Literatur die Herstellung vieler [b]-anellierter Thiophene beschrieben ist, sind die [c]-anellierte Vertreter seltener zu finden. Dies mag an der schwierigeren Synthese und der größeren Unbeständigkeit der Verbindungen liegen. Die Grundkörper der von uns dargestellten Verbindungen enthalten alle das Benzo[c]thiophen-System und stellen z. T. neue Heterocyclen dar.

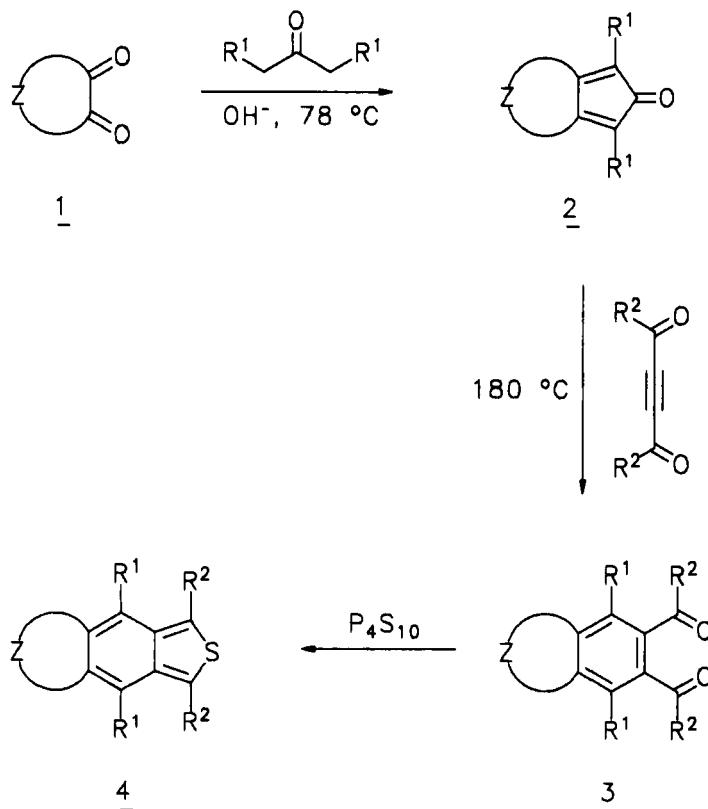
ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Synthese der [c]-anellierten Thiophene wurden Polycyclen mit zwei orthoständigen Diacylgruppen aufgebaut. Die Synthese ging von α -Dicarbonylverbindungen **1** aus, die mit Dibenzylketon unter basischen Bedingungen kondensiert wurden. So konnten aus Phenanthrenchinon **1a** und Acenaphthenechinon **1b** die bekannten Verbindungen Phencyclon **2a** und Acecyclon **2b** erhalten werden.^{2,3} 1,1-Dimethylindan-2,3-dion **1d** wurde zum 8,8-Dimethyl-1,3-diphenylcyclopent[a]-inden-2-on **2d** umgesetzt. **1b** konnte auch mit Cyclopentadecanon zu dem Keton **2c** kondensiert werden.⁴

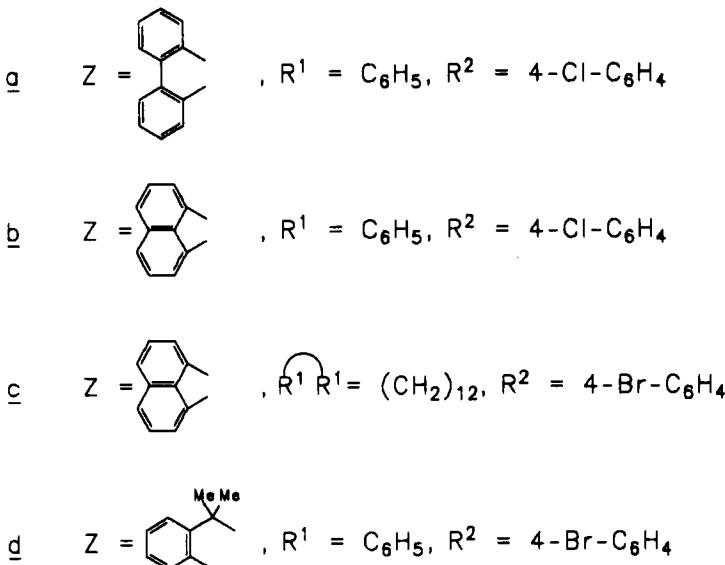
Die tieffarbigen Cyclopentadienone **2** lassen sich in Diels-Alder-Reaktionen einsetzen. Bei der Reaktion mit 1,2-Diaroylacetylenen bildet sich zunächst das [4 + 2]-Cycloadditionsprodukt, das eine Carbonylbrücke enthält. Bei 180°C spaltet sich jedoch Kohlenmonoxid ab, so daß unter Aromatisierung ein Benzolring ausgebildet wird.⁵ Mit diesem Reaktionsschritt wird also das benötigte aromatische System mit den für die Folgereaktion notwendigen Substituenten aufgebaut. Aus Phencyclon

2a wurde so das substituierte Triphenylen **3a** dargestellt. Die vom Acenaphthlen **1b** stammenden Cyclopentadienone **2b,c** lieferten die Fluoranthene **3b,c**. Aus **2d** konnte schließlich das substituierte Fluoren **3d** gewonnen werden.

Die substituierten Polycyclen **3a-d** sollten nun durch Schwefelung in die [c]-anellierten Thiophene übergeführt werden. Für **3a,b** wurden die in Literatur¹ beschriebenen einfachen Reaktionsbedingungen gewählt. Wegen der Schwerlöslichkeit der o-Diacylverbindungen **3** in Acetonitril mußten jedoch andere Lösungsmittel zugegeben werden. Zur Schwefelung von **3c,d** wurde dagegen P_4S_{10} in Toluol benutzt. Die Synthese der Thiophene gelang nur in mäßigen Ausbeuten. Bei allen Reaktionen wurde unverbrauchtes Edukt zurückgewonnen. Während der chromatographischen Reinigung traten z. T. blaue Fraktionen auf. Dabei handelte es sich vermutlich um die den Diacylverbindungen **3** entsprechenden Monothioketone. Es gelang jedoch nicht, diese Verbindungen rein zu isolieren.



Aus **3a** wurde das substituierte Triphenyleno[2,3-c]thiophen **4a** erhalten. Es bildet metallisch glänzende, gelbe Plättchen, die in Chloroformlösung orange fluoreszieren. **3b** lieferte das substituierte Fluorantheno[8,9-c]thiophen **4b**, einen zitronengelben Feststoff. Durch Schwefelung von **3c** konnte das 7,11-Dodecanofluorantheno[8,9-c]thiophen-Derivat **4c** dargestellt werden. Diese Ansa-Verbindung bildet ebenfalls zitronengelbe Kristalle. Aus **3d** wurde schließlich das schwerlösliche Fluoreno[2,3-c]thiophen-Derivat **4d** dargestellt, das aus heißem Toluol in gelblichen Nadeln kristallisiert.



Die Reinigung und Analytik dieser Verbindungen bereitete wegen der Schwerlöslichkeit einige Schwierigkeiten. Die Lösungen der dargestellten [c]-anellierten Thiophene **4** sind im Licht oxidationsempfindlich. Daher mußte die Reinigung der Verbindungen unter Lichtausschluß durchgeführt werden.

Die heterocyclischen Grundgerüste der Thiophene **4a,c,d** sind bisher nicht bekannt. Ein Derivat des Fluorantheno[8,9-c]thiophens wurde bereits 1986 beschrieben.⁶

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal melting point apparatus; IR-Spektren: Perkin-Elmer FT-IR 1720-X; NMR-Spektren: Bruker WH 270 (Lösungsmittel: $CDCl_3$, wenn nicht anders angegeben); Massenspektren: CH 7 Varian MAT, VG Analytical 70-250S. Die Elementaranalysen von **3** und **4** zeigten oft zu hohe Halogenwerte. Alle Verbindungen gaben jedoch korrekte HRMS.

8,8-Dimethyl-1,3-diphenyl-2,8-dihydrocyclopent[*a*]inden-2-on (2d). 3.5 g (20 mmol) 1,1-Dimethylin-dan-2,3-dion **1d** und 4.3 g (20 mmol) Dibenzylketon wurden in 130 ml Ethanol zum Sieden erhitzt. Zu der heißen Lösung wurden 2 ml einer 20%igen ethanolischen Kaliumhydroxidlösung gegeben und noch 15 min unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde auf 4°C abgekühlt und 2.1 g des entstandenen feinen, violetten Niederschlags abgesaugt. Aus der eingeengten Mutterlauge wurden noch einmal 0.7 g großer, schwarzer Kristalle erhalten. Ausb. 40%. Schmp. 154–155°C. Ber. für $C_{36}H_{20}O_2$: C 89.62, H 5.79. Gef. C 89.52, H 5.90. 1H -NMR (250 MHz): δ = 1.60 (s, 6H, Me), 7.20–7.55 (m, 11H, ArH), 7.70 (m, 2H, ArH), 7.95 (m, 1H, ArH). ^{13}C -NMR (62.9 MHz): δ = 29.16 (Me), 43.94 (C-8), 128.14, 128.42, 129.24, 129.84 (C-2', 3', 2'', 3''), 123.49, 124.81, 127.60, 127.74, 127.84, 133.03 (arom. CH), 117.76, 122.33, 131.55, 131.67, 132.22, 156.13, 157.35, 166.59 (q. C), 202.90 (C=O). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1703, 1635, 1599, 1345, 759, 699 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 348 (93, M^+), 333 (100, $M^+ - \text{Me}$), 305 (14), 303 (12), 302 (15), 289 (12).

Polycyclische Diketone 3. 1.3 mmol des Cyclopentadienons **2** wurden mit 1.3 mmol Bis(p-chlorbenzoyl)acetylen bzw. Bis(p-brombenzoyl)acetylen und 3 ml 1,2-Dichlorbenzol 3 min auf 180°C erhitzt. Es wurde wie unten beschrieben aufgearbeitet.

2,3-Bis(*p*-chlorbenzoyl)-1,4-diphenyltriphenylen (3a). Die kalte Dichlorbenzollösung wurde mit 50 ml Methanol und 5 ml Petrolether 60/70 versetzt, der gelbe Niederschlag filtriert und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 0.71 g (83%). Schmp. 98–99°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 7.05–7.70, 8.45 (m, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 123.48, 125.92, 127.59, 127.72, 128.07, 128.89, 129.92, 130.50, 130.55 (arom. CH), 129.65, 132.01, 132.58, 135.67, 136.38, 138.18, 138.84, 140.23 (q. C), 198.15 (C=O). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1663, 1586, 1399, 1331, 1242, 1089, 960, 835, 745, 706 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 656/658/660 (100)/64/10, M $^+$, 139/141 (30/12).

8,9-Bis(*p*-chlorbenzoyl)-7,10-diphenylfluoranthen (3b). Die kalte Reaktionslösung wurde mit 40 ml Methanol versetzt, der bläuliche Niederschlag filtriert und über eine Kieselgelsäule (Dichlormethan) gereinigt. Aus Chloroform/Hexan wurden farblose Kristalle erhalten.

Ausb. 0.7 g (85%). Schmp. 254–256°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 6.88 (d, 2H, H-1, J = 7.2), 7.18 (d, 4H, H-3', J = 8.6), 7.26–7.38 (m, 12H, ArH), 7.53 (d, 4H, H-2', J = 8.6), 7.80 (d, 2H, H-3, J = 8.2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 124.34, 127.77, 127.88, 128.20 (C-1, 2, 3, C-4'), 128.26, 128.52, 130.01, 130.88 (C-2', 3', 2'', 3''), 129.72, 133.37, 134.93, 135.22, 136.70, 136.90, 138.44, 139.14 (q. C), 197.48 (C=O). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1669, 1657, 1587, 1425, 1401, 1313, 1240, 1217, 1170, 1089, 828, 775, 763, 701 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 630/2/4 (100/60/45, M $^+$), 520 (53).

8,9-Bis(*p*-brombenzoyl)-7,10-dodecanofluoranthen (3c). Zu der noch warmen Reaktionslösung wurden 10 ml Methanol gegeben. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und der gelbe Feststoff aus Chloroform/Methanol umkristallisiert.

Ausb. 0.95 g (99%). Schmp. 223–224°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 0.7–1.25 (m, 16H, CH_3), 1.6–1.8, 1.8–2.0, 2.6–2.8, 3.50–3.65 (je m, je 2H, CH_2), 7.42 (d, 4H, H-3', J = 8.6), 7.53 (d, 4H, H-2', J = 8.6), 7.72 (d, 2H, H-3, J = 8.0), 7.96 (dd, 2H, H-2, J = 7.4, J = 8.0), 8.20 (d, 2H, H-1, J = 7.4). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 25.71, 26.36, 27.26, 27.83, 28.44, 30.03 (CH_2), 124.65 (C-1), 127.50, 128.04 (C-2, 3), 131.56 (C-2', 3''), 128.95, 130.0, 133.1, 135.36, 136.21, 136.62, 137.67 (q. C), 139.09 (C-10b), 197.14 (C=O). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2925, 1674, 1583, 1219, 1171, 1069, 1011 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 732/4/6 (65/100/76, M $^+$), 655 (23), 577 (13), 183/5 (28/27, CO— C_6H_4 —Br).

2,3-Bis(*p*-brombenzoyl)-9,9-dimethyl-1,4-diphenylfluoren (3d). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (Toluol/Petrolether 60/70; 2:1) gereinigt. Der farblose Feststoff wurde aus Chloroform/Hexan umkristallisiert.

Ausb. 0.35 g (37%). Schmp. 250–252°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 1.34 (s, 6H, Me), 6.48 (d, 1H, ArH, J = 7.9), 6.95 (m, 1H, ArH), 7.10–7.45 (m, ArH, 20H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 27.04 (Me), 48, 40 (CMe₂), 122.12, 123.60, 126.71, 127.08, 127.71, 128.08, 128.43, 130.15, 130.74, 130.96, 131.10, 131.59 (arom. CH), 127.81, 127.93, 134.02, 135.80, 136.6, 136.74, 137.10, 137.22, 137.69, 138.26, 138.54, 138.86, 151.42, 155.51 (q. C), 197.76, 198.04 (C=O). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1673, 1585, 1397, 1223, 1070, 760 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 710/2/4 (58/100/89, M $^+$), 695/7/9 (31/59/26, M $^+$ —Me), 555 (11), 527/9 (16/14, M $^+$ —(CO— C_6H_4 —Br)), 183/5 (74/73, CO— C_6H_4 —Br).

10,12-Bis(*p*-chlorphenyl)-9,13-diphenyltriphenyleno[2,3-*c*]thiophen (4a). 397 mg (0.6 mmol) 3a wurden in einigen Tropfen Chloroform gelöst. Es wurden 15 ml Acetonitril, 0.8 g (1.8 mmol) P₄S₁₀ und 0.6 g (7.1 mmol) Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Die Mischung wurde 5 h bei 30°C gerührt. Dann wurde Wasser zugegeben, der grüne Niederschlag filtriert und aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert. Es wurden 82 mg (21%) metallisch glänzender, gelber Plättchen erhalten.

Schmp. 335–337°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 6.80–7.40, 8.05 (m, ArH). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 127.58, 128.25, 130.75, 132.64 (C-2', 3', 2'', 3''), 123.52, 125.77, 126.84, 127.21, 131.49 (C-1, 2, 3, 4, 4''), 128.86, 130.31, 131.91, 132.48, 132.95, 133.67, 133.71, 134.19, 138.74 (q. C). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1485, 1443, 1091, 1015, 818, 802, 759, 730, 702 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 656/8 (100/70, M $^+$).

8,10-Bis(*p*-chlorphenyl)-7,11-diphenylfluorantheno[8,9-*c*]thiophen (4b). Wie 4a aus 190 mg (0.3 mmol) 3b, 0.4 g (0.9 mmol) P₄S₁₀ und 0.3 g (3.6 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 40 ml Acetonitril. Nach der Zugabe von Wasser wurde der hellgelbe Niederschlag filtriert und unter Lichtausschluß über eine Kieselgelsäule (Dichlormethan) gereinigt. Es wurden 21 mg (11%) des zitronengelben Produkts neben 130 mg Edukt erhalten.

Schmp. 245°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 6.37 (d, 2H, H-1, J = 7.2), 6.90–7.00, 7.15–7.30 (m, 20H, ArH), 7.58 (d, 2H, H-3, J = 8.2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 127.03, 128.55, 130.25, 132.10 (C-2', 3', 2'', 3''), 121.66, 125.22, 127.44, 127.67 (C-1, 2, 3, 4''), 130.34, 130.87, 132.69, 132.85, 134.28, 134.60, 136.29, 137.24, 137.73 (q. C). IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1489, 1090, 1016, 827, 805, 777, 762, 699 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 630/2/4 (100/78/14, M $^+$), 519 (11).

8,10-Bis(*p*-bromphenyl)-7,11-dodecanofluorantheno[8,9-*c*]thiophen (4c). 0.3 g (0.4 mmol) 3c und 0.4 g (0.9 mmol) P₄S₁₀ wurden mit 10 ml Toluol 3.5 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde noch heiß dekantiert und eingeengt. Der Rückstand wurde unter Lichtausschluß über eine Kieselgelsäule

(Chloroform) gereinigt. Es wurden 276 mg (94%) zitronengelbes Produkt erhalten, das aus Chloroform/Ethanol umkristallisiert wurde.

Schmp. 258–260°C. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz): δ = 0.50–1.10 (m, 16H, CH_2), 1.30–1.60, 3.00–3.55 (je m, je 4H, CH_2), 7.42 (d, 4H, ArH, J = 7.8), 7.55–7.64 (m, 6H, ArH), 7.75 (d, 2H, H-3, J = 8.2), 8.00 (d, 2H, H-1, J = 7.2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): δ = 25.22, 25.44, 27.08, 27.15, 28.29, 28.92 (CH_2), 121.85, 124.97, 127.91, 131.23 (C-1, 2, 3, 2', 3'), 122.13, 130.75, 131.46, 134.58, 135.42, 135.79, 136.55, 137.24, 137.57 (q, C). IR (KBr): ν = 2923, 1490, 1071, 1012, 824, 812, 773 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 732/4/6 (65/100/59, M $^+$), 579 (11), 512 (11), 433 (13), 432 (15).

1,3-Bis(*p*-bromphenyl)-9,9-dimethyl-4,10-diphenylfluoreno[2,3-*c*]thiophen (4d). 0.1 g (0.14 mmol) **3d** und 0.13 g (0.29 mmol) P_4S_{10} wurden mit 5 ml Toluol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde heiß dekantiert und der Rückstand noch zweimal mit Toluol ausgekocht. Beim Abkühlen fielen gelbliche Nadeln aus, die durch Säulenchromatographie (Chloroform/Petrolether 60/70; 1:4) weiter gereinigt wurden. Es wurden 20 mg (20%) gelblicher Nadeln erhalten.

Schmp. 277–279°C. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz): δ = 1.4 (s, 6H, Me), 6.4–7.4 (m, 22H, ArH). IR (KBr): ν = 1495, 1477, 1070, 1012, 821, 757, 709 cm^{-1} . MS (70 eV): m/e = 712 (1%, M $^+$), 91 (100), 65 (14).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung.

LITERATUR

1. W. Volz und J. Voß, *Synthesis*, **1990**, im Druck.
2. W. Dilthey und H. Passing, *J. Prakt. Chem.*, **153**, 35 (1939).
3. W. Dilthey, I. ter Horst und W. Schommer, *J. Prakt. Chem.*, **143**, 189 (1935).
4. C. F. H. Allen und J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.*, **18**, 882 (1953).
5. M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, *Chem. Rev.*, **65**, 261 (1965).
6. D. N. Nicolaides, K. E. Litinas und N. G. Argyropoulos, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. I*, **1986**, 415.