

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

97. Jahrg. Nr. 12

S. 3263 — 3636

KARL ERNST SCHULTE, ALFRED KREUTZBERGER und
GERHARD BOHN

Infrarot-Untersuchungen an 2.5-disubstituierten Thiophenen

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Münster
(Eingegangen am 27. Dezember 1963)

Zur näheren Charakterisierung neuer 2.5-disubstituierter Thiophenabkömmlinge wurden deren Infrarot-Spektren im Bereich 4000–670/cm untersucht. Dieser Substitutionstyp ist durch eine intensive Absorptionsbande bei $800 \pm 15/\text{cm}$ gekennzeichnet.

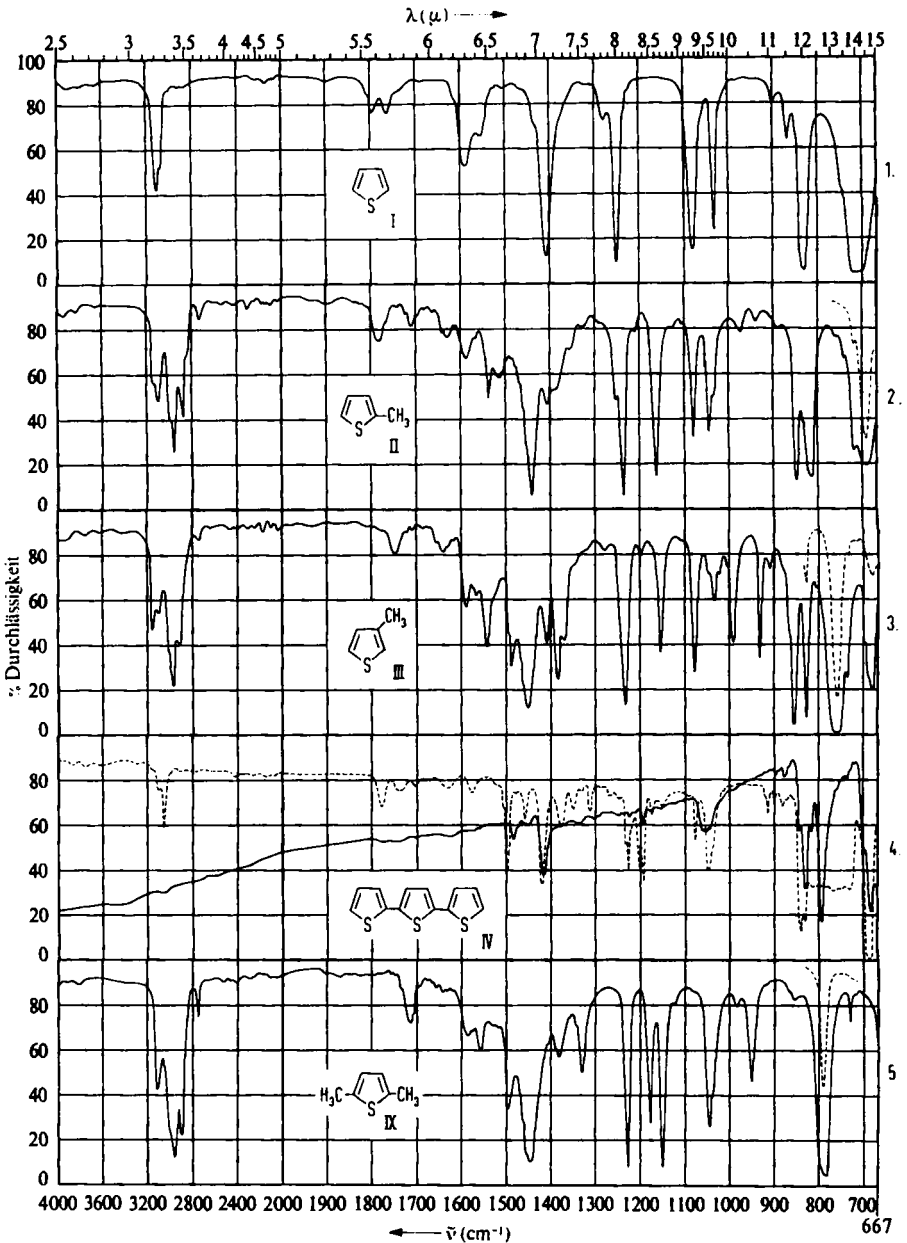
Die neue Ringschlußreaktion von Di-, Tri- und Tetrainen mit Schwefelwasserstoff hat einen sehr variationsfähigen Weg zur Darstellung 2.5-disubstituierter Thiophenderivate erschlossen¹⁾. Die 2.5-Stellungen können dabei nicht nur durch H, Alkyl- und Aryl-Gruppen, sondern auch durch heterocyclische und funktionelle Gruppen besetzt sein. Es lag daher nahe, in den IR-Spektren dieser Verbindungsklasse nach typischen Strukturmerkmalen zur Charakterisierung der 2.5-Disubstitution am Thiophenring zu suchen. Während nämlich die Auswirkungen einer Substitution in 2-Stellung in den IR-Spektren bereits näher untersucht worden sind²⁾, liegen zur 2.5-Disubstitution bisher nur kurze Hinweise³⁾ vor, vermutlich wegen der bisher bei der Synthese von eindeutig in 2.5-Stellung disubstituierten Thiophenderivaten bestehenden Schwierigkeiten.

Um die spektroskopischen Besonderheiten des 2.5-Substitutionstyps klarzulegen, sind zunächst die zu erwartenden Schwingungseigenschaften des Thiophengerüsts zu entwickeln. Der Thiophenring als benzoides Resonanzsystem läßt den carbocyclischen Aromaten ähnelnde, jedoch durch die Eingliederung der vergleichsweise schweren Masse des S-Atoms in den Ring hervorgerufene modifizierte Schwingungen erwarten. Demnach sind zwei Gruppen von Schwingungen zu erwarten, nämlich die des Ringskeletts selbst und die der ringständigen Substituenten.

1) K. E. SCHULTE, J. REISCH und L. HÖRNER, *Angew. Chem.* **72**, 920 [1960]; *Chem. Ber.* **95**, 1943 [1962]; K. E. SCHULTE, J. REISCH, W. HERRMANN und G. BOHN, *Arch. Pharmaz.* **296**, 456 [1963].

2) A. R. KATRITZKY und A. J. BOULTON, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 3500.

3) J. S. SÖRENSEN und N. A. SÖRENSEN, *Acta chem. scand.* **12**, 771 [1958]; F. BOHLMANN und P. HERBST, *Chem. Ber.* **95**, 2945 [1962].



Abbild. 1—5. IR-Spektren von 1. Thiophen (Film, 0,025 mm), 2. und 3. der Monomethyl-
 derivate von Thiophen (Film bzw. — — — kapillar) sowie 4. und 5. zweier 2,5-disubstituierter
 Thiophene (4. ——— KBr, — — — CCl₄; 5. Film bzw. — — — kapillar)

Die IR-Spektren der 2,5-disubstituierten Thiophenderivate IV und IX sind in den Abbild. 4 und 5 denen des Thiophens und seiner Monomethylderivate (Abbild. 1–3) gegenübergestellt. Die identifizierten Schwingungsgruppen sind in der Tab. zusammengestellt.

Die Schwingungen des Ringskeletts lassen sich in ebene und nichtebene Ringschwingungen aufteilen.

In Anlehnung an Untersuchungen an carbocyclischen Systemen⁴⁾ und verschiedenen Heterocyclen, wie bei Furanen⁵⁾, Pyrrolen⁶⁾, Triazinen⁷⁾ und Pyrimidinen⁸⁾, sind die im Bereich zwischen 1600 bis 1400/cm auftretenden drei bis vier Banden Ringschwingungen zuzuordnen (Tab., Spalten b, c und d). Die Lage dieser Banden geht am eindeutigsten aus den IR-Spektren des unsubstituierten Thiophens (I)⁹⁾ und seiner Monoalkylderivate 2-Methyl- (II)²⁾ und 3-Methyl-thiophen (III)¹⁰⁾ hervor (Abbild. 1–3). Klar erkennbar sind diese Banden ferner in den Spektren mehrgliedriger Thiophenverbindungen ohne Phenylkern, wie z. B. in demjenigen des α -Terthienyls (IV). Zweifellos den Ringschwingungen zuzuordnen sind auch die in diesen Spektralbereich fallenden Banden des 2,5-Dimethyl-thiophens (IX)¹¹⁾ und der erstmalig rein dargestellten¹⁾ Thiophenverbindungen V–VIII und X–XVII.



I: R = R' = H

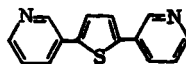
II: R = CH₃, R' = H

III: R = H, R' = CH₃

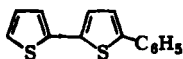


IV: X = S

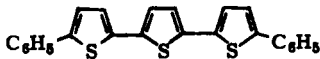
V: X = O



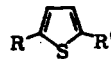
VI



VII



VIII



IX: R = R' = CH₃

X: R = R' = C₆H₅

XI: R = C₆H₅, R' = C=CH

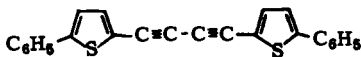
XIII: R = C₆H₅, R' = (CH₃)₂C(OH)-

XIV: R = C₆H₅, R' = CH₃CH(OH)-

XV: R = CH₃, R' = C₆H₅CH(OH)-

XVI: R = C₆H₅, R' = CH₃CH₂CO

XVII: R = C₆H₅, R' = CH₃CO



XII

4) W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON und C. L. WILSON, *J. chem. Soc. [London]* **1936**, 966, 971; K. S. PITZER und D. W. SCOTT, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 803 [1943].

5) A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 657.

6) A. KREUTZBERGER und P. A. KALTER, *J. physic. Chem.* **65**, 624 [1961].

7) J. GOUBEAU, E. L. JAHN, A. KREUTZBERGER und C. GRUNDMANN, *J. physic. Chem.* **58**, 1078 [1954].

8) A. KREUTZBERGER, *Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.]* **24**, 368 [1960].

9) W. E. HAINES, R. V. HELM, C. W. HELM, C. W. BAILEY und J. S. BALL, *J. physic. Chem.* **58**, 270 [1954].

10) F. P. HOCHGESANG in H. D. HARTOUGH, *Thiophene and its Derivatives*, S. 108, Interscience Publishers, Inc., New York 1952.

11) C. PAAL, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **18**, 2251 [1885]; G. N. JEAN und F. F. NORD, *J. org. Chemistry* **20**, 1363 [1955].

Die Intensität der Ringschwingungsbanden im Bereich 1600 bis 1400/cm hängt von der Art der Substituenten ab; da der Thiophenring selbst ein Elektronendonator ist, nimmt sie mit ansteigender Elektronenaffinität der Substituenten zu. Für dieses Verhalten bietet das IR-Spektrum des 5-Phenyl-2-acetyl-thiophens (XVII) ein typisches Beispiel. Als ein wesentliches Kriterium des Thiophenringes ist die ebenfalls durch eine Ringschwingung verursachte Bande im Bereich 1270–1230/cm zu werten (Tab., Spalte e).

Im Gegensatz zu den im Vorhergehenden beschriebenen Ringschwingungen wird die Pulsationsschwingung nur wenig oder gar nicht durch ringständige Substituenten beeinflusst. Ein Vergleich der bei anderen aromatischen, carbo- und heterocyclischen Systemen, z. B. den Pyrrolen⁶⁾ und Furanen⁵⁾, gemessenen Banden mit den für die untersuchten Thiophene gefundenen legt es nahe, den Bereich 970 bis 820/cm, in dem zwei bis drei ausgeprägte Banden auftreten, diesem Schwingungstyp zuzuordnen (Tab., Spalten h, i und k).

IR-Absorptionsbanden von Thiophen, Monomethyl- sowie 2.5-disubstituierten Thiophenen

Verbindung	Schwingungstyp											
	C—H-Valenz		Ring-schwingungen			Ebene C—H-Deformation		Pulsation			Nichtebene C—H-Deformation	
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	k	l	m
I	3070	1590	1550	1410	1255	1070	1035	900	870	830		710
II	3070	1580	1500	1440	1235	1080	1040	940	850	820		700
III	3070		1530	1430	1235	1070	1040	930	870	830		
IV	3070	1580	1500	1430	1230	1075	1050	920	845	835	800	690
V	3070	1590	1520	1435	1270	1070	1020	970	890	870	795	720
VI	3030	1570	1470	1430	1280	1090	1025	940	915		790	700
VII	3060	1600	1490	1430	1240	1070	1030	900	880	840	800	665
VIII	3030	1590	1485	1440	1235	1080	1025		900	855	795	690
IX	2950	1560	1500	1450	1230		1040	950		855	790	670
X	3060	1595	1480	1450	1270	1070	1030	940	900	845	800	685
XI	3070	1600	1495	1450	1270	1070	1030	950	910	840	805	690
XII	3050	1590	1485	1440	1250	1070	1020	950	900	840	810	685
XIII	3070	1590	1490	1450	1260	1070	1025	940	900	835	805	690
XIV	2990	1600	1495	1440	1255	1075	1025	950	900	880	805	685
XV	3070	1600	1490	1450	1230	1080	1010		915	830	800	670
XVI	3000	1590	1525	1440	1245	1090	1060	910	900	820	795	695
XVII	3070	1600	1525	1440	1270	1070	1035	930	910	840	810	685

Weiter von Interesse sind die C—H-Valenzschwingungen und die ebenen und nichtebenen C—H-Deformationsschwingungen, da sie durch ihre spektrale Lage einen sicheren Anhalt für das Vorliegen aromatischer Ringsysteme geben. Bei den hier untersuchten Thiophenderivaten finden sich die Valenzschwingungsbanden in dem für Aromaten typischen Bereich von 2950 bis 3070/cm (Tab., Spalte a). Die ebenen C—H-Deformationsschwingungen geben außerdem gewisse Anhaltspunkte für den Substitutionstyp, da ihre Lage weitgehend durch die Anzahl und die Stellung der H-Atome bestimmt wird. Jedoch ist die Intensität dieser Banden meist nur mittelgroß, so daß sie weniger als Beweis, sondern eher als Bestätigung der aus anderen

Teilen des Spektrums gezogenen Befunde zu werten sind. Bei den untersuchten Thiophenderivaten finden sich diese Schwingungen im Spektralbereich 1090 bis 1010/cm (Tab., Spalten f und g). Diese Zuordnung steht im Einklang mit der bei Benzol¹²⁾ und Pyrrolen⁶⁾.

Im Gegensatz zu den ebenen kommt den nichtebenen C–H-Deformationsschwingungen wegen ihrer großen Intensität eine erhebliche Bedeutung für Strukturermittlungen zu, denn ihre Anzahl und spektrale Lage sind charakteristisch für die Zahl und Stellung der H-Atome. Auf Grund ihrer weitgehenden Unabhängigkeit von der Natur der Substituenten stellen sie ein wertvolles Mittel zur Diagnose des Substitutionstyps dar. Während dieser Schwingungstyp bei den Pyrrolen in den Bereich zwischen 770 und 720/cm fällt⁶⁾, ähnelt er bei den Thiophenen mehr dem Absorptionsbereich der Benzolderivate¹³⁾ und ist auf 820 bis 670/cm festzulegen (Tab., Spalten l und m). In den Spektren der Thiophenderivate zeichnet sich die 2.5-Disubstitution durch eine ausgeprägte Bande bei 800 ± 15 /cm (Tab., Spalte 1) aus.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der untersuchten Thiophene ist an anderer Stelle¹⁾ beschrieben worden.

Die zu den Messungen verwandten festen Substanzen wurden durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Die IR-Spektren der Verbindungen VIII und XII wurden an KBr-Preßlingen aufgenommen, während bei allen anderen Verbindungen die Aufnahme im Bereich 4000 bis 1400/cm in CCl₄-Lösung, von 1400 bis 650/cm als KBr-Preßling erfolgte. Die Spektren der flüssigen Thiophenderivate wurden zum Teil an den unverdünnten Substanzen, zum Teil an Lösungen in CCl₄ gewonnen. Die Konzentrationen lagen bei 11.0 ± 1.0 mg in 0.2 ccm CCl₄ und 1.3 ± 0.3 mg Substanz pro 150 mg KBr. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Modell 21.

¹²⁾ R. P. RANDLE und D. H. WHIFFEN, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 9 [1956].

¹³⁾ D. H. WHIFFEN und H. W. THOMPSON, *J. chem. Soc. [London]* **1945**, 268.