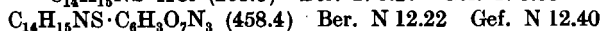
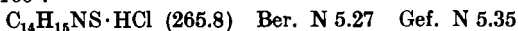
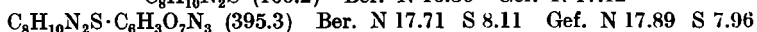
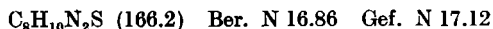


β -[2.5-Dimethyl-thienyl-(3)]-2-amino-styrol (VII): 2 g Nitro-Verbindung VI wurden in 25 ccm Eisessig mittels 15 ccm konz. Salzsäure und 5 g granul. Zinn durch 2stdg. Kochen reduziert. Aus der stark alkalisch gemachten Mischung extrahierte man mit Äther ein gelbranges Öl, welches im Kugelrohr unter 0.4 Torr zwischen 120–160° Luftbadtemperatur übergang. Aus 2nHCl, dann aus Wasser kristallisierte das Hydrochlorid, welches bei 191–192° schmolz. In Alkohol bildete sich aus dem Öl das Pikrat vom Schmp. 159–160°.



Thienyl-(2)-acetonitril⁴²⁾: Das Gemisch von 60 g Thienyl-(2)-essigsäureamid³²⁾ (getrocknet über Diphosphorpentoxyd) und 65 g Diphosphorpentoxyd erhitzte man im Destillierkolben. Das bei 216–220° übergangende gelbe Öl wurde im Scheidetrichter mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung ausgewaschen. Das abgetrennte Öl lieferte unter 112 Torr von 105–110° die Hauptfraktion, 25 g (45% d.Th.), n_D^{25} 1.5436, und von 110–112° den Nachlauf 1 g, n_D^{25} 1.5420.

2-[2'-Thienyl-methyl]-imidazolin: 10 g Thienyl-(2)-acetonitril wurden mit 20 g mono-*p*-Toluolsulfonat des Äthylendiamins 1½ Stdn. lang im Ölbad von 200° unter Rückfluß gekocht. Das erkaltete Gemisch versetzte man mit verd. Natronlauge und extrahierte mit Chloroform. Aus dem Rückstand der getrockneten und eingedampften Chloroformlösung destillierte unter 3 Torr bei 166–167° eine erstarrende Hauptfraktion, Schmp. bis 61°. Umlösen aus Benzin lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 64–65°, welche sich an der Luft bräunlich färbten. Das in Alkohol bereitete Pikrat schmolz bei 229 bis 230°.



Bei der präparativen Durchführung von Versuchen erfreuten wir uns der technischen Hilfe von Herrn W. Anderle.

57. Otto Dann und Werner Dimmling: Thiopheno-2'.3':3.4-thiophen, ein drittes Thiophthen (Mehrkernige Thiophene, IV. Mittel.*)

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 6. Januar 1954)

Als erste Verbindungen mit dem Ringsystem des Thiopheno-2'.3':3.4-thiophens werden beschrieben: Die 2.5-Dimethyl-Verbindung und deren Maleinsäure-anhydrid Addukt; die 4'-Oxy-Verbindung und deren Thioindigo.

Auf Grund einer Ähnlichkeit zwischen dem Ringsystem des Anthracens und dem des Isothionaphthens¹⁾ und zwischen dem des Naphthalins und des Thiophens*) haben wir im carcinogenen 9.10-Dimethyl-1.2-benz-anthracen nunmehr beide Naphthalin-Hälften gegen Thiophen ausgetauscht und das 2.5-Dimethyl-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen] (I) dargestellt. Das bisher un-

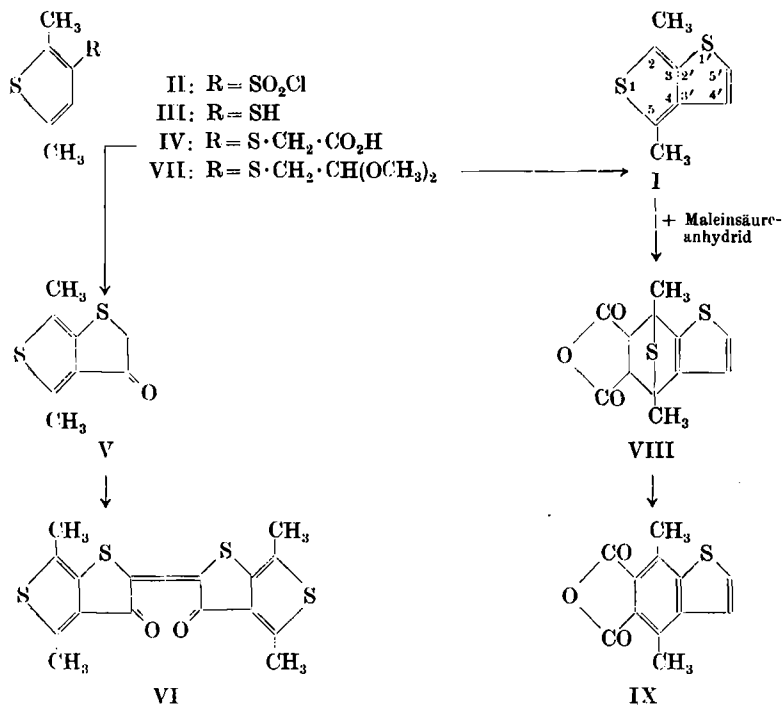
⁴²⁾ F. F. Blicke u. M. F. Zienty, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2945 [1941].

*) III. Mittel.: O. Dann u. H. Distler, Chem. Ber. **87**, 365 [1954], voranstehend. – Vortrag über die Mittel. I–IV im Chem. Institut der Universität Colorado in Boulder am 12. Februar 1953. Dadurch angeregt, hat Herr Prof. J. De Heer, Boulder, die Bindungsverhältnisse von Isothionaphthen sowie Thionaphthen berechnet und mit denen von Naphthalin, Anthracen, Phenanthren verglichen, worüber er gleichzeitig an anderer Stelle berichten wird.

1) II. Mittel.: O. Dann, M. Kokorudz u. R. Gropper, Chem. Ber. **87**, 140 [1954].

bekannte Ringsystem des Thiopheno-2'.3':3.4-thiophens tritt als drittes der Thiophthen-Ringsysteme²⁾, welche aus zwei kondensierten Thiophenringen bestehen, neben die beiden bekannten Thiopheno-2'.3':2.4- und 2'.3':3.2-thiophene.

Unsere Versuche gehen aus vom 2.5-Dimethyl-thiophen und lehnen sich an Thionaphthen-Synthesen²⁾ an:



Aus 2.5-Dimethyl-thiophen und Chlorsulfonsäure³⁾ kann man das flüssige 2.5-Dimethyl-thiophen-sulfonsäure-(3)-chlorid (II) erhalten, dessen Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure neben einem Vorlauf von 2.5-Dimethyl-thiophen das flüssige 3-Mercapto-2.5-dimethyl-thiophen (III) ergibt. Dieses ist mittels 4-Fluor-1.3-dinitro-benzols als 2.4-Dinitro-phenyl-äther⁴⁾ charakterisierbar. Den Ringschluß der zähflüssigen *S*-[2.5-Dimethyl-thienyl-(3)]-thioglykolsäure (IV) zu V erreicht man durch 10stdg. Erhitzen in Fluorwasserstoff bei 100⁰ 5). Das farblos kristallisierende 4'-Oxo-2.5-dimethyl-4'.5'-di-

²⁾ Siehe: W. Steinkopf, „Die Chemie des Thiophens“ (Dresden u. Leipzig 1941).

³⁾ Sulfochlorierungen mit Thiophenverbindungen: W. Steinkopf u. Th. Höpner, Liebigs Ann. Chem. **501**, 174 [1933]; W. Steinkopf, H. Jacob u. H. Penz, ebd. **512**, 136 [1934]; H. Burton u. W. A. Davy, J. chem. Soc. [London] **1948**, 525; H. Y. Lew u. C. R. Noller, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5715 [1950]; Übersicht über Sulfonierungen von E. E. Gilbert u. E. P. Jones, Ind. Engng. Chem. **43**, 2039 [1951].

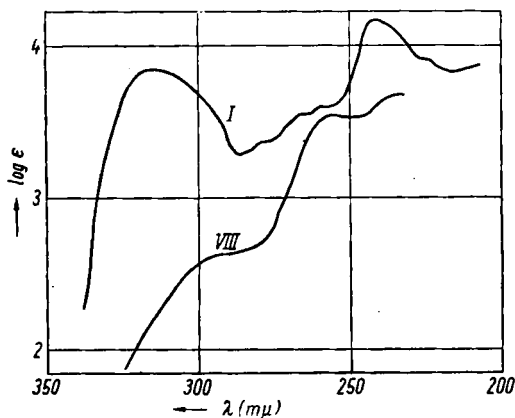
⁴⁾ R. W. Bost, J. O. Turner u. R. D. Norton, J. Amer. chem. Soc. **54**, 1985 [1932].

⁵⁾ I. Mitteil.: O. Dann u. M. Kokorudz, Chem. Ber. **86**, 1449 [1953].

hydro-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen] (V) schmilzt bei 115–118° und kondensiert sich rasch mit *p*-Nitro-benzaldehyd⁶⁾ zu einer gelben Benzylidenverbindung. An der Luft verfärbt sich V schnell; Kaliumeisen(III)-cyanid in alkal. Lösung oxydiert zu dem Thioindigo VI, welcher in purpurfarbenen Nadelchen kristallisiert und auf Baumwolle mit rotvioletterm Farbton aufzieht.

Die Reduktion von V mit Zinkstaub in Eisessig verläuft noch unbefriedigender als die von 3-Oxy-thionaphthenen⁷⁾. Kürzlich veröffentlichten F. Challenger u. J. L. Holmes⁸⁾ die Reduktion des 4-Oxo-4.5-dihydro-[thiopheno-3'.2':2.3-thiophens] mit Lithiumaluminiumhydrid. Wir haben diese offenbar vorzügliche Methode nicht mehr zu versuchen brauchen, weil der von B. D. Tilac⁹⁾ eingeführte Thionaphthen-Ringschluß von [β -Dimethoxy-äthyl]-aryl-sulfiden auch mit der Thiophenverbindung VII gelingt. Dabei verwenden wir allerdings Fluorwasserstoff an Stelle der von B. D. Tilac⁹⁾ empfohlenen Mischung von Diphosphorpenoxyd und Phosphorsäure.

Über das haltbare und luftbeständige, schwarzrote Pikrat von I erhält man das 2.5-Dimethyl-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen] (I) als farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft in kürzester Zeit gelblich färbt. Maleinsäure-anhydrid wird von I beim Kochen in Aceton-Lösung glatt angelagert. Das Addukt VIII mit dem Schmp. 147–149° aromatisiert sich beim Erhitzen auf 160° unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff zum 4.7-Dimethyl-thionaphthen-dicarbon-säure-(5.6)-anhydrid (IX).



Abbild. 1. Lichtabsorption von 2.5-Dimethyl-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen] (I) und von dessen Maleinsäureanhydrid-Addukt VIII. Lösungsmittel: 96-proz. Alkohol

Die ungegliederte Ultraviolettabsorptionskurve des Adduktes VIII (Abbild. 1) entspricht der einer Thiophenverbindung¹⁰⁾. Die Ultraviolettabsorptionskurve des 2.5-Dimethyl-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophens] (I) (Banden: 239; ~258, ~266, ~275; 311 $m\mu$)

⁶⁾ P. Friedländer u. N. Woroshzow, Liebigs Ann. Chem. **388**, 1 [1912]; K. v. Auwers u. F. Arndt, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 543 [1909].

⁷⁾ A. Bezdrík, P. Friedländer u. P. Koeniger, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 231 [1908]; K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **408**, 282 [1915]; D. S. Tarbell u. D. K. Fukushima, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1456 [1946].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1953**, 1837.

⁹⁾ Proc. Indian Acad. Sci. **32**, 390–401 [1950]; **33**, 35–41 u. 71–87 [1951]; Current Sci. **20**, 205–207 [1951].

¹⁰⁾ F. P. Hochgesang in H. D. Hartough, Thiophene and its derivatives, S. 101–105 (New York u. London 1952).

ähnelte einer um 10–15 μ nach dem Langwelligen hin verschobenen Absorptionskurve des Thionaphthens¹⁰). Das Thionaphthen steht zum Phenanthren in demselben Verhältnis wie das Isothionaphthen¹⁾ zum Anthracen. Eingehender wird auf dieses Verhältnis nach Abschluß weiterer laufender Versuche einzugehen sein.

Dem Fonds der Chemie haben wir für eine Studienbeihilfe zu danken.

Beschreibung der Versuche¹¹⁾

2.5-Dimethyl-thiophen-sulfonsäure-(3)-chlorid (II): Unter Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch ließ man zu 125 g Chlorsulfonsäure und 130 ccm Chloroform unter 0° im Verlauf von 3–4 Stdn. folgende Mischungen nacheinander eintropfen: 25 g 2.5-Dimethyl-thiophen und 80 ccm Chloroform; 125 g Chlorsulfonsäure und 80 ccm Chloroform; 25 g Dimethyl-thiophen und 50 ccm Chloroform. Anschließend wurde 1 Stde. ohne Kühlung weitergerührt und dann auf Eis gegossen. Die abgetrennte und mit Wasser gewaschene Chloroformschicht trocknete über Calciumchlorid. Das Chloroform mußte i. Vak. verjagt werden, da bei längerem Erwärmen das Sulfochlorid II sich völlig zersetzte. Deshalb verarbeitete man den Rückstand vorzugsweise undestilliert oder destillierte möglichst rasch; unter 2.5 Torr gingen 52 g Sulfochlorid II zwischen 115–130° über (55% d. Th.), n_D^{20} 1.561.

Zur Charakterisierung und Reinheitsprüfung wurde das Amid hergestellt, indem man zu 4.0 g des Destillates und 5 ccm Aceton unter Umschwenken und Kühlung 6 ccm konz. Ammoniaklösung tropfen ließ. Das milchige Reaktionsgemisch erstarrte sofort beim Reiben der Glaswand. Das gleich rein anfallende, aus Wasser kristallisierbare 2.5-Dimethyl-thiophen-sulfonsäure-(3)-amid wog 3.5 g (96% d. Th.) und schmolz bei 138.5–140.5°.

$C_6H_9O_2NS_2$ (191.3) Ber. N 7.32 Gef. N 7.12

3-Mercapto-2.5-dimethyl-thiophen (III): Nach dem Vorbild der Thiophenoldarstellung¹²⁾ ließ man in $\frac{1}{2}$ kg Eis und 170 ccm konz. Schwefelsäure unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch 50 g Sulfochlorid II langsam eintropfen. Zu dem feinverteilten, erstarrten Sulfochlorid II kamen in kleinen Anteilen 120 g Zinkstaub innerhalb von 1 Stde., wobei die Temperatur stets unter 0° blieb. Hierauf rührte man weitere 2 Stdn. in der Kältemischung, 1 Stde. ohne Kühlung und 1 Stde. bei gelindem Sieden unter Rückfluß. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation schied sich ein gelbliches Öl ab, welches in Äther aufgenommen wurde. Den Rückstand der über Magnesiumsulfat getrockneten Ätherlösung destillierte man unter 20 Torr, wobei zunächst bei 38–40° ein Vorlauf von 6 g 2.5-Dimethyl-thiophen überging, dann bei 95–96° der kaum gelbstichige Hauptlauf von 17 g (50% d. Th.) Mercaptan III; n_D^{20} 1.566.

Zur Charakterisierung als 2.4-Dinitro-phenyl-äther⁴⁾ löste man 1 g Mercaptan III und 2.5 g 4-Fluor-1.3-dinitro-benzol in 50 ccm Aceton, worauf mit 30 ccm Wasser + 10 ccm konz. Ammoniaklösung versetzt und umgeschüttelt wurde. Schon nach wenigen Minuten hatte sich das gelbe, watteartige [2.4-Dinitro-phenyl]-[2.5-dimethyl-thienyl-(3)]-sulfid abgeschieden, welches nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol konstant bei 116.5–117.5° schmolz.

$C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$ (310.3) Ber. N 9.03 Gef. N 8.87

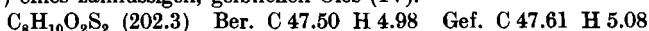
S-[2.5-Dimethyl-thienyl-(3)]-thioglykolsäure (IV): Die tiefgelbe Lösung von 29 g Mercaptan III und 11 g Natriumhydroxyd in etwa 30 ccm Wasser goß man unter Umschwenken und guter Wasserkühlung zu der Lösung von 25 g Chloressigsäure und 16 g wasserfreiem Natriumcarbonat in etwa 40 ccm Wasser¹³⁾. Die abgekühlte Mischung, welche zu einem weißen Kristallbrei erstarrte, wurde nach 1–2 Stdn. mit $2n$ H_2SO_4 angesäuert und das entstandene schwere, gelbe Öl ausgeäthert. Die Destillation des Rück-

¹¹⁾ Unkorrigierte Schmelzpunktangaben. – Lichtabsorptionsmessungen in einem Zeiß-Spektrophotometer.

¹²⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 504 [1943].

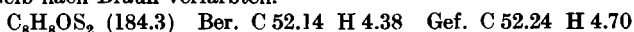
¹³⁾ L. Ramberg, Z. physik. Chem. 34, 562 [1900].

standes der getrockneten Ätherlösung lieferte bei 173–180°/1 Torr als Hauptlauf 33.5 g (83% d.Th.) eines zähflüssigen, gelblichen Öles (IV).



4'-Oxo-2.5-dimethyl-4'.5'-dihydro-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen](V): 6 g der Säure IV wurden mit 200 ccm „technischer, wasserfreier Flußsäure“¹⁴⁾ in einer Gußstahlbombe 10 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem anschließenden Abkühlen unter 15° goß man unter starkem Rühren den Bombeninhalte in etwa 2 l Eiswasser, welches etwas Natriumdithionit enthielt, und welches mit 250 ccm Chloroform unterschichtet war. Dabei wurde Kohlendioxyd auf die Oberfläche der gerührten Lösung geleitet. Die in einen Dreihalskolben übergeheberte Chloroformschicht hinterließ nach schnellem Absaugen des Chloroforms mit der Wasserstrahlpumpe einen bräunlichen Kristallbrei als Rohprodukt.

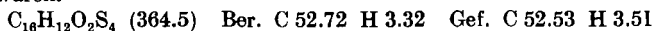
Durch Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung und Vakuumsublimation erhielt man daraus V in farblosen Kristallen vom Schmp. 115–118°, die sich an der Luft rasch über Gelb nach Braun verfärbten.



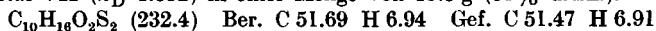
Zur Charakterisierung versetzte man etwa 0.5 g Rohprodukt, gelöst in 5 ccm Eisessig, mit etwa 0.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd und einigen Tropfen Salzsäure. Die sofort tiefbraunrote Lösung wurde kurz aufgekocht. Der orangefarbene Niederschlag lieferte nach zweimaligem Umlösen aus viel Eisessig das gelb kristallisierende 4'-Oxo-2.5-dimethyl-5'-[*p*-nitro-benzyliden]-4'.5'-dihydro-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen], welches sich beim Erhitzen ab 255° zersetzte.



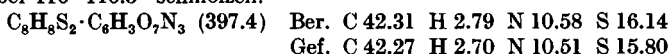
Bis-[2'.5'-dimethyl-thiopheno-3'.4':4.5-thiophen-(2)]-indigo (VI): Das Rohprodukt V eines vorstehend beschriebenen Ansatzes von 6 g Säure IV nahm man in etwa 200 ccm 2*n* NaOH auf und versetzte mit einer Lösung von 8 g Kaliumcyanid in Wasser. In genügend alkalischer Lösung bildete sich sofort ein sehr feinkristalliner, roter Niederschlag, welcher 2 g wog (37% d.Th., bez. auf Säure IV). Aus Nitrobenzol kristallisierte der Thioindigo VI in purpurfarbenen Nadelchen, welche sich, auf über 300° erhitzt, langsam zersetzten und in verd. Alkohol alkalisch mit Natriumdithionit verküppbar waren.



[β-Dimethoxy-äthyl]-[2.5-dimethyl-thienyl-(3)]-sulfid (VII): Das klare Gemisch einer Lösung von 2.5 g Natrium in 45 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 15 g 3-Mercapto-2.5-dimethyl-thiophen (III) in 15 ccm absol. Alkohol und mit 20 g Bromacetaldehyd-dimethylacetal ließ man 5 Stdn. unter Rückfluß kochen. Hierauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und das Ganze ausgeäthert. Die getrocknete Ätherlösung hinterließ nach Verjagen des Äthers 26 g gelbstichige Flüssigkeit. Daraus destillierte bei 158–160°/13 Torr das schwach gelbstichige Acetal VII (n_D^{20} 1.532) in einer Menge von 19.5 g (80% d.Th.).

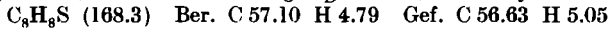


2.5-Dimethyl-[thiopheno-2'.3':3.4-thiophen] (I): 12 g Acetal VII wurden in 225 ccm „wasserfreier, technischer Flußsäure“ 5 Stdn. bei 70–80° im Wasserbad gehalten. Nach dem Abkühlen unter 15° goß man in etwa 2 l Eiswasser und extrahierte mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge von drei derartigen Parallelansätzen wurden mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Der Rückstand, welcher nach Verjagen des Äthers i. Vak. hinterblieb, lieferte, bei 113–115°/2 Torr destilliert, 17.3 g milchig-trübe Hauptfraktion. Diese versetzte man mit einer heißen, gesättigten Lösung von 25 g Pikrinsäure in absol. Alkohol. Das erhaltene Pikrat bestand aus 24 g (48% d.Th.) schwarzrot glänzender, an der Luft haltbaren Nadeln, welche, aus wenig absol. Alkohol umgelöst, bei 116–116.5° schmolzen.



¹⁴⁾ Den Farbenfabriken Bayer, Anorgan. Abt., danken wir für Lieferungen dieses Produktes.

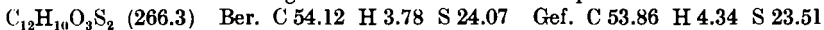
4 g des umkristallisierten Pikrates spaltete man mit 100 ccm 2 *n* Natronlauge, nahm in Ätherauf und trocknete die mit Wassergewaschene Ätherlösung über Calciumchlorid. Nach Verjagen des Äthers hinterblieben 1.5 g schwach gelbliches Thiophthen I, welches durch Vakuumdestillation im Kugelrohr in zwei farblose Fraktionen aufgeteilt wurde: 1. Frakt. etwa 0.3 g, n_D^{20} 1.6300; 2. Frakt. etwa 1.2 g, n_D^{20} 1.6298, zur Analyse.



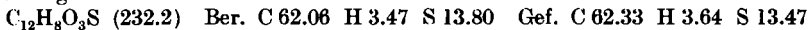
Das vollkommen farblos destillierte Thiophthen I färbte sich an der Luft bereits nach wenigen Sekunden gelblich. Unter Luft eingeschmolzene Proben waren nach mehreren Wochen dunkelgrün. Unter Stickstoff eingeschmolzene Proben behielten während derselben Zeit ihre schwach gelbliche Färbung; zuweilen trübte sich eine dieser Proben ohne ersichtlichen Grund.

Die Empfindlichkeit des Thiophthens I machte sich bei der Messung der Ultraviolettabsorption bemerkbar, wenn diese in einer offenen 1-cm-Küvette vorgenommen wurde. Eine alkohol. Lösung von I lieferte bei der ersten Messung¹⁵⁾ folgende Werte: 240 m μ , $\log J_0/J = 0.850$; 285 m μ , $\log J_0/J = 0.122$; 312 m μ , $\log J_0/J = 0.398$. Vier Stunden später lieferte dieselbe Lösung folgende Werte: 240 m μ , $\log J_0/J = 0.780$; 285 m μ , $\log J_0/J = 0.120$; 312 m μ , $\log J_0/J = 0.393$.

4.7-Dimethyl-4.7-endothio-4.5.6.7-tetrahydro-thionaphthen-dicarbon-säure-(5.6)-anhydrid (VIII): 0.8 g Thiophthen I ließ man¹⁵⁾ in 50 ccm Aceton mit 12 g Maleinsäure-anhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß kochen. Beim Einrühren der heißen Lösung in $\frac{1}{2}$ l Wasser fiel ein hellbraunes Öl, welches später erstarrte. Umkristallisieren aus Alkohol lieferte 0.6 g farblose Nadeln vom Schmp. 147–149°.



4.7-Dimethyl-thionaphthen-dicarbon-säure-(5.6)-anhydrid (IX): 0.3 g Thiophthen I wurden in 2 g Maleinsäure-anhydrid 40 Min. auf 160° erhitzt. Das abgekühlte Gemisch goß man in Wasser und ließ unter gelegentlichem Umrühren einen Tag stehen. Der bräunliche Niederschlag lieferte beim zweimaligen Umkristallisieren aus Dioxan farblose Blättchen vom Schmp. 249–250°, welche nach kurzem Erwärmen in verd. Lauge sich lösten und beim Ansäuern feinkristallin wieder ausfielen.



Ultraviolettabsorption¹⁶⁾ in Methanol: $\lambda_{\text{Max}} = 240$ m μ , $\log \epsilon = 4.47$; $\lambda_{\text{Min}} = 290$ m μ , $\epsilon = 2.18$; $\lambda_{\text{Max}} = 316$ m μ , $\log \epsilon = 2.52$.

Herr stud. Hubert Sacher hat die Darstellung eines Quantums Thiophthen I wiederholt, wofür ihm bestens gedankt sei.

¹⁵⁾ Die Durchführung dieses Versuches verdanken wir Herrn Dr. H. Distler.

¹⁶⁾ Für diese Messung des Instituts für physikal. Chemie der Universität Freiburg i. Br. mit einem Beckman-Spektrophotometer, Modell DU, danken wir Herrn Prof. Dr. R. Mecke bestens.