

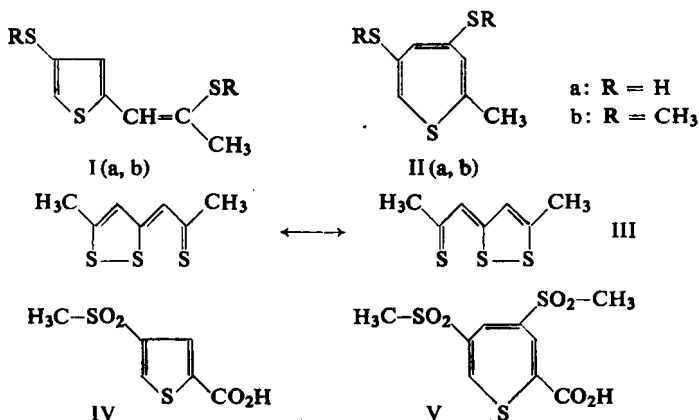
FRITZ ARNDT und WOLFGANG WALTER

Zur Thiopin-Frage

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg
(Eingegangen am 16. Dezember 1960)

Auf chemischem Wege wird gezeigt, daß der seit 1957 als Thiopinderivat II b angesehenen Verbindung in Wirklichkeit die früher angenommene Thiophenformel Ib zukommt.

Für die Dimercaptane, die durch reversible Umlagerung von Epidithio-thionen¹⁾ (z. B. III) entstehen, und ihre fast farblosen beständigen Dialkyläther, ist seit langem²⁾ die Frage erörtert worden, ob sie *Thiophenderivate* I mit olefinischer Seitenkette sind, z. B. entsprechend Formel Ib für den Dimethyläther des aus Meribicyclo-epidithio-(2.4)-heptadien-thion-(6) (III) entstehenden Dimercaptans, oder ob sie den Siebenring des *Thiipins* enthalten, gemäß Formel II. Bildungsweise und thiophenartige Eigenschaften der Äther stehen mit beiden Formeln im Einklang. Vor drei Jahren schienen Kernresonanzmessungen von A. BOTHNER-BY zu Gunsten der Thiopinformel II b zu entscheiden³⁾.



Seitdem ist aber diese Schlußfolgerung zweifelhaft geworden, worauf auch Dr. BOTHNER-BY uns privatim aufmerksam machte. Bei einer olefinischen Gruppe, die mit virtuellen Doppelbindungen eines aromatischen Ringes wie Benzol oder Thiophen in Konjugation steht, überlappt sich der Verschiebungsbereich der olefinischen Gruppe mit demjenigen der aromatischen Protonen.

Die Entscheidung wurde nunmehr auf chemischem Wege erbracht, nämlich durch langsame Oxydation des Dimethyläthers Ib bzw. IIb mit Permanganat in Aceton

¹⁾ H. G. HERTZ, G. TRAVERSO und W. WALTER, Liebigs Ann. Chem. **625**, 43 [1959].

²⁾ C. MARTIUS, Dissertat. Breslau 1932; F. ARNDT und C. MARTIUS, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser. A **13**, 63 [1948]; F. ARNDT und G. TRAVERSO, Chem. Ber. **89**, 124 [1956]; F. ARNDT, ebenda **89**, 730 [1956].

³⁾ A. BOTHNER-BY und G. TRAVERSO, Chem. Ber. **90**, 453 [1957].

bei 0°, eine Behandlung, von der bekannt ist, daß sie den Ringschwefel von Thiophenen nicht angreift. Es wurde eine gut kristallisierte Carbonsäure erhalten und analysiert. Aus Ib sollte unter Abbau der Seitenkette die 4-Methylsulfonyl-thiophen-carbonsäure-(2) (IV) entstehen, aus II b dagegen eine Bis-methylsulfonyl-thiopin-carbonsäure-(2) (V). Für beide berechnet sich praktisch der gleiche Gehalt an C, H und S, so daß die Elementaranalyse auf *beide* stimmt; aber das Äquivalentgewicht von IV ist 206, das von V 310, und mehrfache Titrationsen ergaben das Äquivalentgewicht 200–204. Der Säure kommt also Formel IV einer 4-Methylsulfonyl-thiophen-carbonsäure-(2) zu, und demnach dem Dimethyläther die von 1932 bis 1956 angenommene²⁾ Formel Ib eines 4-Methylmercapto-2-[2-methylmercapto- Δ^1 -propenyl]-thiophens. Ein physikalischer Anhalt für die Richtigkeit von Formel I ergibt sich aus dem IR-Spektrum, das bei 6.67 μ , 7.02 μ , 7.46 μ und 11.9 μ (1499, 1424, 1340 und 840/cm) Banden aufweist, die nach A. R. KATRITZKY⁴⁾ sowie S. GRONOWITZ⁵⁾ für den substituierten Thiophenring charakteristisch sind. Außerdem enthält das Spektrum bei 9.02 μ und 11.20 μ (1109 und 893/cm) Banden, die nach GRONOWITZ⁵⁾ in manchen 2.4-disubstituierten Thiophenverbindungen auftreten.

Die überraschend leichte Öffnung des Thiophenringes bei der Rückbildung von III aus Ia durch Einwirkung von heißem Pyridin²⁾ beruht zweifellos auf der großen Mesomeriestabilisierung von III, die bis 1958 noch nicht bekannt war; außerdem ist sie nicht ohne Analogie: es lagert sich z. B. das 2.5-Diamino-3.4-dicyan-thiophen bei der Einwirkung von Alkali in das 2-Mercapto-3.4-dicyan-5-amino-pyrrol um⁶⁾.

Für die Existenz eines monocyclischen Thiopinringes besteht also zur Zeit kein Anhalt. Über die Kernresonanz von I wird von H. G. HERTZ und dem einen von uns (WOLFGANG WALTER) berichtet werden.

Wir danken dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für apparative Hilfsmittel.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

4-Methylsulfonyl-thiophen-carbonsäure-(2) (IV): 100 mg *4-Methylmercapto-2-[2-methylmercapto- Δ^1 -propenyl]-thiophen* (Ib) wurden in Aceton gelöst und bei 0° in kleinen Portionen mit soviel KMnO_4 versetzt, bis die rote Farbe mehrere Stunden bestehen blieb. Hierzu war etwa 1 g KMnO_4 erforderlich. Die Oxydation dauerte 4 Wochen. Der erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen. Der Auszug wurde angesäuert. Nach längerem Aufbewahren schied sich ein grüner Niederschlag ab, der aus Essigester/Petroläther umkristallisiert wurde. Farblose Kristalle, Schmp. 194–198°. Ausb. 22 mg.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (206.2) Ber. C 34.95 H 2.93 O 31.04 S 31.10

Gef. C 34.64 H 3.06 O 31.61 S 30.61

Das Äquivalentgewicht wurde mit einem Titrator der Firma RADIOMETER unter Verwendung von $n/20$ NaOH bestimmt: Gef. 200; 204.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1959, 3500.

⁵⁾ Privatmitteil. vom 2. 8. 60.

⁶⁾ W. J. MIDDLETON, V. A. ENGELHARDT und B. S. FISHER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2823 [1958].