

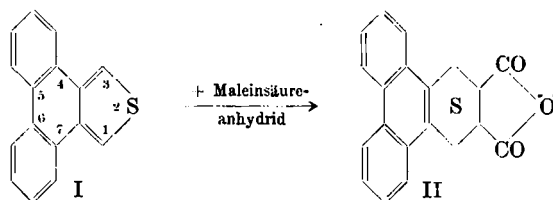
19. Otto Dann, Michael Kokorudz und Robert Gropper: Über die Dien-Synthese von Thiophenverbindungen mit Maleinsäure-anhydrid (Mehrkernige Thiophene, II. Mitteil.)*

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]
(Eingegangen am 16. November 1953)

4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen und das aus 2.5-Dimethyl-thiophen und Acetylaceton in Fluorwasserstoff hergestellte 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen addieren Maleinsäure-anhydrid. Nach diesem Verhalten bei der Dien-Synthese und bei der Ultraviolettab-sorption kann man das Ringsystem des Isothionaphthens zwischen dem des Anthracens und dem des Naphthalins einordnen.

Das erste und bisher einzige Addukt einer Thiophenverbindung mit Maleinsäure-anhydrid haben C. F. H. Allen und J. W. Gates jr.¹⁾ für das 1.3.5.6-Tetraphenyl-isothionaphthen beschrieben. Bei der Umsetzung von Di-peri-naphthylen-thiophen mit Maleinsäure-anhydrid ist ein nichtgefaßtes Addukt von D. B. Clapp²⁾ als Zwischenverbindung angenommen worden; jedoch liegt kein zwingender Grund für diese Annahme vor, nachdem die Reaktion nur unter Schwefelwasserstoffabspaltung bei 225° eintritt und in gleicher Weise bei 310° auch mit dem nicht philodienen Stilben erfolgt. Sonst sind nur erfolglose Dien-Syntheseversuche bekanntgeworden mit Thiophen³⁾, 1.3-Diphenyl-isothionaphthen⁴⁾, 2.3.4.5-Tetraphenyl-²⁾, 3.4-Diphenyl-⁵⁾ und 2.3.4.5-Tetramethyl-thiophen⁶⁾.

Wir stellten fest⁵⁾, daß das schon von O. Hinsberg⁷⁾ erhaltene 4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen (I), mit der zehnfach molaren Menge Maleinsäure-anhydrid $\frac{1}{2}$ Stde. auf 180° erhitzt, ein Addukt II vom Schmp. 219–220° liefert. Dessen Brückenschwefelatom widersteht dem Kochen mit methanolischer Salzsäure oder äthanolischer Kalilauge.



In seinem Verhalten gegenüber Maleinsäure-anhydrid gleicht das 4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen (I) demnach dem 1.2;3.4-Dibenzo-anthracen, welches ebenfalls ein Addukt liefert⁸⁾; es unterscheidet sich vom 1.2;3.4-Dibenzo-naphthalin, welches kein Addukt liefert⁸⁾. Somit scheint bei der Dien-

* I. Mitteil.: O. Dann u. M. Kokorudz, Chem. Ber. 86, 1449 [1953].

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 65, 1283 [1943].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 61, 2733 [1939].

³⁾ O. Diels, Ber. dtsh. chem. Ges. 69 A, 195 [1936].

⁴⁾ Ch. Dufraisse u. D. Daniel, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 2068 [1937].

⁵⁾ R. Gropper, Dissertat. Erlangen, 1952.

⁶⁾ R. Gaertner u. R. G. Tonkyn, J. Amer. chem. Soc. 73, 5872 [1951].

⁷⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 901 [1910].

⁸⁾ E. Clar u. Lombardi, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1411 [1932].

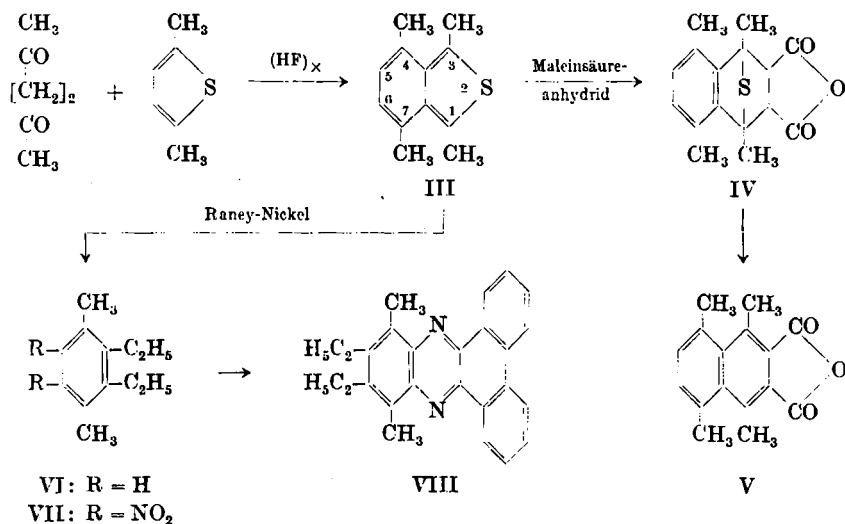
synthese das Ringsystem des Isothionaphthens demjenigen des Anthracens zu gleichen und nicht demjenigen des Naphthalins. Zur wünschenswerten Nachprüfung dieses Gedankens an einem einfachen Isothionaphthen ohne aromatische Substituenten mußte erst ein derartiger Vertreter dieser spärlich untersuchten⁹⁾ Verbindungsklasse hergestellt werden.

In orientierenden Versuchen enttäuschte die Dehydrierung des luftempfindlichen 1.3-Dihydro-isothionaphthens (*o*-Xylylsulfids) mit Schwefel oder Selen ebenso wie die Umsetzung von 1.2.3.6-Tetrahydro-phthalsäure-anhydrid mit Diphosphortri- oder -penta-sulfid. Die naheliegende Dehydrierung des nicht beständigen 1.3-Dimethyl-4.5.6.7-tetrahydro-isothionaphthens¹⁰⁾ ist von W. Steinkopf¹¹⁾ nie versucht worden.

Auch wir verzichteten auf diesen Versuch, da die Kondensation von 2.5-Dimethyl-thiophen mit Acetylaceton in Fluorwasserstoff in einem Schritte zum 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen (III) führte.

Kondensationen mit Acetylaceton unter Bildung von Sechsringen sind beschrieben worden bei Pyrogallol und Hydrochinon¹²⁾ sowie bei Indol und Skatol¹³⁾ mit Hilfe von Schwefelsäure¹²⁾ oder Chlorwasserstoff^{12, 13)}.

Das in nahezu farblosen Nadelchen kristallisierende 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen (III) bildet ein blauschwarzes Pikrat und liefert erwartungsgemäß mit 4 Moll. Maleinsäure-anhydrid in der Schmelze bei 100° nach 1 Stde. 34% d. Th. an umkristallisiertem Addukt IV vom Schmp. 211–211,5°. Unter den gleichen Bedingungen liefert das 9.10-Dimethyl-anthracen¹⁴⁾ über 98%



⁹⁾ Siehe: W. Steinkopf, „Die Chemie des Thiophens“ S. 185–196 (Dresden u. Leipzig 1941).

¹⁰⁾ W. Steinkopf, J. Poulsson u. O. Herdey, Liebigs Ann. Chem. **536**, 128 [1938].

¹¹⁾ Mündliche Privatmitteilung von Prof. Dr. W. Steinkopf († 12. März 1949) im Januar 1948 in seinem Refugium zu Niebelsbach bei Neuenbürg/Württ.

¹²⁾ J. B. Niederl u. R. H. Nagel, J. Amer. chem. Soc. **63**, 307, 1235 [1941].

¹³⁾ R. Robinson u. J. E. Saxton, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3136; **1952**, 976.

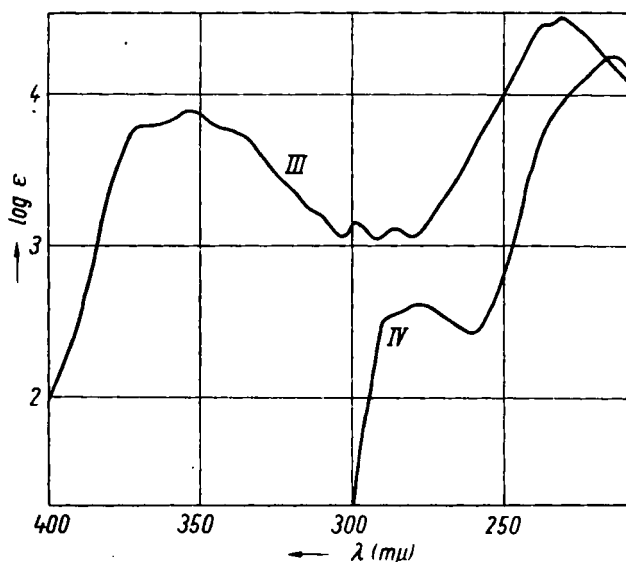
¹⁴⁾ W. E. Bachmann u. M. C. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. **60**, 481 [1938].

d.Th. Addukt, während mit dem 1.4-Dimethyl-naphthalin nach M.C. Kloetzel und Mitarbb.¹⁵⁾ mit 30 Moll. Maleinsäure-anhydrid bei 100° in 3 1/2 Stdn. nur 6% d.Th. Addukt entstehen.

Das vorstehende Formelschema skizziert die im Versuchsteil beschriebenen Umsetzungen, unter denen sich die zum 1.4-Dimethyl-2.3-diäthylbenzol (VI) als Darstellungsmöglichkeit für sonst schwierig zugängliche 1.2.3.4-Tetraalkyl-benzolverbindungen andeutet.

Die Maleinsäure-anhydrid-Addition des 4.5;6.7-Dibenzo-thionaphthens (I) und des 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthens (III) hat eine Untersuchung der Ultraviolett-Absorptionsspektren nahegelegt.

Wenn man die Bandenfolge von III (231, ~236; 285; 299, ~335, 355, 370 m μ) vergleicht mit jener des Anthracens (β , 251; 276, 285; p , 308, 323, 338, 354.5, 374.5 m μ ^{16, 17)} und jener des Naphthalins (β , 221; α' , 248, 257, 266, 275; p , 285 m μ ¹⁷⁾), dann ist man überrascht, wie gerade die langwelligen Banden des 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthens (III) und des Anthracens ab 285 m μ übereinstimmen. Nach E. Clar¹⁷⁾ zeigen diese p -Banden die Reaktionsfähigkeit an den meso-Kohlenstoffatomen im Anthracen an. Dagegen liegt die kurzwelligere Bande von III zwischen den β -Banden des Naphthalins und Anthracens.



Abbild. 1. Lichtabsorption von 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen (III) und von dessen Maleinsäure-anhydrid-Addukt (IV). Lösungsmittel: 96-proz. Alkohol
Ordinate: $\log \epsilon$ [$\epsilon = \log J_0/J \cdot 1/c \cdot d$ (c in Mol/l, d in cm)]

Auf Grund des Reaktionsverhaltens bei der Dien-Synthese und auf Grund der Ultraviolettabsorption kann man demnach das Ringsystem des Isothio-

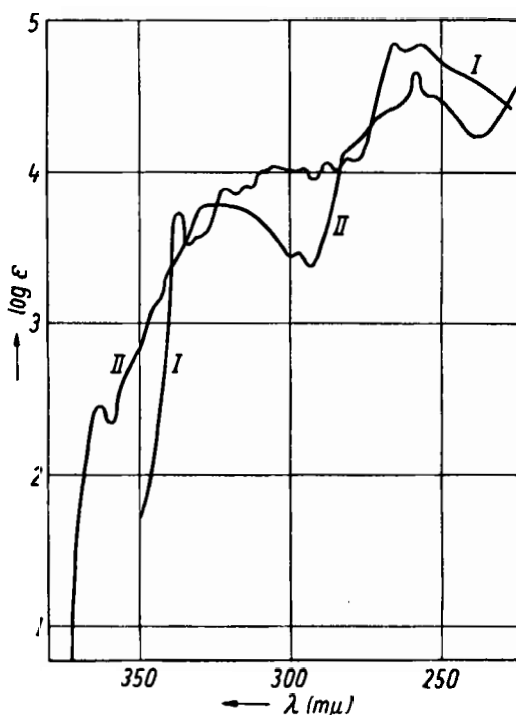
¹⁵⁾ M. C. Kloetzel, R. P. Daybon u. H. L. Herzog, J. Amer. chem. Soc. **72**, 273; M. C. Kloetzel u. H. L. Herzog, ebenda **72**, 1991 [1950].

¹⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 513 [1932].

¹⁷⁾ Zusammenfassung: E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe (2. Aufl., Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952).

naphthens zwischen dem des Anthracens und dem des Naphthalins, einordnen. Wenn eine Verbindung der Anthracen-Reihe bei der Reaktion mit Maleinsäure-anhydrid das Addukt nur in geringer Menge liefert, ist es denkbar, daß die entsprechende Verbindung aus der Isothionaphthen-Reihe auch mit einem großen Überschuß Maleinsäure-anhydrid keine faßbaren Mengen Addukt mehr liefert. Ein solcher Grenzfall scheint der Literatur nach vorzuliegen beim 1.3-Diphenyl-isothionaphthen⁴⁾, welches dem 9.10-Diphenyl-anthracen^{18, 19, 20)} entspricht.

Das langwellige Absorptionsmaximum des Maleinsäure-anhydrid-Adduktes IV vom 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen (Abbild. 1. Banden: 214; 275.5, 288 $m\mu$ in Alkohol) liegt etwas langwelliger als dasjenige des Adduktes vom Anthracen in Form des Dicarbonsäure-Anions in wäBr. Lauge nach E. Clar¹⁶⁾ (Banden: <216; 266, 274 $m\mu$). Dieser



Abbild. 222). Lichtabsorption von 4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen (I) und von dessen Maleinsäure-anhydrid-Addukt (II). Lösungsmittel: Chloroform

Unterschied geht sicher nicht auf die Verwendung des Anhydrids zurück, da nach M. C. Kloetzel und Mitarbb.¹⁵⁾ die Absorptionskurve des Anhydrids vom Maleinsäure-anhydrid-Addukt des 1.2.3.4-Tetramethyl-naphthalins in Äthylacetat sogar 4 $m\mu$ kurzwelliger liegt als die des Dicarbonsäure-Anions in wäBriger Lauge (Banden: 265, 272 $m\mu$). Vielmehr beruht die Rotverschiebung von IV hauptsächlich auf dem Einfluß der paraständigen

¹⁸⁾ E. Clar, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2194 [1931].

¹⁹⁾ W. E. Bachmann u. M. C. Kloetzel, J. Amer. chem. Soc. 60, 481 [1938].

²⁰⁾ J. Gillet, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 227, 853 [1948].

Methylgruppen, auf Grund deren *p*-Xylol²¹⁾ 13 μ langwelliger absorbiert als Benzol²¹⁾. Deshalb wird auch das langwellige Absorptionsmaximum des noch unbekanntes, unsubstituierten Isothionaphthens kurzwelliger liegen als das von III. Vermutlich wirkt das Brückenschwefelatom in IV ebenfalls bei der Rotverschiebung in geringem Umfange mit, da im Spektrum des Maleinsäureanhydrid-Adduktes II vom methylgruppenfreien 4.5;6.7-Dibenz-isothionaphthen (Abbild. 2. Banden: \sim 250, 258, \sim 268; \sim 283, 298.5; 318, 330, 363 μ) die langwelligste Bande ebenfalls als einzige um \sim 5 μ langwelliger liegt als diejenige vom Addukt des 1.2;3.4-Dibenzo-anthracens in Form des Dicarbonsäure-Anions in wäßriger Lauge nach E. Clar¹¹⁾ (Banden: \sim 250, 260, 275; 298, 310; 342, 358 μ).

Den Lichtabsorptionskurven nach kann man das 4.5;6.7-Dibenzo-isothionaphthen (I) (Abbild. 2; Banden: 256, 265; 281, 290.5; 295, 305, 310, 314, 321, 336 μ) ebenfalls einordnen zwischen dem 1.2;3.4-Dibenzo-naphthalin (Banden: β , 248.5, 257; *p*, 273, 284; α , 302, 321, 327, 333.5, 340 μ ^{16, 17)}) und dem 1.2;3.4-Dibenzo-anthracen (Banden: β , 280, 290; *p*, 336, 349; α , 275 μ ^{16, 17)}).

Beschreibung der Versuche²³⁾

5.6;7.8-Dibenzo-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-endothio-naphthalin-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid (II): 2.3 g (0.01 Mol) 4.5;6.7-Dibenz-isothionaphthen⁷⁾ (I) und 9.8 g (0.1 Mol) Maleinsäure-anhydrid wurden $\frac{1}{2}$ Stde. im Ölbad von 180° unter Rückfluß gekocht⁵⁾. Die abgekühlte Schmelze versetzte man mit Wasser; die zurückgebliebenen braungelben Kristalle (3.4 g) kochte man mit etwas Chloroform aus, um Ausgangsmaterial zu entfernen, und kristallisierte aus sied. Toluol unter Zusatz von Aktivkohle. Die farblosen Nadelchen des Adduktes II schmolzen bei 219–220°.

$C_{20}H_{12}O_3S$ (332.4) Ber. C 71.98 H 3.61 S 9.63 Gef. C 72.19 H 3.74 S 9.97

0.5 g Addukt II wurden in 50 ccm Methanol unter Durchleiten von Chlorwasserstoff 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 1 Stde. hatte sich eine klare Lösung gebildet, nach 4 Stdn. fielen wieder farblose Kristalle aus. Diese waren nicht einheitlich; sie lieferten nach dem Kochen mit methanol. Kalilauge beim Ansäuern reines Ausgangsmaterial.

1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen (III): 10 g (0.09 Mol) 2.5-Dimethylthiophen und 12.4 g (0.1 Mol) Acetylaceton²⁴⁾ kamen in eine 350 ccm fassende Gußstahlbombe, welche auf 0° oder darunter abgekühlt wurde. Jetzt fügte man 200 ccm „technische, wasserfreie Flußsäure 96–100%“²⁵⁾ zu, welche ebenfalls auf 0° oder darunter abgekühlt war. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch stark; infolgedessen bestand die Gefahr, daß das Reaktionsgemisch mit dem siedenden Fluorwasserstoff herausgeschleudert wurde. Die verschlossene Bombe erhitzte man 3 Stdn. unter gelegentlichem Umschütteln im sied. Wasserbad. Nach dem Abkühlen auf unter 15° wurde der Inhalt in 2 l Eis-Wasser eingerührt; 1 Stde. später saugte man ab, wusch die gelben, klebrigen Flocken mit einigen ccm Methanol und nahm in 100 ccm heißem Benzol auf. Die filtrierte Benzollösung wurde unverzüglich i. Vak. stark eingengt. Beim Abkühlen schieden sich gelbbraune Nadeln ab, welche beim Waschen mit Petroläther fast farblos wurden. Sie wogen 8 g (42% d. Th.) und schmolzen bei 148–152°. Weiteres Umlösen aus Aceton lieferte nahezu farblose Kristalle der Verb. III vom Schmp. 150–152°. Diese waren haltbar, während unreine Fraktionen beim Aufbewahren verharzten und nach Schwefelwasserstoff rochen.

$C_{12}H_{14}S$ (190.3) Ber. C 75.73 H 7.41 S 16.84 Gef. C 75.61 H 7.63 S 16.68

²¹⁾ V. Henri, *Études de Photochimie*, S. 131 (Paris 1919).

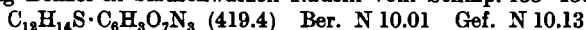
²²⁾ Für diese Messungen des Instituts für physik. Chemie der Universität Freiburg mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, danken wir Hrn. Prof. Dr. R. Mecke bestens.

²³⁾ Unkorrigierte Schmelzpunktangaben. Lichtabsorptionsmessungen, sofern nichts anderes vermerkt, mit einem Zeiß-Spektral-Photometer.

²⁴⁾ O. Dann, H. Distler u. H. Merkel, *Chem. Ber.* 85, 457 [1952].

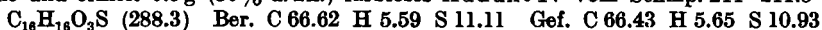
²⁵⁾ Den Farbenfabriken Bayer, Anorgan. Abtlg., danken wir für Lieferungen dieses Produktes.

0.5 g III kochte man mit 0.7 g Pikrinsäure in 10 ccm Benzol kurz auf. Beim Abkühlen schied sich das Pikrat ab. Es wurde mit etwas Methanol ausgewaschen und kristallisierte aus wenig Benzol in blauschwarzen Nadeln vom Schmp. 135–136°.

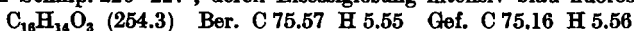


1.4.5.8-Tetramethyl-1.2.3.4-tetrahydro-1.4-endothio-naphthalin-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid (IV): 1 g (0.005 Mol) III erhitzte man mit 2 g (0.02 Mol) Maleinsäure-anhydrid 1 Stde. im Wasserbad, versetzte das Gemisch mit 100 ccm Wasser und beließ eine weitere Stunde auf dem Wasserbad. Der verbliebene Rückstand wurde mit etwa 20 ccm Alkohol ausgekocht und der Rest aus etwa 10 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst. In beiden Filtraten schied sich nur das Addukt IV in farblosen Nadelchen vom Schmp. 211–211.5° in einer Gesamtmenge von 0.5 g (34% d.Th.) ab.

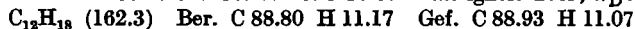
2 g (0.01 Mol) III wurden mit 4 g (0.04 Mol) Maleinsäure-anhydrid in 10 ccm Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und anschließend mit 0.1 l Wasser versetzt. Den abgetrennten Niederschlag versetzte man mit 0.1 l siedendem Wasser. Den verbliebenen Rückstand löste man um aus etwa 20 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle und erhielt 0.9 g (30% d.Th.) farbloses Addukt IV vom Schmp. 211–211.5°.



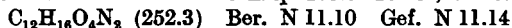
1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin-dicarbon-säure-(2.3)-anhydrid (V): 0.6 g Addukt IV wurden im Nickeltiegel mit 3 g zerkleinertem Natriumhydroxyd vermischt und bei 350° 15 Min. im Muffelofen erhitzt. Die erkaltete Schmelze laugte man mit 100 ccm Wasser aus. Beim Ansäuern fiel ein grauer Niederschlag. Dieser lieferte, aus etwa 20 ccm Eisessig unter Zusatz von Aktivkohle umgelöst, 0.2 g gelbliche Kriställchen des Anhydrids V vom Schmp. 226–227°, deren Eisessiglösung intensiv blau fluorescierte.



1.4-Dimethyl-2.3-diäthyl-benzol (VI): 2 g 1.3.4.7-Tetramethyl-isothio-naphthen (III) ließ man in 150 ccm Alkohol (75%) mit etwa 20 g Raney-Nickel 5 Stdn. unter Rückfluß kochen. Nach dem Verdünnen mit Wasser ließ sich das Entschwefelungsprodukt mit Äther ausschütteln. Den Rückstand der eingedampften, getrockneten Ätherlösung destillierte man im Kugelrohr. Unter 2 Torr ging bei einer Luftbadtemperatur von 45–60° die Verb. VI als farblose Flüssigkeit über; n_D^{20} : 1.521.



5.6-Dinitro-1.4-dimethyl-2.3-diäthyl-benzol (VII): 1.2 g Dimethyl-diäthyl-benzol VI versetzte man unter Umschwenken und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch tropfenweise mit einem Gemisch von 2 ccm Salpetersäure (d 1.42) und 4 ccm konz. Schwefelsäure. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Umrühren wurde der Nitrierungsansatz in 100 ccm Eiswasser eingetragen. Der braungelbe Niederschlag kristallisierte aus etwa 15 ccm Alkohol unter Zusatz von Aktivkohle in schwachgelben Blättchen vom Schmp. 108.5–109.5°, die 0.6 g wogen.



1.2;3.4-Dibenzo-5.8-dimethyl-6.7-diäthyl-phenazin (VIII): 0.4 g Dinitroverbindung VII wurden in 100 ccm Methanol mittels Wasserstoffs und Raney-Nickels hydriert. Beim Einengen der filtrierten Lösung i.Vak. verhinderte man durch Zusatz von 2n HCl eine Oxydation des sehr luftempfindlichen Hydrierungsproduktes. Aus der zurückgebliebenen, salzsauren Lösung schied sich durch Zusatz von 2n NaOH das fast farblose Diamin ab. Es wurde sofort in 25 ccm Eisessig aufgenommen, dem 3 ccm konz. Salzsäure zugesetzt war. Diese Lösung filtrierte man gleich in eine heiße Lösung von 1 g 9.10-Phenanthren-chinon in 50 ccm Eisessig hinein. Durch Zusatz von konz. Natronlauge wurde das Gemisch auf etwa p_H 5 gebracht und dann 10 Min. gekocht. Kondensationsprodukt und überschüss. Phenanthrenchinon fielen zusammen aus, als man 100 ccm Wasser zusetzte. Auskochen des Niederschlages mit 50 ccm Eisessig entfernte das Chinon. Umlösen des Rückstandes aus etwa 100 ccm Aceton unter Zusatz von Aktivkohle lieferte ein gelbstichiges, watteähnliches Kristallinat der Verb. VIII aus langen, feinen Nadelchen vom Schmp. 251–252°.

