

Kurt Fickentscher

## Synthese des Thianthren- und Dibenzothiophen-Gerüsts aus einem 5.6-Dichlor-benzochinon

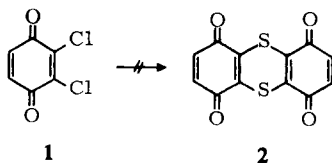
Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 12. November 1968)

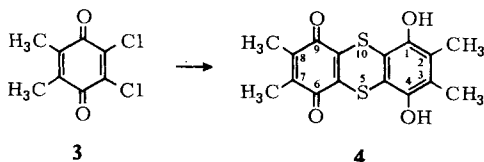
5.6-Dichlor-2.3-dimethyl-*p*-benzochinon (**3**) reagiert mit Natriumsulfid im Molverhältnis 1 : 1.5 zu einem gemischten Chinon-hydrochinon mit Thianthren-Gerüst (**4**). Mit verd. Salpetersäure erfolgt Oxydation von **4** zum Dichinon (**5**), das bei Einwirkung von Hydrogenperoxid/Eisessig in das Dibenzothiophen-Derivat **8** übergeführt wird.

*Brass* und *Köhler*<sup>1)</sup> erhielten durch Kondensation von 2 Molekülen 2.3-Dichlor-naphthochinon mit Natriumsulfid ein Dinaphtho-1.4-dithiin. *Draber*<sup>2)</sup> synthetisierte kürzlich auf dieselbe Weise 1.4-Dithiin aus Dichlormaleimid und seinen *N*-Derivaten. Dagegen sind entsprechende Reaktionen mit 2.3- bzw. 5.6-Dichlor-benzochinonen bisher nicht beschrieben.

Versuche zur Darstellung des Thianthren-Derivats **2** aus 2.3-Dichlor-*p*-benzochinon (**1**) und Natriumsulfid bzw. Schwefelwasserstoff verlaufen erfolglos.



Dagegen reagiert 5.6-Dichlor-2.3-dimethyl-*p*-benzochinon (**3**), das durch Chlorierung von 2.3-Dimethyl-*p*-benzochinon erhalten wurde, mit Natriumsulfid in schwach exothermer Reaktion.



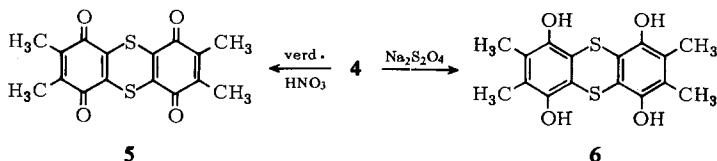
Das Reaktionsprodukt ist nicht das zu erwartende Dichinon (**5**), sondern ein blauviolett gemischtes Chinon-hydrochinon (**4**). Die Ausbeute an **4** ist bei Einsatz von 1 Mol **3** und 1.5 Mol Natriumsulfid maximal und beträgt 92%. Bei Zugabe der Sulfid-Lösung zur Suspension von **3** in Äthanol nimmt das Reaktionsgemisch eine rote und unmittelbar danach eine blauviolette Farbe an. Daraus wird geschlossen,

<sup>1)</sup> K. Brass und L. Köhler, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 594 (1921); **55**, 2543 (1922).

<sup>2)</sup> W. Draber, Chem. Ber. **100**, 1559 (1967).

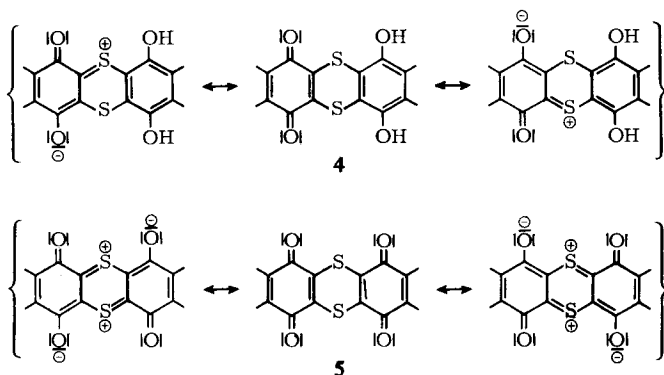
daß primär aus je 1 Mol **3** und Sulfid  $1/2$  Mol des rotviolettlichen Dichinons **5** gebildet und dieses sofort anschließend von weiteren  $1/2$  Mol Sulfid zum blauviolettlichen Chinonhydrochinon (**4**) reduziert wird.

**5** wird durch Oxydation von **4** mit verd. Salpetersäure erhalten.



Das farblose Bis-hydrochinon **6**, das durch Reduktion von **4** z. B. mit Natrium-dithionit entsteht, ist an der Luft unbeständig und wandelt sich leicht in **4** zurück. Es ließ sich nicht unverändert umkristallisieren.

Während für das freie monocyclische 1,4-Dithiin röntgenographisch eindeutig Wannenform nachgewiesen wurde<sup>3)</sup>, müssen die tricyclischen Thianthren-Derivate **4**, **5** und **6** koplunar bzw. nahezu koplunar angeordnet sein. Dafür spricht vor allem die Farbigkeit von **4** und **5**, die nur mit mesomeren Strukturen zu erklären ist:



Die längerwellige Absorption von **5** ( $\lambda_{\max}$  521 nm;  $\epsilon = 5200$ ) gegenüber **4** ( $\lambda_{\max}$  438 nm;  $\epsilon = 6000$ ) ist auf die völlig symmetrische Struktur von **5** und die damit verbundene größere Mesomeriemöglichkeit zurückzuführen.

Während 1,4-Dithiine, die negative Substituenten tragen, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus spontan 1 Schwefelatome verlieren und in die entsprechenden Thiophene übergehen<sup>4-7)</sup>, sind **4** und **5** thermisch ziemlich stabil (**4**: Zers. ab 225 bis 230°, **5**: Zers. ab 275–280°); pyrolytische Schwefel-Eliminierung erfolgt nicht.

<sup>3)</sup> P. A. Howell, R. M. Curtis und W. N. Lipscomb, Acta crystallogr. [Copenhagen] **7**, 498 (1954).

<sup>4)</sup> W. E. Parham und V. J. Traynelis, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4960 (1954); W. E. Parham, J. Nicholson und V. J. Traynelis, ebenda **78**, 850 (1956).

<sup>5)</sup> W. Kirmse und L. Horner, Angew. Chem. **69**, 721 (1957).

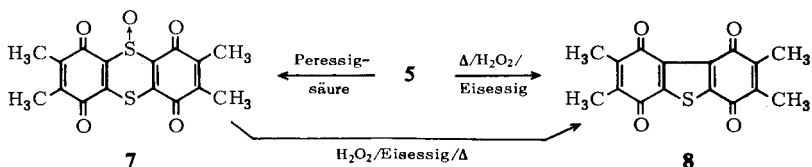
<sup>6)</sup> E. Merck AG (Erf. D. Erdmann, A. v. Schoor, H. Flemming und E. Jacoby) D.A.S 1149934 v. 18. 12. 1958, C. **1964**, 2064.

<sup>7)</sup> H. E. Simmons, R. D. Vest, D. C. Blomstrom, J. R. Roland und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4746 (1962).

Farbigkeit und Thermostabilität ähnlich der von **4** und **5** wird auch an den kürzlich von *Draber*<sup>2)</sup> beschriebenen 1,4-Dithiinen aus *N*-Derivaten des Dichlormaleinimids beobachtet und ebenfalls auf die Mesomerie der Moleküle zurückgeführt.

Die phenolischen Hydroxyle in **4** lassen sich mit Eisen(III)-chlorid nicht nachweisen; Acylierungsversuche und Versuche zur Methylierung mit Dimethylsulfat waren erfolglos. Der Nachweis dieser Hydroxylgruppen erfolgte durch NMR (Singulett bei  $\tau = 0.9$ ).

**5** bildet mit Peressigsäure in der Kälte in quantitativer Ausbeute ein orangefarbenes Monosulfoxid **7**, das sich nicht unzerstört umkristallisieren läßt. Behandelt man **5** in der Hitze mit Hydrogenperoxid/Eisessig, so wird 1 Schwefelatom unter Entstehung des gelben Dibenzothiophens (**8**) eliminiert. Da sich auch **7** unter denselben Bedingungen in **8** überführen läßt, kann geschlossen werden, daß die Bildung von **8** aus **5** ebenfalls über das Monosulfoxid **7** verläuft.



Der stufenweise hypsochrome Effekt beim Übergang von **5** ( $\lambda_{\max} = 521$  nm;  $\epsilon = 5200$ ) über **7** ( $\lambda_{\max} = 427$  nm;  $\epsilon = 6000$ ) nach **8** ( $\lambda_{\max} = 382$  nm;  $\epsilon = 9000$ ) ist ein weiterer Hinweis für das Vorhandensein mesomerer, polarer Strukturen von **4** und **5** sowie auch von **7**. Während **7** noch ein polarisierbares Schwefelatom enthält, ist dasjenige in **8** Bestandteil eines aromatischen Systems.

Die von *Draber*<sup>2)</sup> dargestellten 1,4-Dithiine besitzen die Eigenschaft, mit polycyclischen Aromaten wie Anthracen charge transfer-Komplexe zu bilden; die 1,4-Dithiine **4** und **5** mit einem Thianthren-Gerüst zeigen dieses Verhalten nicht.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Schmp.-Mikroskop ermittelt und unkorrigiert angegeben. Die UV-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer „Spectronic 505“ von Bausch & Lomb (1-cm-Küvetten), die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-5A-Gerät (KBr-Preßlinge) und das NMR-Spektrum mit einem Gerät Varian-A-604 (60 MHz) aufgenommen.

*5,6-Dichlor-2,3-dimethyl-p-benzochinon* (**3**): 20 g *3-Amino-1,2-dimethyl-benzol* (1,2,3-Xylidin) werden nach *Nölting* und *Forel*<sup>8)</sup> durch Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  in schwefelsaurer Lösung in *2,3-Dimethyl-p-benzochinon* übergeführt. Das Rohprodukt wird ohne Reinigung durch Sublimation in 50 ccm Eisessig gelöst. In die auf 40° erwärmte Lösung leitet man in mäßigem Strom so lange Chlor ein, bis die Farbe der Lösung nach Hellgelb umgeschlagen ist (ca. 20 Min.) und das Chlorierungsprodukt sich kräftig abscheidet. Man läßt erkalten und leitet erneut 5 Min. lang Chlor ein. Das Reaktionsgemisch wird in Eis gekühlt, anschließend **3** abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 9.2 g (27%). Gelbe Blättchen oder Nadeln (Äthanol), Schmp. 158°. Die Verbindung ist nach Schmp. und anderen physikalischen Eigenschaften identisch mit der auf anderem Wege dargestellten<sup>9)</sup>.

<sup>8)</sup> E. Nölting und S. Forel, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2673 (1885).

<sup>9)</sup> A. Claus und W. Berkefeld, J. prakt. Chem. **43**, 584 (1891).

*1.4-Dihydroxy-6.9-dioxo-2.3.7.8-tetramethyl-6.9-dihydro-thianthren (4)*: Zur Suspension von 1.0 g (5 mMol) **3** in 20 ccm Äthanol fügt man tropfenweise unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.8 g (7.5 mMol)  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in 10 ccm Wasser, rührt noch 20 Min. kräftig und fügt anschließend unter Rühren tropfenweise 3 ccm  $H_2O_2$  (30proz.) zu. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Rohausb. 0.75 g (92%). Blauviolette Nadeln (Pyridin/Wasser), Schmp. 225–230° (unscharf).

$C_{16}H_{14}O_4S_2$  (334.4) Ber. C 57.47 H 4.22 Gef. C 57.64 H 4.24

UV (THF):  $\lambda_{max}$  243 nm ( $\epsilon = 28000$ ), 287 (19000), 330 (17000), 438 (6000).

IR (KBr): OH 3425, C=O (Chinon) 1618, C=C 1583/cm.

NMR (Deutero-DMSO; TMS): Singulets bei  $\tau = 0.9$  (phenol. OH), 8.0 (C—CH<sub>3</sub>) und 8.1 (C—CH<sub>3</sub>) im Verhältnis 1 : 3 : 3.

*1.4.6.9-Tetraoxo-2.3.7.8-tetramethyl-1.4.6.9-tetrahydro-thianthren (5)*: Die Suspension von 0.5 g (1.5 mMol) **4** in 10 ccm Eisessig versetzt man unter Rühren tropfenweise mit 3 ccm konz. *Salpetersäure* ( $d = 1.4$ ) und rührt 5 Min. weiter. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Eis gekühlt, der dunkelrote Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rohausb. 0.40 g (80%). Dunkelrotviolette Nadelchen (Eisessig), Schmp. 275 bis 280° (Zers.).

$C_{16}H_{12}O_4S_2$  (332.4) Ber. C 57.82 H 3.64 Gef. C 58.03 H 3.77

UV (THF):  $\lambda_{max}$  265 nm ( $\epsilon = 23600$ ), 521 (5200).

IR (KBr): C=O (Chinon) 1645, C=C 1555/cm.

*1.4.6.9-Tetrahydroxy-2.3.7.8-tetramethyl-thianthren (6)*: 0.1 g (0.3 mMol) **4** werden, in 10 ccm Wasser suspendiert, mit einer Lösung von 1 g  $Na_2S_2O_4$  in 10 ccm Wasser im geschlossenen Gefäß kurz bis zur Entfärbung geschüttelt. Danach filtriert man die farblosen Nadeln möglichst rasch ab, wäscht mit ausgekochtem Wasser und trocknet i. Vak. über  $P_4O_{10}$ . Farblose Nadeln, Rohausb. 85 mg (84%). Die Verbindung verfärbt sich an der Luft blauviolett (Bildung von **4**) und läßt sich nicht unverändert umkristallisieren. Zers.-P. oberhalb 300°.

$C_{16}H_{16}O_4S_2$  (336.4) Ber. C 57.12 H 4.79 Gef. C 57.78 H 4.95

IR (KBr): OH 3378/cm.

*1.4.6.9-Tetraoxo-2.3.7.8-tetramethyl-1.4.6.9-tetrahydro-thianthren-5-oxid (7)*: 0.1 g (ca. 0.3 mMol) **5** werden mit 15 ccm *Peressigsäure* (40proz.) übergossen und 30 Min. kräftig gerührt. Man gibt danach tropfenweise noch soviel Peressigsäure zu, bis alles **5** in Lösung gegangen ist. Die gelbe Lösung wird filtriert, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Nach 1 Stde. filtriert man den orangefarbenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet bei 50°. Ausb. 0.10 g (95%). Orangefarbene Nadelchen, Schmp. 158–160° (unscharf). Die Verbindung läßt sich nicht umkristallisieren.

$C_{16}H_{12}O_5S_2$  (348.4) Ber. C 55.16 H 3.47 Gef. C 55.40 H 3.85

UV (THF):  $\lambda_{max}$  240 nm ( $\epsilon = 18000$ ), 270 (27000), 310 (Schulter), 427 (6000).

IR (KBr): C=O (Chinon) 1667 und 1645, C=C 1555, S→O 1020/cm.

*1.4.6.9-Tetraoxo-2.3.7.8-tetramethyl-1.4.6.9-tetrahydro-dibenzothiophen (8)*: 0.1 g (ca. 0.3 mMol) **5** werden in 10 ccm Eisessig heiß gelöst. Zur siedenden Lösung fügt man tropfenweise 2 ccm  $H_2O_2$  (30proz.). Nach Gelbfärbung der Reaktionslösung wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, anschließend läßt man im Eisbad erkalten. Nach 1 Stde. werden die ausgefallenen, gelben Nadeln abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 70 mg (77%). Gelbe Nadeln (Eisessig/Äthanol), Schmp. 210–213°.

$C_{16}H_{12}O_4S$  (300.3) Ber. C 63.99 H 4.03 Gef. C 63.95 H 3.97

UV (THF):  $\lambda_{max}$  268 nm ( $\epsilon = 37600$ ), 382 (9000).

IR (KBr): C=O (Chinon) 1676 und 1645, C=C 1517/cm.

[519/68]