

Aluminiumchlorid-katalysierte Skelettumlagerungen von Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan, Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophen sowie Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]thiophen

Gerd-Peter Blümer^{*)1}, Karl-Dietrich Gundermann^{*)} und Maximilian Zander^{**)3}*

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal^{*)},
Leibnizstr. 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, und
Laboratorium der Rütgerswerke AG^{**)3}, Kekuléstr. 30, D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 22. April 1976

Mit Aluminiumchlorid lagert sich in allerdings sehr geringen Ausbeuten Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan (2) in Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]furan (5) sowie 1-Hydroxybenzo[*j*]fluoranthen (7) um. Aus Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophen (3) entstehen mit Aluminiumchlorid Dinaphtho[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen (8) und Perylo[1,12-*bcd*]thiophen (9), aus Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]thiophen (6) bildet sich nur das Dinaphthothiophen 8. Die Dinaphthothiophene 3 und 6 lassen sich durch Photocyclisierung von Di-2-naphthylsulfid (10) bzw. 1-Naphthyl-2-naphthylsulfid (11) darstellen.

Aluminium Chloride-catalysed Skeleton Rearrangements of Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan, Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophene, and Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]thiophene

With aluminum chloride dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan (2) rearranges to dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]furan (5) and 1-hydroxybenzo[*j*]fluoranthene (7), although in very low yield. Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophene (3) with aluminum chloride gives dinaphtho[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophene (8) and perylo[1,12-*bcd*]thiophene (9). Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]thiophene (6) yields exclusively the dinaphthothiophene 8. The dinaphthothiophenes 3 and 6 can be obtained by photocyclisation of di-2-naphthyl sulfide (10) and 1-naphthyl 2-naphthyl sulfide (11), respectively.

In früheren Arbeiten²⁾ wurde über die aluminiumchlorid-katalysierte Skelettumlagerung von 7*H*-Dibenzo[*c,g*]carbazol (1) in 7*H*-Dibenzo[*a,g*]carbazol (4) berichtet (14% in Benzol/AlCl₃, 25% in der AlCl₃/NaCl-Schmelze).

Wir fanden jetzt, daß sich auch das zu 1 strukturanaloge Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan (2) mit AlCl₃ in siedendem Benzol oder einer kurzen AlCl₃/NaCl-Schmelze in Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]furan (5) umlagert. Allerdings ist die Ausbeute an Umlagerungsprodukt sehr gering (1% in Benzol/AlCl₃, 0,5% in der AlCl₃/NaCl-Schmelze). 5 wurde durch Vergleich seines UV-Spektrums mit dem einer authentischen Probe³⁾ identifiziert, ferner durch seine charakteristischen Phosphoreszenzeigenschaften (Spektrum, mittlere Lebensdauer) und die gaschromatographische Retentionszeit.

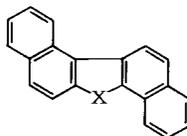
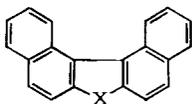
¹⁾ Teil der Dissertation G.-P. Blümer, Techn. Univ. Clausthal 1976.

²⁾ M. Zander und W. Franke, *Angew. Chem.* **76**, 922 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 755 (1964); *Chem. Ber.* **100**, 2649 (1967).

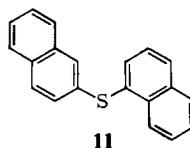
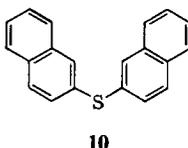
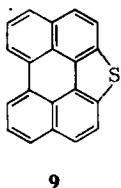
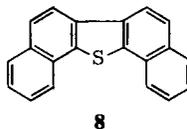
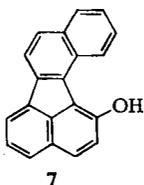
³⁾ *Union Carbide Corp.* (Erf. D. W. Peck), US-Pat. 3095426 (25. 6. 1963) [*C. A.* **59**, 12761f (1963)].

Im Gegensatz zu den Verhältnissen bei **1** wird in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze von **2** eine weitere Umlagerung beobachtet, die unter Öffnung des Furanringes zu 1-Hydroxybenzo[*j*]fluoranthen (**7**) führt. Die schon früher vermutete Bildung von **7** unter diesen Bedingungen⁴⁾ konnte jetzt durch das UV-Spektrum der in reiner Form isolierten Verbindung eindeutig bestätigt werden: Das Spektrum stimmt weitgehend mit dem des aromatischen Kohlenwasserstoffs überein (siehe exp. Teil).

- 1: X = NH
2: X = O
3: X = S



- 4: X = NH
5: X = O
6: X = S



Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophen (**3**) reagiert in Benzol/ AlCl_3 oder in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze anders als **1** und **2**: Durch Umlagerung bildet sich Dinaphtho[1,2-*b*:2',1'-*d*]thiophen (**8**) (4% in Benzol/ AlCl_3 , 11% in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze) und durch Ringschluß Perylo[1,12-*bcd*]thiophen (**9**) (9% in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze). **8** wurde in reiner Form isoliert und durch Vergleich mit einer authentischen Probe⁵⁾ identifiziert. Die Ausbeutebestimmungen erfolgten phosphorimetrisch⁶⁾. **9** konnte lediglich auf 35% angereichert werden; jedoch gelang die Identifizierung durch die charakteristische langwellige UV-Absorptionsbande⁷⁾, das Fluoreszenzspektrum⁷⁾ und das Solvatochromieverhalten gegenüber konz. Schwefelsäure⁷⁾.

Die überraschende Bildung von **8** aus **3** ließ vermuten, daß zunächst Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]thiophen (**6**) entsteht, das unter den Reaktionsbedingungen schnell zu **8** weiter umlagert.

Entsprechende Versuche mit **6** in Benzol/ AlCl_3 oder in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze bestätigten diese Vermutung: In beiden Versuchsvarianten entsteht **8** (3% in Benzol/ AlCl_3 , 13% in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze), das rein isoliert und wie oben beschrieben identifiziert wurde. Erwartungsgemäß bildet sich **9** nicht aus **6**.

⁴⁾ A. Zinke und G. Pack, *Mh. Chem.* **80**, 213 (1949).

⁵⁾ R. Wilputte und R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 874 (1956).

⁶⁾ M. Zander, *Phosphorimetry*, Academic Press, New York-London 1968.

⁷⁾ V. I. Rogovik, *Zh. Org. Khim.* **10**, 1072 (1974) [*C. A.* **81**, 63426m (1974)].

Unsere Untersuchungen zeigen, daß AlCl_3 -katalysierte Skelettlagerungen des beschriebenen Typs ein recht allgemeines Phänomen zu sein scheinen. Die Ausbeuten sind allerdings niedrig, da in allen Fällen größere Mengen polymeres Material entstehen.

Die Dinaphtho-thiophene **3** und **6** wurden in bisher nicht beschriebener Weise durch Photocyclisierung von Di-2-naphthylsulfid (**10**) (20% **3**) bzw. 1-Naphthyl-2-naphthylsulfid (**11**) (45% **6**) dargestellt und waren identisch mit auf bekannten, eindeutigen Wegen hergestellten Vergleichspräparaten⁸⁾. Der Photoringschluß von Diphenylsulfiden zu Dibenzo[*b,d*]thiophenen ist kürzlich beschrieben worden⁹⁾.

Wir danken Herrn Dr. H.-D. Sauerland, Rütgerswerke AG, Duisburg-Meiderich, für die gaschromatographischen Untersuchungen sowie Herrn K. Bullik für die phosphorimetrischen Analysen.

Experimenteller Teil

Elementaranalysen: A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, 5210 Elbach. — Lumineszenzuntersuchungen: Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter. — Alle Schmp. sind unkorrigiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen in Benzol/ AlCl_3 (Methode 1): Zu einer Lösung des Ausgangsmaterials in Benzol wird portionsweise Aluminiumchlorid gegeben und die Mischung unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Ende der Reaktion wird mit Eis/Salzsäure zersetzt, das Benzol mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand je zweimal mit verd. Salzsäure sowie Wasser ausgekocht. Anschließend wird das abgesaugte Rohprodukt mit Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und bei 10^{-3} Torr bis ca. 300°C sublimiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen in der $\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$ -Schmelze (Methode 2): Zu einer Mischung von 15 Gewichtsteilen Aluminiumchlorid und 3 Gewichtsteilen Natriumchlorid wird bei 140°C das Ausgangsmaterial gegeben und die Schmelze bei dieser Temp. 7 min gerührt. Die Zersetzung des Ansatzes und die weitere Aufarbeitung erfolgen wie vorstehend.

*Umsetzung von Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan (**2**)¹⁰⁾ nach Methode 1:* Ansatz: 0.800 g **2**, 0.800 g AlCl_3 , 20 ml Benzol. Reaktionszeit 2 h. Rohprodukt: 0.800 g, Sublimat: 0.237 g. Dinaphtho[1,2-*b*:1',2'-*d*]furan (**5**) wurde aus dem Sublimat mit präparativer Gaschromatographie [Flüssigkristall Eastman Nr. 11132 (2.5%) auf Chromosorb WAW-DMCS 100–125 mesh, 1 m, 200°C konstant] isoliert, Ausb. 1%, und durch sein UV-Spektrum (Vergleich mit authent. Probe, dargestellt nach l. c.³⁾) identifiziert, ferner durch die gaschromatographische Retentionszeit sowie Phosphoreszenzuntersuchung (Ethanol/Ethylbromid 1:1 vol/vol, 77 K) des Sublimats (Bande bei 500 nm, mittlere Phosphoreszenzlebensdauer 1.1 s).

*Umsetzung von **2**¹⁰⁾ nach Methode 2:* Ansatz: 3.00 g **2**, 45.00 g AlCl_3 , 9.00 g Natriumchlorid. Rohprodukt: 3.00 g, Sublimat: 0.11 g. Die Identifizierung von **5**, Ausb. 0.5%, erfolgte wie oben. — Zur Isolierung des 1-Hydroxybenzo[*j*]fluoranthens (**7**) wurde das Rohprodukt fünfmal mit verd. Natronlauge ausgekocht, die vereinigten alkalischen Lösungen wurden mit Salzsäure versetzt und das ausgefallene Produkt aus Ethanol/Wasser umkristallisiert (25 mg, 0.8%). Nach der anschließenden Sublimation (250°C, 10^{-3} Torr) Ausb. 14 mg gelbe Kristalle vom Schmp. 199°C (Lit.⁴⁾ 197°C). — UV (n-Heptan): λ_{max} (lg ϵ): 390 (3.96), 371 (3.84), 355 (3.54), 341 (3.96), 325 (3.76), 312

⁸⁾ K. Rabindran und B. D. Tilak, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **38**, 271 (1953).

⁹⁾ K.-P. Zeller und H. Petersen, Synthesis **1975**, 532.

¹⁰⁾ Dargestellt nach O. Eckstein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3660 (1905); R. Pummerer, E. Prell und A. Rieche, ebenda **59**, 2159 (1926). Prüfung auf Abwesenheit von **5** durch Phosphorimetrie⁶⁾ (Ethanol/Ethylbromid 1:1 vol/vol, 77 K, Nachweisgrenze 0.1%).

(4.28), 300 (4.10), 288 (3.99), 278 (3.90), 247 nm (4.54). UV (Dioxan) von Benzo[*j*]fluoranthen: 384 (4.06), 365 (3.91), 349 (3.60), 333 (4.08), 318 (4.47), 309 (4.40), 294 (4.19), 268 (3.76), 250 (4.44).

C₂₀H₁₂O (268.3) Ber. C 89.53 H 4.51 O 5.96 Gef. C 89.57 H 4.61 O 5.96

Umsetzung von Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen (3) nach Methode 2: Ansatz: 1.00 g **3**, 15.00 g AlCl₃, 3.00 g Natriumchlorid. Rohprodukt: 1.00 g, Sublimat: 0.27 g. Das Sublimat enthielt nach phosphorimetrischer Untersuchung (Ethanol/Ethylbromid 1:1, vol/vol, 77 K, Schlüsselbande: 485 nm) 42% *Dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8)*. Zu dessen Isolierung wurde das Sublimat aus wenig Benzol umkristallisiert, wobei 55 mg (5.5%) fast reines (UV-Spektrum) **8** anfielen, die durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën) mit Benzol rein erhalten wurden, Schmp. 253°C (Lit.⁵⁾ 252–253°C), IR-identisch mit einer authent. Probe⁵⁾. Die Mutterlauge der Kristallisation wurde an Aluminiumoxid mit Cyclohexan/Benzol (1:1) und anschließend mit steigenden Anteilen Benzol säulenchromatographiert. Die stark blau fluoreszierende Zone wurde eingengt und das ausgefallene Material aus Benzol/Ethanol umkristallisiert (66 mg). *Perylo[1,12-bcd]thiophen (9)*, das in der Probe auf 35% (UV-Spektrum) angereichert war, ließ sich durch seine charakteristische längstwellige Absorptionsbande⁷⁾ bei 414 nm (Chlorbenzol), sein Fluoreszenzmaximum bei 422 nm (Chlorbenzol)⁷⁾ und die Solvatochromie in konz. Schwefelsäure⁷⁾ (violett, nach olivgrün umschlagend) identifizieren.

Umsetzung von 3 nach Methode 1: Ansatz: 30 mg **3**, 60 mg AlCl₃, 1 ml Benzol. Reaktionszeit 2.5 h. Rohprodukt: 31 mg, Sublimat: 16.8 mg. Das Sublimat enthielt nach phosphorimetrischer Analyse (siehe oben) 7% **8**.

Umsetzung von Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen (6) nach Methode 2: Ansatz: 0.70 g **6**, 10.50 g AlCl₃, 2.10 g Natriumchlorid. Rohprodukt: 0.70 g, Sublimat: 0.16 g. Das Sublimat enthielt nach phosphorimetrischer Untersuchung (siehe oben) 57% **8**. Zu dessen Isolierung wurde das Sublimat an Aluminiumoxid (Typ S, standardisiert für Säulenchromatographie, Riedel-de Haën) mit Benzol/n-Hexan (1:1) chromatographiert. Die erste, hellblau fluoreszierende Zone enthielt Ausgangsmaterial. Die nächste Zone wurde eingengt und das ausgefallene **8** (65 mg, 75proz., UV-Spektrum) durch Umkristallisieren aus Benzol/Ethanol rein gewonnen, Schmp. 253°C (Lit.⁵⁾ 252–253°C), IR-identisch mit einer authent. Probe⁵⁾.

Umsetzung von 6 nach Methode 1: Ansatz: 30 mg **6**, 60 mg AlCl₃, 1 ml Benzol. Reaktionszeit 2.5 h. Rohprodukt: 31 mg, Sublimat: 21 mg. Das Sublimat enthielt nach phosphorimetrischer Analyse (siehe oben) 4% **8**.

Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]thiophen (3): Eine Lösung von 1.00 g Di-2-naphthylsulfid (**10**)¹¹⁾ und einer katalytischen Menge Iod in 1800 ml Cyclohexan wird unter N₂ und Rühren 40 h mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe (Typ Hanau TQ 150) belichtet. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und über eine kurze Säule mit Aluminiumoxid chromatographiert. Das Eluat wird aus wenig Benzol/Hexan umkristallisiert. 0.20 g (20%) farblose Plättchen, Schmp. 204°C (Lit.⁸⁾ 206°C). Das IR-Spektrum war mit dem einer authent. Probe⁸⁾ identisch.

Dinaphtho[1,2-b:1',2'-d]thiophen (6): Die Photoreaktion wird mit 1-Naphthyl-2-naphthylsulfid (**11**)¹⁰⁾ wie voranstehend durchgeführt. Das Eluat aus der Chromatographie wird aus Benzol/Benzin (60–70°C) umkristallisiert. 0.45 g (45%) farblose Plättchen, Schmp. 164–165°C (Lit.⁸⁾ 163–164°C).

¹¹⁾ F. Krafft, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 2364 (1890).