

ROLAND MAYER und HEINZ RUSS¹⁾Schwefel-Heterocyklen, VI²⁾

Synthese und Eigenschaften des 1.2;5.6-Dibenzo-thialens

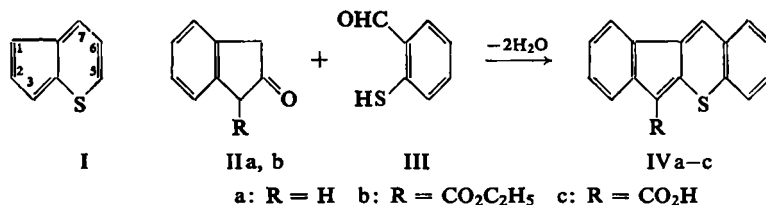
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Dresden

(Eingegangen am 10. November 1961)

Indanon-(2) und 2-Mercapto-benzaldehyd bilden bei Gegenwart von Piperidin spontan 1.2;5.6-Dibenzo-thialen (IV a), das als Pseudo-Aromat in 3-Stellung elektrophil substituierbar ist. Das 3-Carbäthoxy-Derivat IV b entsteht analog mit Indanon-carbonsäureester.

In der Thialen-Reihe sind das blauviolette Thialen (I), dessen blaue 1.3-Dichlor-Verbindung, der rote Mono-oxalylmethylester von I, und ein oranges Mononitrothialen bekannt³⁾, ferner ein vergleichbares phenylsubstituiertes tricyclisches Cyclopenta[b]thiapyran⁴⁾.

Der vorausgesagte⁵⁾ pseudo-aromatische Charakter und die weitgehende Ähnlichkeit mit den isoelektronischen Azulenen ließen sich bestätigen. Kurz erwähnt, aber bisher nicht in Substanz gefaßt und eindeutig charakterisiert, ist das Monobenzo-thialen⁶⁾. Im folgenden wird die Synthese des beständigen 1.2;5.6-Dibenzo-thialens (IV a), seines 3-Carbäthoxy-Derivates (IV b) und der freien 3-Carbonsäure (IV c) beschrieben:



2-Mercapto-benzaldehyd (III) kondensiert mit β -Indanon (II a) in der Kälte bei Gegenwart von Piperidin in 12-proz., bei Verwendung von Piperidinacetat in max. 3-proz. Ausb. direkt zum beständigen 1.2;5.6-Dibenzo-thialen (IV a).

Ein bei der Reaktion anzunehmendes Zwischenprodukt ließ sich unterhalb von 4° als fast farblos, feinkristalliner Niederschlag abfangen, der sich bei etwa 100° unter Rotfärbung zersetzte. Beim Versuch, diesen aus Äthanol umzukristallisieren, entstand sofort quantitativ IV a. Die Verwendung von Indanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (II b) statt II a war insofern interessant, als hier weniger Nebenreaktionen

¹⁾ Diplomarb. Techn. Univ. Dresden 1961.

²⁾ V. Mittel.: R. MAYER und P. FISCHER, Chem. Ber. **95**, 1307 [1962], vorstehend.

³⁾ R. MAYER, J. FRANKE, V. HORÁK, I. HANKER und R. ZAHRADNÍK, Tetrahedron Letters [London] **9**, 289 [1961].

⁴⁾ G. V. BOYD, J. chem. Soc. [London] **1959**, 55.

⁵⁾ R. MAYER, Angew. Chem. **69**, 481 [1957]. Hier Vorschlag des Namens „Thialen“.

⁶⁾ Vgl. R. MAYER und U. WEISE, Naturwissenschaften **45**, 312 [1958]. Hier Bezeichnung „Oxalen“ für das O-Analogon von I.

zu erwarten waren, und die Verseifung und Decarboxylierung die Möglichkeit boten, den Grundkörper IVa unabhängig herzustellen und die Identität zu sichern. Aus dem unter Kühlung bereiteten Gemisch von IIb, Mercapto-benzaldehyd (III) und wenig Piperidin kristallisierte nach mehrstündigem Stehenlassen in 40-proz. Ausb. das 1.2;5.6-Dibenzo-3-carbäthoxy-thialen (IVb) in rubinroten Nadeln.

Die quantitative Verseifung des Esters IVb gelang auf übliche Weise mit methanolischem Kaliumhydroxyd. Aus der wäßrig methanolischen Lösung des K-Salzes von IVc, das in Wasser relativ schwer löslich ist, ließ sich die freie dunkelrote Säure IVc ausfällen, deren Decarboxylierung zu IVa führte.

Alle nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Präparate von IVa waren in den IR-Spektren, im Löslichkeitsverhalten, in der Analyse, im Schmp. und Misch-Schmp. identisch. IVa muß als Pseudo-Aromat elektrophil substituierbar sein, wobei die aktivierte 3-Stellung angegriffen werden sollte.

Dies ließ sich auch experimentell durch eine Treibs-Reaktion⁷⁾ bestätigen: Erhitzte man IVa in Tetrachlorkohlenstoff einige Stunden mit Oxalylbromid und hydrolysierte, so erhielt man eine mit IVc identische Säure, die zu IVa decarboxylierbar war. Damit wurde gleichzeitig auch bewiesen, daß nicht die 7-Stellung, sondern vorrangig die 3-Stellung elektrophil substituierbar ist. Die im Versuchsteil aufgeführten Spektraldaten der erhaltenen Thialene sind mit denen der analogen Azulene weitgehend vergleichbar.

Das O-Analogon von IVa wurde erstmalig 1957 von G. V. BOYD⁸⁾ hergestellt und beschrieben. Unabhängig bearbeiteten W. TREIBS und W. SCHROTH⁹⁾ soeben nochmals dieses System.

Weder durch direkte Schwefelung noch durch Behandeln mit NaHS oder über das Perchlorat konnten wir das Oxalen in das Thialen IVa überführen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind auf dem Heitzschmikroskop bestimmt und korrigiert.

1.2;5.6-Dibenzo-thialen (Dibenzo-cyclopentathiapyran) (IVa)

a) Jeweils 1 g β -Indanon (IIa) löste man in 25 ccm Methanol, gab 1.3 g des aus dem Na-Salz kurz vorher gewonnenen 2-Mercapto-benzaldehyds (III) zu und versetzte die dauernd eiskühlte Lösung mit 0.3 ccm Piperidin. Aus den nach 2 Tagen ausfallenden Rohkristallisaten (etwa 0.7 g) ließen sich chromatographisch an Al_2O_3 mit Benzol als Lösungsmittel jeweils bis zu 230 mg IVa (etwa 12% d. Th., bezogen auf IIa) gewinnen. Schmp. 207.5–208.5°.

b) 5 g IIa und 5.8 g III wurden mit Piperidinacetat in 60 ccm Äthanol unter Stickstoff 18 Stdn. bei etwa 20° gehalten und dann 1 Stde. auf 70° erwärmt. Die Chromatographie ergab 0.2 g IVa (etwa 3% d. Th., bezogen auf IIa). Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol 208–209°.

c) 14 g des unten beschriebenen 1.2;5.6-Dibenzo-3-carboxy-thialens (IVc) erhitzte man bis zum Nachlassen der CO_2 -Entwicklung auf 245–250°, löste den Rückstand in Benzol und

⁷⁾ Vgl. W. TREIBS und H. ORTHMANN, Chem. Ber. **91**, 297 [1958]; **92**, 2152 [1959]; **93**, 545 [1960].

⁸⁾ Chem. and Ind. **1957**, 1244; vgl. J. chem. Soc. [London] **1958**, 1978.

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **642**, 82 [1961]. Der hier angegebene Schmp. von 187.5° wurde auch von uns erhalten. BOYD gibt in l. c.⁸⁾ 176.5–177° an.

chromatographierte einmal an Al_2O_3 . Schmp. nach Sublimation 207–208°. Ausb. nahezu quantitativ.

d) 6 g in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes *Dibenzo-thialen* (IVa) erhitzte man mit etwas mehr als der berechneten Menge *Oxalylbromid* etwa 4 Stdn., hydrolysierte wie üblich und decarboxylierte die aus Dioxan umgefällte rohe Säure IVc, wie unter c) angegeben. Ausb. 1.2 g (17% d. Th.), Schmp. 208°.

Dibenzo-thialen (IVa) bildet rotbraune, bei 208–209° schmelzende Blättchen, die sich in konz. Schwefelsäure und 70-proz. Perchlorsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz lösen. Das leicht in Benzol, mäßig in Methanol und Petroläther lösliche IVa ist aus Petroläther/Benzol umzukristallisieren und in benzolischer Lösung chromatographisch an Aluminiumoxyd zu reinigen, wobei sich IVa in der scharlachroten, schnell laufenden Zone findet.

Bei langsamem Erhitzen unter dem Heitzschmikroskop wachsen aus dem ursprünglichen Kristallgefüge charakteristische, rosarote, säbelförmige Spieße. I. Vak. läßt sich IVa glatt sublimieren. Misch-Schmp. der nach a) und b), a) und c) und a), b), c), d) erhaltenen Präparate: 207–208°.

IR-Spektren in l. c.¹⁾ UV-Spektrum (aus Methanol, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$):

292 (4.81) 332 (4.19) 350 (4.21) 366 (4.13)

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}$ (234.3) Ber. C 82.04 H 4.30 S 13.66 Gef. C 81.92 H 4.30 S a) 13.30

2-Mercapto-benzaldehyd (III): Aus 100 g *Thiosalicylsäure-N-methylanilid* durch Reduktion mit 12 g LiAlH_4 in 100 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran in etwa 50-proz. Ausb. über das Na-Salz¹⁰⁾. Der verwendete Aldehyd III muß aus dem Salz frisch hergestellt werden, braucht aber nicht vollständig entwässert zu sein.

1.2;5.6-Dibenzo-3-carbäthoxy-thialen (IVb): Jeweils 3 g *Indanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester* (IIb) und 2.4 g III löste man in 40 ccm Methanol, versetzte mit 1 ccm Piperidin und ließ über Nacht unter Stickstoff stehen. Rubinrote Nadeln vom Schmp. 174–175° (aus Äthanol). Nach Zusatz von 20 ccm Eisessig, kurzem Erwärmen auf 90° und Versetzen mit 10 ccm 25-proz. Chlorwasserstoffsäure schieden sich in der Kälte weitere Kristalle von IVb ab. Ausb. jeweils etwa 1.9 g (43% d. Th., bezogen auf IIb). IVb ist leicht löslich in Benzol und Essigester, weniger löslich in Methanol und Cyclohexan.

UV-Spektrum (aus Methanol, Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$):

243 (4.65) 309 (4.62) 365 (4.10)

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (306.4) Ber. S 10.47 Gef. S 10.72

1.2;5.6-Dibenzo-3-carboxy-thialen (IVc)

a) Nach Verseifung von IVb mit 20-proz. methanolischem Kaliumhydroxyd während 30 Min. schied sich das K-Salz als dunkelroter Kristallbrei ab. Er wurde nach Absaugen in wäbrigem Methanol mit Salzsäure zerlegt und die dunkelrote, in winzigen Prismen, Nadeln oder Büscheln (vor allem aus Dioxan) kristallisierende Säure IVc isoliert. Schmp. 255° unter CO_2 -Abspaltung. IVc ist in Benzol kaum, in Methanol wenig und in Dioxan mäßig löslich.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ (278.3) Ber. S 11.52 Gef. S 11.39

Die weitere Identifizierung erfolgte durch Decarboxylierung zu IVa.

b) Ein Rohprodukt erhält man nach Vorschrift d) (s. oben), wenn man die nach der Hydrolyse anfallende Säure nicht decarboxyliert. Die rohe Säure wird mit Methanol gewaschen, aus methanol. Kaliumhydroxyd umgelöst und aus Dioxan umkristallisiert. Schmp. 255° unter CO_2 -Abspaltung. Ausb. aus 6 g IVa: 2.8 g (40% d. Th.). Die UV- und IR-Spektren¹⁾ der nach a) und b) erhaltenen Säuren IVc sind identisch; im Misch-Schmp. zeigt sich keine Depression.

¹⁰⁾ In Anlehnung an F. WEYGAND, G. EBERHARD, H. LINDEN, F. SCHÄFER und J. EIGEN, Angew. Chem. 65, 525 [1953].