

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>

ZUM SUBSTITUTIONSVERHALTEN VON HEXACHLORNAPHTHOCHINON(1, 4) UND SEINER DERIVATE BEI DER UMSETZUNG MIT ORGANO THIOLATEN

Torsten Knieß^a; Roland Mayer^a

^a Institut für Organische Chemie und Farbchemie der Technischen Universität, Dresden, Germany

To cite this Article Knieß, Torsten and Mayer, Roland(1994) 'ZUM SUBSTITUTIONSVERHALTEN VON HEXACHLORNAPHTHOCHINON(1, 4) UND SEINER DERIVATE BEI DER UMSETZUNG MIT ORGANO THIOLATEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 97: 1, 223 — 231

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408020745

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408020745>

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.

ZUM SUBSTITUTIONSVERHALTEN VON HEXACHLORNAPHTHOCHINON(1,4) UND SEINER DERIVATE BEI DER UMSETZUNG MIT ORGANOTHIOLATEN

TORSTEN KNIEß und ROLAND MAYER*

*Institut für Organische Chemie und Farbenchemie der Technischen Universität,
MommSENstraße 13, D-01069 Dresden, Germany*

(Received September 1, 1994; in final form September 22, 1994)

Hexachloronaphthoquinone-(1,4) **1** synthesized by oxidation of octachloronaphthalene, reacts under mild conditions with various mono- and dithiolates to give new 2,3-bis(organothio)-5,6,7,8-tetrachloronaphthoquinones-(1,4) and related heterocycles **2**. The substitution of all six chlorine atoms in **1** by thiolates was also successful. In this way the hexa(organothio)-naphthoquinones-(1,4) **3** were isolated. The reaction of **1** with *o*-amino-phenol and *o*-amino-thiophenol yields the chlorine-containing heterocycles **5a**, **5b** and **6** via mono or double ring closure respectively. The chlorine atoms in these compounds can also undergo nucleophilic displacement by thiolates to form the 1,2,3,4,6-penta(arylthio)-5-H,5-oxo-benzo-[b]-phenoxazines **7** and -phenothiazines **8** as well as the 6,7,8,9-tetra(organothio)-[a],[1,4]-benzothiazino-[3,2-c]-phenothiazines **9** in good yields.

Key words: Hexachloronaphthoquinone-(1,4), thiolates, phenothiazines, phenoxazines, nucleophilic substitution.

EINLEITUNG

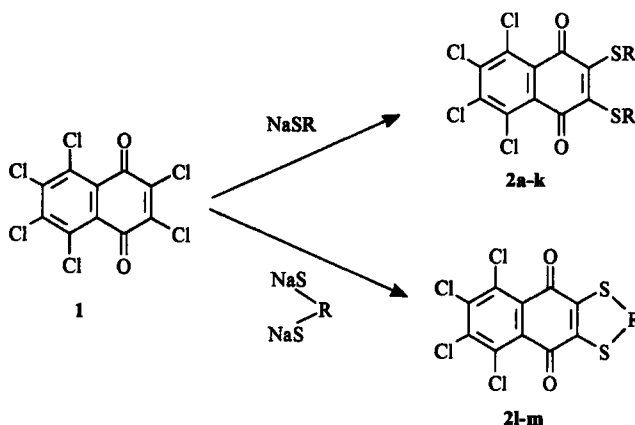
Unlängst konnten wir berichten, daß die acht Chloratome im Octachloronaphthalen unter milden Bedingungen mit Schwefelnucleophilen erstaunlich leicht substituierbar sind.¹ Auf der Suche nach neuartigen Redoxsystemen lag es nun nahe, solche Substitutionsversuche auf ein halogeniertes Naphthochinonsystem zu übertragen, da die im Vergleich zum Naphthalen deutlich gesteigerte Reaktivität des Naphthochinonsystems sowie Abstufungen in der Angreifbarkeit der Halogenatome im Chinonring verglichen mit denen im aromatischen Ring, ein spezielles Reaktionsverhalten erwarten ließ.

Als chinoides System bot sich das Hexachloronaphthochinon-(1,4) **1** an, welches in hoher Reinheit und sehr guter Ausbeute durch Oxidation von Octachloronaphthalen zugänglich ist.^{2,3}

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Gegensatz zur bekannten Substitution von 2,3-Dichloronaphthochinon-(1,4) mit Thiolen^{4–7} liegen über das analoge Verhalten des Hexachloronaphthochinons-(1,4) **1** keinerlei Informationen vor.

Wie wir fanden, reagiert **1** in einem Gemisch von Ethanol/Toluen unter inerten Bedingungen mit 2,5 Äquivalenten Thiolat bereits bei Raumtemperatur in kurzer

SCHEMA I Zweifachsubstitution von **1**.

Zeit glatt zu den bisher nicht beschriebenen 2,3-Bis(organothio)-5,6,7,8-tetrachlor-naphthochinonen-(1,4) **2a-k** (Schema I).

Dabei wurden neben Alkyl- und Arylthiolaten auch hydroxy-substituierte Mercaptane sowie Schwefelbinucleophile erfolgreich eingesetzt. Letztere bilden unter Ringschluß die entsprechenden sechs- und siebengliedrigen Heterocyklen **2l-m** (Tabelle I).

Die Verbindungen vom Typ **2** sind gut kristallisierende, orangefarbene bis rote Substanzen, deren Struktur hauptsächlich durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie sichergestellt wurde.⁸










Mit aromatischen Thiolaten als Reaktionspartner sind alle sechs Chloratome des Hexachlornaphthochinons-(1,4) **1** zu substituieren. Dies erfolgt schon bei Raumtemperatur. So bildeten sich bei der Umsetzung von **1** mit 6,6 Äquivalenten Arylthiolat in Dimethylformamid die neuen Hexa(arylthio)-naphthochinone-(1,4) **3** (Schema II).

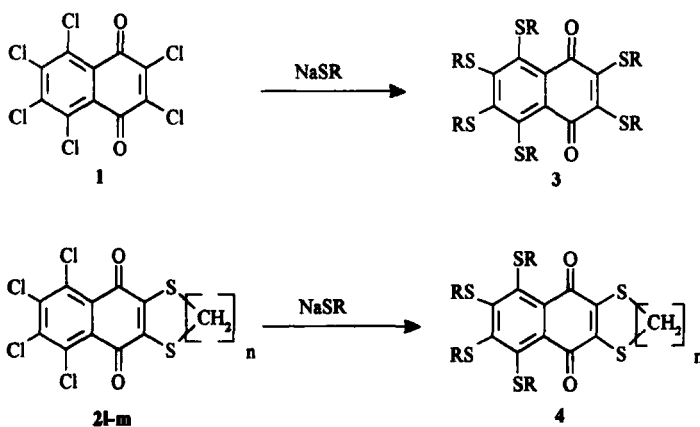
Bemühungen, ausgehend von den 2,3-Bis(organothio)-5,6,7,8-tetrachlor-naphthochinonen-(1,4) **2a-k** unter Verwendung von Arylthiolaten, Produkte mit unterschiedlichen Thiolatsubstituenten zu erhalten, führten zur Bildung komplexer Gemische. Offenbar kommt es hier zu einer Umsubstitution, bei der nicht nur die Chloratome am aromatischen Ring, sondern auch die bereits vorhandenen Thiolatgruppen am Chinonring ausgetauscht werden. Lediglich bei Einsatz der heterocyclischen Naphthochinone **2l** und **2m** ließen sich die erwarteten gemischtsubstituierten Produkte **4** isolieren (Schema II).

Die Schmelzpunkte, Reinigungsverfahren und Ausbeuten der neuen Verbindungen **3** und **4** sind in Tabelle II wiedergegeben, die ^{13}C -NMR-Daten sind an anderer Stelle veröffentlicht.⁸

Vom Hexa(phenylthio)-naphthochinon-(1,4) **3a** konnte mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse die Kristallstruktur bestimmt werden (Abbildung 1). Ausgewählte Kristalldaten sind in Tabelle III ersichtlich. Bemerkenswert scheint, daß der Naphthochinonring deutlich gefaltet ist. Die Kohlenstoffatome des chinoiden Ringes liegen zwischen $-0,42 \text{ \AA}$ und $0,27 \text{ \AA}$ außerhalb der besten Ausgleichsebene, die von den Kohlenstoffatomen des Benzenringes gebildet wird. Abbildung 2 zeigt

TABELLE I
2,3-Bis(organothio)-5,6,7,8-tetrachlor-naphthochinone-1,4 2

2	R	Schmelzpunkt [°C]	Umkristallisation aus	Ausbeute [%]
a	—CH ₃	271-272	Ethanol/Dioxan (1:3)	56
b	—CH ₂ —CH ₃	177-178	Ethanol/Dioxan (2:1)	79
c	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃	99-100	Ethanol	70
d	—CH ₂ — 	150-151	Ethanol/Chloroform (3:1)	82
e	— 	162-163	Ethanol	70
f	— 	158-159	Ethanol	91
g	— 	181-182	Ethanol/Chloroform (1:1)	83
h	— 	145-147	Ethanol	43
i	—CH ₂ —CH ₂ —OH	171-173	Methanol	59
k	— 	244-146	Ethanol	74
l		208-210	Diethylenglycoldimethylether	77
m		271-272	Ethanol/Chloroform (1:1)	51
n		294-296	Extraktion mit Chloroform	20



SCHEMA II Sechsfachsubstitution von 1.

TABELLE II
Hexa(arylthio)-naphthochinone-(1,4) **3** und tetra(arylthio)-substituierte
Heterocyklen **4**


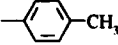
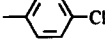

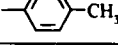



	n	R	Schmelzpunkt [°C]	Umkristallisation aus	Ausbeute [%]
3a			167-168	Diethylenglycoldimethyl- ether/Methanol (1:3)	34
3b			191-193	Ethanol/Dioxan (4:1)	43
3c			199-210	Ethanol/Dioxan (2:1)	42
4a	2		210-211	Ethanol/Dioxan (1:1)	62
4b	2		208-210	Acetonitril	68
4c	2		203-204	Ethanol/Dioxan (2:1)	64
4d	3		188-189	Ethanol/Dioxan (3:1)	65
4e	3		204-206	Säulenchromatografie (Al ₂ O ₃ /Chloroform)	36

TABELLE III
Kristalldaten des Hexa(phenylthio)-naphthochinons-(1,4) **3a**

Summenformel	C ₄₆ H ₃₀ O ₂ S ₆
Molmasse	678,9
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P 1
Gitterkonstanten [Å]	a=12,068(4) ; b=12,763(5) ; c=14,611(5)
Zellvolumen [Å ³]	1960,1 z=2
Dichte [g/cm ³]	1,15
μ(MoKα) [cm ⁻¹]	1,84
Kristallgröße [mm]	0,14 x 0,10 x 0,15
Reflexe gemessen	7112
Reflexe beobachtet	3091 [I>2σ(I)]
R-Werte	R= 0,075 R _w =0,049
Rechenprogramme	SHELXS 86 ⁹ , SHELX 76 ¹⁰ , SHAKAL ¹¹

deutlich die Bootkonformation des Chinonringes, die sechs Phenylringe sind gegenüber der Naphthochinonebene verdreht, ihre Diederwinkel liegen zwischen 53,9° und 117,9°.

Für weitergehende Arbeiten war das Reaktionsverhalten von Hexachlornaphthochinon-(1,4) **1** mit ortho-Aminothiophenolaten und ortho-Aminophenolaten zu untersuchen. Hier sollte geklärt werden, inwieweit das chinoide System beständig ist beziehungsweise in die reduzierte Hydrochinonstufe ausweicht. Hinweise boten Angaben aus der Literatur mit substituierten 2,3-Dichlornaphthochinon-(1,4).¹²⁻¹⁵ Dabei erfolgt nicht wie bei den Schwefelbinucleophilen eine Verknüpfung über die 2- und 3-Position des Chinons, sondern die Aminogruppe greift stets am Car-

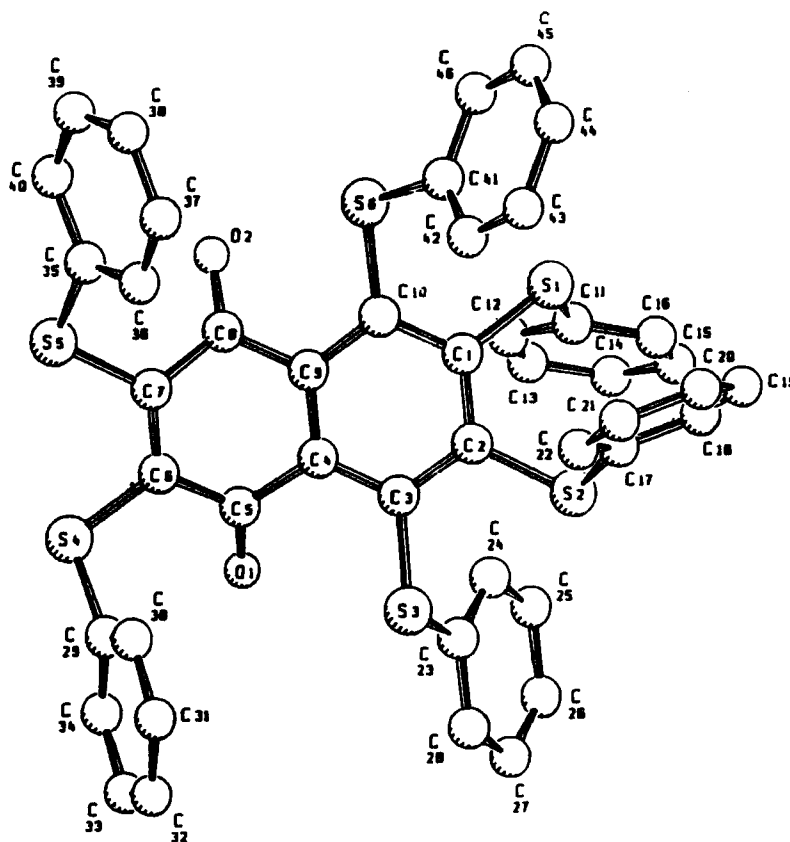


ABBILDUNG 1 Kristallstruktur von 3a.

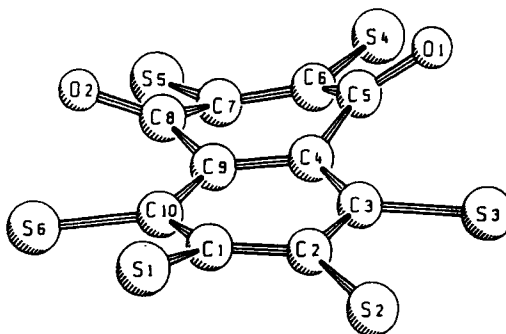


ABBILDUNG 2 Bootkonformation des Chinonringes.

bonylkohlenstoff an und es entstehen benzosubstituierte Phenothiazine bzw. Phenoxazine.

So reagiert 1 mit *o*-Aminophenol unter Zusatz von Natriumcarbonat glatt zu dem gewünschten 1,2,3,4,6-Pentachlor-5-H,5-oxo-benzo-[b]-phenoxazin 5a. Mit *o*-Aminothiophenol im sauren Medium bildet sich das entsprechende Phenothiazin 5b. Im alkalischen Medium findet mit *o*-Aminothiophenol ein zweifacher Ring-

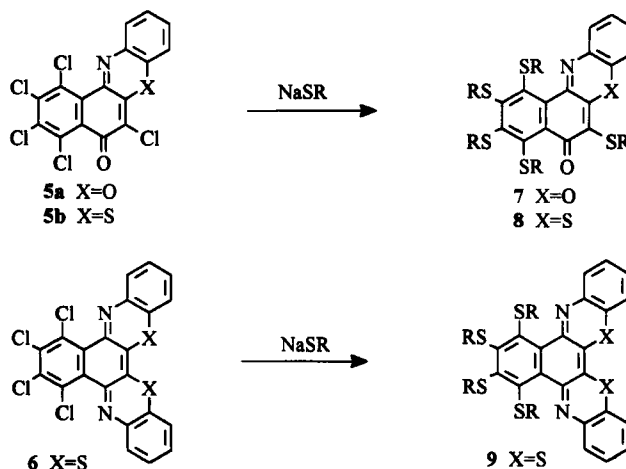
schluß statt und führt zum 6,7,8,9-Tetrachlorbenzo-[a],[1,4]-benzothiazino-[3,2]-phenothiazin **6**. Die neuen Heterocyklen **5a**, **5b** und **6** sind hochschmelzende, schwerlösliche, aber gut kristallisierende Substanzen.⁸

Da **5** und **6** als aromatische Verbindungen noch freie Chloratome tragen, sollte eine weitere Substitution mit Thiolaten möglich sein. In der Tat läßt sich auch an den Heterocyklen **5** unter milden Reaktionsbedingungen in Dimethylformamid mit fünf Äquivalenten Thiolat eine solche Reaktion mit guten Ausbeuten durchführen. Es bilden sich dabei die 1,2,3,4,6-Penta-(arylthio)-5-H,5-oxo-benzo-[b]-phenoxazine **7** und -phenothiazine **8** (Schema III). Die violettbraunen Produkte, die mitunter schlecht kristallisieren, müssen durch Säulenchromatografie von Verunreinigungen getrennt werden. Die vier freien Chloratome von **6** sind gleichfalls leicht durch Thiolate austauschbar, wobei auch aliphatische Vertreter ohne größere Probleme reagieren. Es entstehen die 6,7,8,9-Tetra(organothio)-[a][1,4]-benzothiazino-[3,2-c]-phenothiazine **9** (Tabelle IV).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß beim Hexachlornaphthochinon-(1,4) **1** die nucleophile Substitution selektiv zuerst an der 2-,3-Position abläuft. Mit steigender Thiolatmenge werden auch die restlichen Chloratome ersetzt, was aber nur vollständig bei aromatischen Mercaptiden beobachtet wurde. Hervorzuheben ist, daß alle beschriebenen Reaktionen bei Raumtemperatur in relativ kurzen Zeiten ablaufen und ein hoher Thiolatüberschuß sich negativ auf die Ausbeuten auswirkt.

Die reduzierende Wirkung von überschüssigem aliphatischem Thiolat ist bekannt und läßt sich gezielt zur Darstellung von Thiophenolen aus Aryl-Alkyl-Thioethern anwenden.^{16,17} Möglicherweise lassen sich Ausbeuteminderungen darauf zurückführen. Ob dabei auch das chinoides System angegriffen wird, ließ sich nicht klären. Entsprechende Hydrochinone wurden nicht beobachtet.


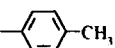

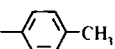
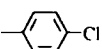
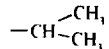


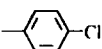
Der gezielte Austausch von weniger als vier Chloratomen am aromatischen Ring wurde nicht untersucht. Zum Substitutionsmuster vergleiche die Verhältnisse beim Tetrachlorphthalsäureanhydrid¹⁸ sowie am Hexachlorbenzen.²⁰



SCHEMA III Thiolatsubstitution an **5** und **6**.

TABELLE IV

1,2,3,4,6-Penta(arylthio)-5-H,5-oxo-benzo-[b]-phenoxazine **7** und
 -phenothiazine **8** 6,7,8,9-Tetra(organothio)-[a][1,4]-benzothiazino-
 [3,2-c]-phenothiazine **9**

	X	R	Schmelzpunkt [°C]	Umkristallisation aus	Ausbeute [%]
7a	O		114-116	Acetonitril	69
7b	O		179-181	Acetonitril/Ethanol (1:2)	35
8a	S		217-218	Acetonitril	75
8b	S		198-200	Dioxan/Ethanol (1:4)	72
8c	S		236-237	Dioxan/Acetonitril (1:3)	67
9a	S	-CH ₃	254-256	Ethanol/Dioxan (1:1)	73
9b	S	-CH ₂ -CH ₃	205-207	Ethanol/Dioxan (1:1)	42
9c	S		270-272	Ethanol/Dioxan (1:1)	39
9d	S	-CH ₂ - 	187-189	Ethanol/Dioxan (1:1)	81
9e	S		289-291	Ethanol/Dioxan (1:1)	72
9f	S		213-215	Ethanol/Dioxan (1:1)	91

EXPERIMENTELLES

Die Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren der neuen Verbindungen stimmen mit den erwarteten Werten überein und sind in Lit.⁸ dokumentiert.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet. Die Thiolate erhielten wir durch Umsetzung der gereinigten Mercaptane mit alkoholischer Natriumethanolatlösung und anschließender Einengung und Trocknung.

2,3-Bis(organothio)-5,6,7,8-tetrachlor-naphthochinone-(1,4) **2**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

2,2 g (6 mmol) Hexachlornaphthochinon-(1,4) **1** werden in 70 ml Toluol unter trockenem Stickstoff gerührt. Dazu tropft man bei Raumtemperatur 15 mmol (bei Binucleophilen 8 mmol) der entsprechenden Natriumorganothiolate in 40 ml Ethanol. Nach vier Stunden wird die Mischung mit 200 ml Ethanol und wenig Wasser versetzt und im Eisbad bis zur einsetzenden Kristallisation gekühlt. Das abgesaugte Rohprodukt wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

Die Verbindungen **2i** und **2k** wurden durch direkte Umsetzung von **1** mit den Hydroxymercaptanen in Anlehnung an die Literatur¹⁹ erhalten.

2,3,5,6,7,8-Hexa(arylthio)-naphthochinone-(1,4) 3*Allgemeine Arbeitsvorschrift*

2,2 g (6 mmol) Hexachlornaphthochinon-(1,4) **1** werden in 100 ml DMF suspendiert. Dazu tropft man 40 mmol Natriumarylthiolat in 100 ml DMF. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Mischung in 600 ml Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der erhaltene halbkristalline Rückstand wird aus den angegebenen Lösungsmitteln umkristallisiert.

2,3,5,10-Tetrahydro-6,7,8,9-tetra(arylthio)-5,10-dioxo-naphtho-[2,3-b][1,4]-dithiine 4a-c **2,3,4,6,11-Pentahydro-7,8,9,10-tetra(phenylthio)-6,11-dioxo-naphtho-[2,3-b][1,4]-dithiepine 4d-e**

Allgemeine Arbeitsvorschrift

4 mmol des entsprechenden Heterocyclus werden in 50 ml DMF gelöst. Dazu tropft man unter Rühren und Stickstoff 20 ml des Natriumarylthiolates in 40 ml DMF. Nach fünf Stunden Rühren gießt man die Mischung in 100 ml Ethanol, fügt wenig Wasser zu und läßt mehrere Stunden stehen. Das abgeschiedene Produkt wird abgesaugt und umkristallisiert.

1,2,3,4,6-Penta(arylthio)-5-H,5-oxo-benzo-[b]-phenoxazine 7 und -phenothiazine 8*Allgemeine Arbeitsvorschrift*

5 mmol des entsprechenden Heterocyclus werden in 150 ml trockenem DMF suspendiert und unter Stickstoff gerührt. Dazu tropft man eine Lösung des Natriumarylthiolates in 60 ml DMF und rührt noch sechs Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend wird der Ansatz in 250 ml Wasser gegossen und mit Chloroform extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Dabei bleiben die Rohprodukte **7** bzw. **8** als halbkristalline Substanzen zurück, die durch Umkristallisation oder Säulenchromatografie gereinigt werden müssen.

6,7,8,9-Tetra(organothio)-[a][1,4]-benzothiazino-[3,2-c]-phenothiazine 9*Allgemeine Arbeitsvorschrift*

2,5 g (5 mmol) der Verbindung **6** werden in 150 ml trockenem DMF suspendiert und unter Stickstoff gerührt. Dazu tropft man 20 mmol des entsprechenden Natriumorganylthiolates in 60 ml DMF. Nach fünf Stunden Rühren wird der Ansatz mit 300 ml Ethanol verdünnt und über Nacht stehengelassen. Danach hat sich das Rohprodukt **9** abgeschieden, das sich nach Absaugen und Trocknen durch Umkristallisation reinigen läßt.

DANK

Wir danken Herrn Dr. Joachim Sieler vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

LITERATUR

1. R. Mayer, D. Decker, T. Knieß und R. Lang, *Z. Chem.*, **30**, 404 (1990).
2. W. Schwemberger und W. Gordon, *Chem. Zentralblatt*, **II**, 514 (1935).
3. H. Vollmann, *Chem. Zentralblatt*, 4942 (1953).
4. L. F. Fieser und R. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3609 (1949).
5. J. J. Tjepkema, *Rec.d Trav. Chim.*, **71**, 853 (1952).
6. J. J. D'Amico und T. W. Bartram, *J. Org. Chem.*, **25**, 1336 (1960).
7. W. E. Hahn und L. Woiciechowski, *Rocz. Chem.*, **41**, 106 (1967).
8. T. Knieß, Dissertation, TU Dresden, (Verlag Shaker Aachen, 1993).
9. G. M. Sheldrick, *Program for Cristal Structure Determination*, University of Cambridge, (England, 1976).
10. G. M. Sheldrick, "Crystallographic Computing, (Oxford University Press), 3rd ed., 175.
11. E. Keller, *J. Appl. Cryst.*, **22**, 19 (1989).
12. S. Nanya, E. Moekawa, W. B. Kang und Y. Ueno, *J. Heterocycl. Chem.*, **23**, 589 (1986).

13. W. B. Kang, S. Nanya, Y. Yamaguchi, E. Mackawa und Y. Ueno, *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 91 (1987).
14. N. L. Agarwal und W. Schafer, *J. Org. Chem.*, **45**, 2155 (1980).
15. C. O. Okafar, *Tetrahedron*, **44**, 1187 (1988).
16. M. Evers, *Chemika Scripta*, **26**, 585 (1984).
17. M. Tiecco, *Synthesis*, 749 (1988).
18. W. Fischer und T. Winkler, *Chimia*, **45**, 162 (1991).
19. M. Kulka, *Can. J. Chem.*, **40**, 1235 (1962).
20. A. M. Richter, V. Engels, N. Beyé und E. Fanghänel, *Z. Chem.*, **29**, 444 (1989).