

Darstellung und Reaktionen von Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden

Franz Effenberger* und Werner Russ¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 15. März 1982

Aryl- **3** und Alkylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **5** sind aus Sulfenylhalogeniden **1** bzw. **4** und Silber-trifluormethansulfonat (**2**) in guten Ausbeuten zugänglich, wegen ihrer Zersetzlichkeit jedoch nicht in Substanz isolierbar. Aus den ¹H-NMR-Spektren der gemischten Anhydride **5a, b** in Dichlormethan bzw. Nitromethan ist auf eine Dissoziation in Alkylsulfenylium-Ionen, die als Addukte mit dem Lösungsmittel vorliegen, zu schließen. Die Anhydride **3** reagieren nicht mit Aromaten, addieren sich jedoch glatt an Diphenylacetylen zu Arylsulfenylvinyl-trifluormethansulfonaten **11**, die unter den angewandten Bedingungen sofort und in sehr guten Ausbeuten zu Benzo[*b*]thiophenen **10** cyclisieren.

Synthesis and Reactions of Sulfenic Trifluoromethanesulfonic Anhydrides

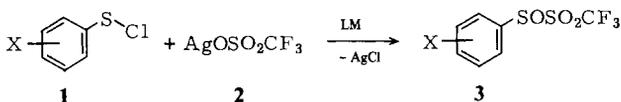
Sulfenyl halogenides **1** and **4** react with silver trifluoromethanesulfonate (**2**) to give aryl **3** and alkylsulfenic trifluoromethanesulfonic anhydrides **5**, resp., in good yields; **3** and **5** could not be isolated because of their instability. ¹H NMR spectroscopic data of **5a, b**, each in dichloromethane and nitromethane, resp., are indicative of a dissoziation to adducts of alkylsulfenylium ions and the solvent. Whereas **3** do not react with aromatic compounds, addition products with diphenylacetylene, arylsulfenylvinyl trifluoromethanesulfonates **11**, are formed smoothly, which under the reaction conditions immediately cyclize to give benzo[*b*]thiophenes **10** in excellent yields.

Für die Darstellung von Schwefelverbindungen, die in der präparativen organischen Chemie in den letzten Jahren zunehmend Bedeutung erlangten, werden häufig Derivate von Sulfensäuren eingesetzt; so z. B. bei der Sulfenylierung von Olefinen^{2,3)} bzw. Acetylenen^{2,4)} oder bei der α -Sulfenylierung von Carbonylverbindungen⁵⁾. Die Reaktivität der gebräuchlichen Sulfenylierungsagentien – meist Sulfenylchloride – ist jedoch für direkte Sulfenylierungen oftmals zu gering, so daß Sulfenylierungsagentien größerer Reaktivität wünschenswert wären.

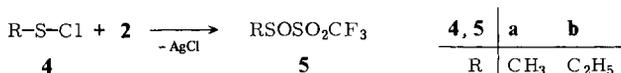
Im Rahmen unserer Arbeiten über elektrophile Agentien⁶⁾ haben wir u. a. auch Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride hergestellt, die sich als Sulfonylierungsagentien von hoher Reaktivität erwiesen⁷⁾. Wir haben jetzt die Möglichkeit der Darstellung von Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden untersucht, einmal im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit als Sulfenylierungsmittel und zum anderen hinsichtlich ihrer Dissoziationsneigung. Im Falle einer Dissoziation würden Sulfenylium-Ionen entstehen, um deren Herstellung und Nachweis man sich verschiedentlich bemüht hat^{6,8)}.

Darstellung von Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden

Zur Herstellung gemischter Sulfensäure-sulfonsäure-anhydride sind freie Sulfensäuren, deren Salze oder Anhydride wegen ihrer Unzugänglichkeit als Ausgangsverbindungen nicht geeignet; bequem zu erhalten sind dagegen Sulfenylhalogenide, die schon früher zur Darstellung gemischter Sulfensäure-perchlorsäure- bzw. Sulfensäure-trinitrobenzolsulfonsäure-anhydride⁹⁻¹¹⁾ eingesetzt worden sind. Wir haben daher Arylsulfenylchloride **1** mit Silber-trifluormethansulfonat (**2**) in verschiedenen Lösungsmitteln (Dichlormethan, Nitromethan, Acetonitril und Schwefeldioxid) bei -30 bis -35°C unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Schutzgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) umgesetzt. Hierbei erfolgt spontane Reaktion zu den Anhydriden **3** unter vollkommener Entfärbung des Reaktionsgemisches und Abscheidung von fein kristallinem Silberchlorid. Aliphatische Sulfenylhalogenide **4** reagieren mit **2** analog, wie wir am Beispiel der Umsetzungen von Methyl- und Ethylsulfenylchlorid (**4a, b**) zeigen konnten.



1, 3	a	b	c	d	e
X	4-OCH ₃	4-CH ₃	4-Cl	4-NO ₂	H



Eine Reindarstellung der gemischten Anhydride **3** und **5** in Substanz – durch Abtrennen des Silberhalogenids und Entfernen des Lösungsmittels – gelang jedoch in keinem Fall; es blieben stets dunkel gefärbte Öle oder Feststoffe zurück, die sich an der Luft unter starker Nebelbildung zersetzen und sich auch nicht durch Destillation oder Sublimation i. Hochvak. reinigen ließen. Elementaranalytische Bestimmungen der nicht gereinigten Produkte ergaben 1–4% Abweichung von den berechneten Werten, so daß die Identifizierung der Anhydride **3** und **5** spektroskopisch bzw. durch Folgereaktionen erfolgen mußte (s. nachstehend).

Versuche, die Anhydride **3** durch Umsetzung der Sulfenylchloride mit Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester¹²⁾ unter Abspaltung von Trimethylsilylhalogenid zu gewinnen, gelangen nicht; beim Arbeiten ohne Lösungsmittel trat bei -20°C keine Reaktion ein, auf Versuche bei höherer Temperatur wurde infolge der Instabilität der Verbindungen verzichtet. Weitere Versuche zur Herstellung von **3** aus Sulfensäure-trimethylsilylestern scheiterten bereits an deren Darstellung aus Natrium-trimethylsilanolat mit Sulfenylchloriden **1**. Beim Arbeiten in Diethylether bzw. Dichlormethan unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Schutzgasatmosphäre bei -20°C erhielten wir z. B. aus Natrium-trimethylsilanolat und *p*-Tolylsulfenylchlorid (**1b**) unter sofortiger Entfärbung des Reaktionsgemisches nur 4,4'-Ditolylsulfid und Natriumchlorid, nicht jedoch den *p*-Tolylsulfensäure-trimethylsilylester.

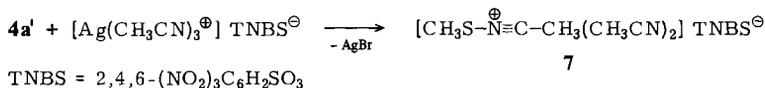
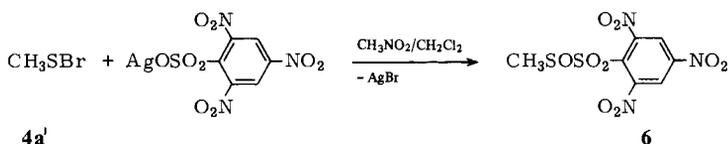
Pettit und *Helmkamp*^{11a)} haben aus Methyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylsulfenylbromid mit Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat als Acetonitril-Komplex in Nitromethan/Dichlormethan bei 5°C die

entsprechenden Sulfenylsulfonate ebenfalls nur als instabile, an der Luft spontan zersetzliche Festprodukte erhalten, deren Reinigung durch Umkristallisieren nicht gelang.

¹H-NMR-Spektroskopische Untersuchungen

Über die eindeutige spektroskopische Charakterisierung der Anhydride **3**, **5** hinaus interessierte vor allem auch ihre Dissoziationsneigung. Freie Sulfenylium-Ionen RS^{\oplus} konnten bislang noch nicht nachgewiesen werden; in Lösung gehen sie mit dem Lösungsmittel sofort eine Wechselwirkung ein⁸⁾ und in der Gasphase lagern sie sich rasch in stabilere Spezies um^{13a)}.

Helmkamp und Mitarbeiter^{11b,c)} postulieren für das aus Methylsulfenylbromid (**4a'**) und Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat (AgTNBS) in Nitromethan/Dichlormethan erhaltene instabile Reaktionsprodukt aufgrund konduktometrischer und ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchungen das nicht dissoziierte Anhydrid **6**. Bei den Umsetzungen von **4a'** mit dem AgTNBS-Acetonitril-Komplex formulieren sie dagegen die salzartige Verbindung **7**, in der das Methylsulfenylium-Ion mit einem oder mehreren Molekülen Acetonitril komplexiert und dadurch stabilisiert vorliegt, was sich auch in einer Tieffeldverschiebung der Methylsulfenylprotonen von $\delta = 3.17$ für **7** und $\delta = 2.70$ für **6** in Nitromethan als Lösungsmittel zeigt^{11c)}.



In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen der CH₃- bzw. α-CH₂-Protonen verschiedener Methyl- und Ethylsulfenyl-Verbindungen den Werten für die entsprechenden Acetyl- und Propionyl-Derivate gegenübergestellt. Bei den Acetylverbindungen CH₃CO-X, für die eine Dissoziation ausgeschlossen werden kann^{13b)}, verschiebt sich das CH₃-Signal vom Thiolester über das gemischte Methan- und das Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum Acetylchlorid um insgesamt 0.45 ppm zu tieferem Feld; dabei erscheint das Acetylsignal im Acetyltriflat trotz des erheblich stärkeren induktiven Zugs der CF₃SO₃- verglichen mit der CH₃SO₃-Funktion nur um 0.17 ppm schlechter abgeschirmt als im Methansulfonat. Die α-CH₂-Signale der entsprechenden Propionyl-derivate zeigen eine völlig analoge Abstufung.

Bei der direkten Gegenüberstellung der NMR-Daten von Sulfenyl- und Acyl-Derivaten sind einige Vorbehalte angebracht: Zum einen ist die Transmission induktiver Effekte über eine -S- -Brücke bzw. über einen Carbonyl-Kohlenstoff nicht ohne weiteres vergleichbar. Der gegenüber dem 120°-Winkel am Acylkohlenstoff deutlich kleinere R-S-X-Valenzwinkel andererseits kann, je nach der relativen Orientierung der Reste, zu einer mehr oder weniger starken Veränderung der Nachbargruppenanisotropieeffekte führen. Dennoch zeigen Methyl- wie Ethylsulfenyl-Derivat für X = SCH₃, OSO₂CH₃ und Cl praktisch die gleiche Abstufung des CH₃- und des α-CH₂-Signals wie

bei den Acylverbindungen (siehe Tab. 1). Lediglich die Sulfonyltriflate weisen eine unerwartet starke Tieffeldverschiebung von 0.85 ppm auf.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (δ [ppm]) von Alkylsulfonyl- und Acyl-Verbindungen R-S-X bzw. R-CO-X (0.5 M in Dichlormethan [Nitromethan], 30°C)

R	X	R-S-X		R-C(=O)-X ^{a)}	
		CH ₃ (s)	CH ₃ CH ₂ (q)	CH ₃ (s)	CH ₃ CH ₂ (q)
CH ₃	SCH ₃	2.42 [2.46]		2.20 ^{b)}	
CH ₃	OSO ₂ CH ₃	2.47 [2.60]		2.28	
CH ₃	Cl	2.92		2.66	
CH ₃	OSO ₂ CF ₃	3.34 [3.31]		2.45 ^{c)}	
C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅		2.73		
C ₂ H ₅	OSO ₂ CH ₃		2.89		2.57
C ₂ H ₅	Cl		3.14		3.04
C ₂ H ₅	OSO ₂ CF ₃		3.73 [3.64]		2.79

a) Lit. 13b). – b) In CCl₄^{13c)}. – c) Aufnahme bei -40°C .

Dieser Befund läßt sich plausibel mit der Annahme deuten, daß die Alkylsulfonyl-trifluormethansulfonate in CH₂Cl₂- wie in CH₃NO₂-Lösung zumindest weitgehend dissoziiert vorliegen; für die Sulfonylium-Kationen ist analog zu **7**, das eine vergleichbare Tieffeldverschiebung des CH₃-S-Signals aufweist, Komplexierung⁸⁾ durch das jeweilige Solvens anzunehmen.

Bei den nach Lit.^{11c)} durchgeführten Umsetzungen zur Darstellung von **6** erhielten wir, je nach Arbeitsweise, für die Methylprotonen der entstandenen Produkte chemische Verschiebungen zwischen $\delta = 2.70$ und 3.17 in Nitromethan, im Gegensatz zu dem für **6** angegebenen Wert von $\delta = 2.70$ ^{11c)}.

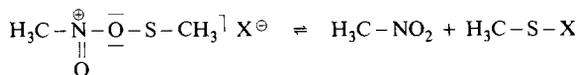
Nach unseren Ergebnissen verläuft die Herstellung von Methylsulfonylbromid aus Dimethyldisulfid und Brom unter den nach Lit.^{11c)} angegebenen Bedingungen nicht vollständig, so daß nach der Umsetzung mit AgTNBS Gemische vorliegen und die ermittelten chemischen Verschiebungen in Nitromethan als Mittelwerte anzusehen sind aus Dimethyldisulfid und den dissoziierten Addukten des erwarteten Methylsulfonyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonats **6** an Dimethyldisulfid [(CH₃S)₂S[⊕]CH₃[⊖]TNBS[⊖]] (**7a**) bzw. an Nitromethan [CH₃N[⊕]-O⁻-SCH₃[⊖]TNBS[⊖]] (**7b**)*.

Für das Kation von **7a** wird im Falle des Hexachloroantimonats eine chemische Verschiebung von $\delta = 2.77$ in Deuterioacetonitril angegeben¹⁴⁾. Die Tieffeldverschiebung bis zu 3.17 ppm läßt sich mit einer Beteiligung des Kations von **7b** erklären.

Für das aus reinem Methylsulfonylchlorid und AgTNBS in Nitromethan dargestellte Produkt erhielten wir eine chemische Verschiebung von $\delta = 3.17$.

Die etwas unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für das Trifluormethansulfonat **5a** (X = CF₃SO₃[⊖], $\delta = 3.31$) und das Trinitrobenzolsulfonat **6** (X = 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂SO₃[⊖], $\delta = 3.17$) in Nitromethan können durch das Gleichgewicht

*) Für diese Untersuchungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. E. Sohn.



gedeutet werden⁸⁾. Bedingt durch die bessere Austrittstendenz von X in **5a** ist das Gleichgewicht in diesem Fall stärker nach links verschoben als bei **6**, was die größere Tieffeldverschiebung von **5a** gegenüber **6** erklärt, da die undissoziierten Verbindungen $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{X}$ chemische Verschiebungen bei höherem Feld ergeben (Tab. 1).

Von den vorstehend beschriebenen Arylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden **3a-e** (Rohprodukte) erhielten wir auch bei Variation des Lösungsmittels (flüssiges Schwefeldioxid, Dichlormethan, Nitromethan, Dichlormethan/Chloroform (3/2) oder der Aufnahmetemperatur (-80°C bis Raumtemp.) keine charakteristischen ¹H-NMR-Spektren und anstelle der erwarteten Absorptionslinien im Aromatenbereich mit AA'XX'-Aufspaltungsmuster nur breite Linien mit schlechter Auflösung, so daß ihre Identifizierung über die nachstehenden Folgereaktionen erfolgen mußte.

Reaktionen der Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3**

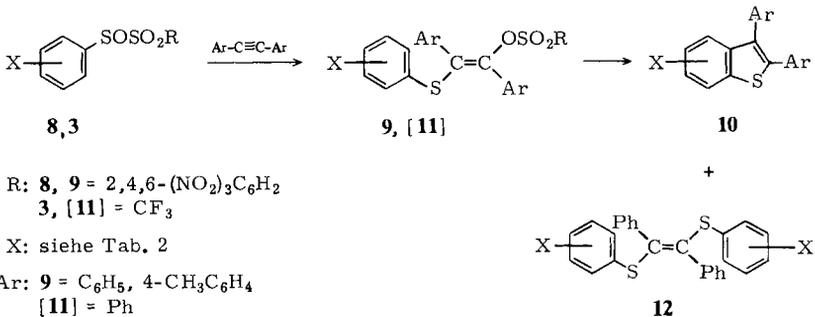
Die gemischten Anhydride **3** sollten vor allem auf ihre Eignung als elektrophile Sulfonylierungsmittel⁶⁾ untersucht werden. Die Aromatensulfonylierung mit Sulfonylhalogeniden ist bisher nur mit Silicagel¹⁵⁾ oder Eisen¹⁶⁾ als Katalysator mit befriedigenden Ausbeuten gelungen, während die Verwendung von Friedel-Crafts-Katalysatoren nur in Spezialfällen gute Ausbeuten ergibt^{6,17a-c)}. Ein Hinweis auf eine Reaktion gemischter Anhydride mit Aromaten ist die von Haas und Mitarb.¹⁸⁾ beschriebene Aromatensulfonylierung mit Trifluormethansulfonylchlorid in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure, wobei gemischte Anhydride des Typs **3** als reagierende Spezies angenommen werden.

Wir haben versucht, einige Anhydride [Ethylsulfensäure- (**5b**), Phenylsulfensäure- (**3e**) und 4-Chlorphenylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3c**)] in situ mit Aromaten unterschiedlicher Reaktivität (Benzol, Toluol, Mesitylen, Anisol, Resorcindi- und Phloroglucintrimethylether) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (s. exp. Teil) zwischen -5 und $+45^\circ\text{C}$ umzusetzen, konnten aber in keinem Fall eine Sulfonylierung der Aromaten beobachten. Offensichtlich ist das elektrophile Potential der Anhydride **3, 5** für eine Reaktion mit Aromaten zu gering, so daß eine zusätzliche Aktivierung im Sulfensäurerest – wie z. B. durch Fluoratome¹⁸⁾ – erforderlich wird. In Acetonitril als Lösungsmittel, in dem – wie bereits oben angeführt – die Anhydride **3, 5** in dissoziierter Form vorliegen dürften, erfolgte auch mit aktivierten Aromaten keine Reaktion.

Modena und Mitarb.¹⁹⁾ haben in einer Reihe von Arbeiten über in-situ-Umsetzungen der aus Arylsulfonylhalogeniden **1** und AgTNBS entstehenden Arylsulfensäure-2,4,6-trinitrobenzolsulfonsäure-anhydride **8** mit Diarylacetylenen berichtet, bei denen sie 1:1-*trans*-Addukte **9** erhielten, die mit sehr unterschiedlichen Ausbeuten zu den Benzo[*b*]thiophenen **10** reagierten^{20a)}. Gute Ausbeuten erzielten die Autoren nur aus den Addukten **9** mit Donorsubstituenten ($\text{X} = p\text{-CH}_3\text{O}$, $p\text{-CH}_3$); in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator konnten sie jedoch auch weniger aktivierte Verbindungen **9** ($\text{X} = \text{H}$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-Br}$) mit guten Ausbeuten in die Benzo[*b*]thiophene **10** überführen^{20a)}.

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten war nun ein Reaktionsvergleich der Arylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydride **3** mit den von *Modena* erhaltenen 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonsäure-anhydriden **8** von Interesse. Nachdem das 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat ebenfalls eine gute Austrittsgruppe ist²¹⁾, sollten beide Verbindungen ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen.

Wir erhielten bei den in-situ-Reaktionen der Anhydride **3** mit Diphenylacetylen in Dichlormethan selbst bei -25°C keine Additionsprodukte **11**, sondern direkt die Benzo[*b*]thiophene **10**. Die in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen wurden einmal bei maximal 18°C (Methode A) und zum anderen bei maximal 35°C (Methode B) dargestellt und in meist guten Ausbeuten isoliert, daneben entstanden z. Tl. noch unterschiedliche Mengen von 1,2-Bis(arylsulfonyl)stilbenen **12**.



Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur wurde möglich, nachdem die thermolabilen Anhydride **3** in situ mit den Diphenylacetylenen umgesetzt wurden. Dadurch wurde gerade bei den desaktivierten Verbindungen **3** (z. B. mit X = H, *p*-D, *p*-Cl und *p*-Br) eine deutliche Ausbeutesteigerung an Cyclisierungsprodukten **10** erreicht.

Um Aussagen über den Einfluß der Austrittsgruppen in den Vinylsulfonaten **9** und **11** auf den Ringschluß zu Benzo[*b*]thiophenen **10** machen zu können, haben wir das Trifluormethansulfonat **3b** und das 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat **8b** jeweils in situ mit Diphenylacetylen unter vergleichbaren Bedingungen umgesetzt. Dabei erhielten wir 6-Methyl-2,3-diphenylbenzo[*b*]thiophen (**10b**) ausgehend von **3b** in 89proz. Ausb. (s. Tab. 2) und ausgehend von **8b** in nur 18proz. Ausb. (s. exp. Teil). Dieser Vergleich dokumentiert einmal mehr die exzellente Reaktivität von Trifluormethansulfonaten und macht darüber hinaus verständlich, warum uns die Isolierung der Vinyl-trifluormethansulfonate **11** nicht gelingen konnte.

Versuche, Anhydride **3** mit Substituenten 2. Ordnung [4-Nitro- (**3d**), 4-(Phenylsulfonyl)- (**3h**) und 4-Cyanphenylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3i**)] in situ mit Diphenylacetylen umzusetzen, führten lediglich ausgehend von **3h** in schlechter Ausb. zum 2,3-Diphenyl-5-(phenylsulfonyl)benzo[*b*]thiophen (**10''h**) (Tab. 2). Auch hier zeigt der Vergleich mit der von *Modena* und Mitarbb.^{20b)} beschriebenen Cyclisierung des entsprechenden Vinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonats **9** (X = *p*-C₆H₅SO₂, Ar = Ph) zu **10''h** – die selbst unter Bortrifluorid-Katalyse mit nur 10% Ausb. erfolgt – die herausragende Reaktivität der Trifluormethansulfonate.

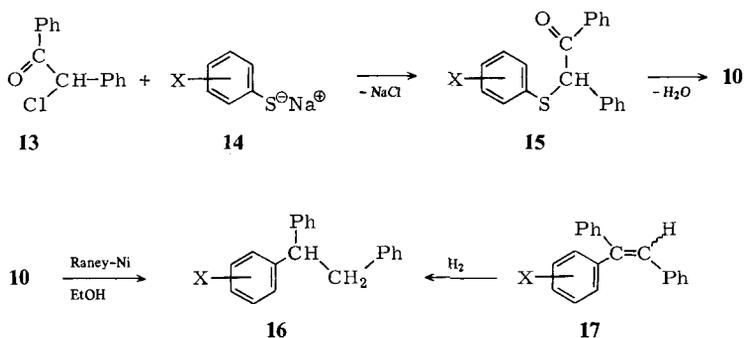
Tab. 2. 2,3-Diphenylbenzo[*b*]thiophene **10**

1	Eingesetztes Arylsulfonylchlorid X	Methode ^{a)}	-2,3-diphenylbenzo[<i>b</i>]thiophen	Ausb. %	Schmp. °C	Lit.
1a	4-CH ₃ O	A	10a 6-Methoxy-	94	137	136 – 137 ^{20a)}
1b	4-CH ₃	A	10b 6-Methyl-	89	153	154 ^{20a)}
1'b	2-CH ₃	A	10'b 4-Methyl-	38 ^{b)}	137	
1'b	2-CH ₃	B	10'b 4-Methyl-	54 ^{b)}	137	
1''b	3-CH ₃	A	10b/10'b 2,4/1,0 ^{c)}	17		
1''b	3-CH ₃	B	10b/10'b 3/1 ^{c)}	39		
1c	4-Cl	A	10c 6-Chlor-	11	174,5	175 – 176 ^{20a)}
1c	4-Cl	B	10c 6-Chlor-	89	174,5	
1'c	2-Cl	A	10'c 4-Chlor-	14 ^{b)}	160	162 – 163 ^{20a)}
1'c	2-Cl	B	10'c 4-Chlor-	34 ^{b)}	160	
1''c	3-Cl	A	10c/10'c 2/3 ^{c)}	9 ^{b)}		
1''c	3-Cl	B	10c/10'c 2/3 ^{c)}	29 ^{b)}		
1d	4-NO ₂	A oder B	keine Reaktion			
1e	H	A	10e H-	16	113 – 114	113 – 114 ^{20a)}
1e	H	B	10e H-	44	113 – 114	
1f	4-D	B	10''f 5-Deuterio-/ 10f 6-Deuterio- 1/1 ^{d)}	48	114 – 115	113 – 114 ^{20c)}
1g	4-Br	B	10g 6-Brom-	80	174	169 – 171 ^{20c)}
1h	4-C ₆ H ₅ SO ₂	A	10''h 5-Phenylsulfonyl-	2	179 – 180	178 – 179 ^{20b)}
1h	4-C ₆ H ₅ SO ₂	B	10''h 5-Phenylsulfonyl-	7	179 – 180	
1i	4-CN	A oder B	keine Reaktion			

^{a)} S. exp. Teil. – ^{b)} Außerdem Bis(arylsulfonyl)stilbene **12** (s. Tab. 4, exp. Teil). – ^{c)} Gaschromatographisch bestimmtes Isomerenverhältnis. – ^{d)} ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis.

Außer der Addition an Diphenylacetylen haben wir auch die in-situ-Reaktion der Anhydride **3b** und **3c** mit Phenyl- und Dicyclopropylacetylen, 1-Phenyl-1-propin und 2-Butin untersucht. Hierbei erhielten wir jedoch nur mit **3b** eine Addition an 1-Phenyl-1-propin mit anschließendem Ringschluß zum 2,6-Dimethyl-3-phenylbenzo[*b*]thiophen in 10proz. Ausb.

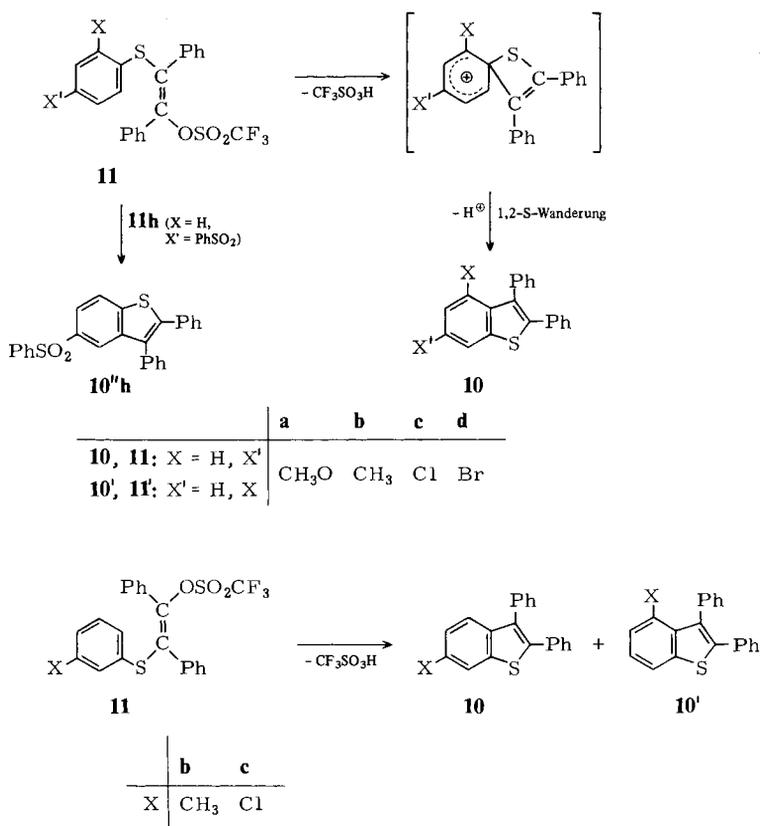
Modena und Mitarbb.^{20a)} haben die Konstitution der von ihnen dargestellten Benzo[*b*]thiophene **10** sowohl über eine unabhängige Synthese als auch über eine reduktive Entschwefelung der dargestellten Benzo[*b*]thiophene **10** zu 1,1,2-Triarylethanen gesi-



chert. Da beim Ringschluß der im Vergleich zu den Vinyl-2,4,6-trinitrobenzolsulfonaten **9** reaktionsfähigeren Vinyl-trifluormethansulfonate **11** durchaus eine andere Isomerenbildung in Betracht gezogen werden mußte, haben wir die Konstitution der von uns hergestellten Verbindungen **10** analog zu *Modena* und Mitarbb.^{20a)} sichergestellt. So erhielten wir einmal aus den α -Halogenketonen **13** mit Thiophenolaten **14** über die α -(Arylsulfonyl)benzyl-phenyl-ketone **15** definiert substituierte Benzo[*b*]thiophene **10**, zum anderen führte die reduktive Entschwefelung der durch Cyclisierung der Vinyl-trifluormethansulfonate **11** erhaltenen Benzo[*b*]thiophene **10** (Tab. 2) zu den 1,1,2-Triarylethanen **16**, die wir außerdem auf unabhängigem Wege aus 1,1,2-Triarylethylenen **17** dargestellt haben (s. Tab. 5 – 8, exp. Teil).

Bei der reduktiven Entschwefelung der halogensubstituierten Benzo[*b*]thiophene und der katalytischen Hydrierung der halogensubstituierten Ethylene erfolgte gleichzeitig auch Hydrogenolyse zum 1,1,2-Triphenylethan (**16e**) (s. Tab. 8, exp. Teil).

Nach den vorliegenden Ergebnissen entstanden bei der Cyclisierung der – nicht isomeren – Vinyl-trifluormethansulfonate **11** stets die gleichen Benzo[*b*]thiophene **10**, die auch *Modena* und Mitarbb.^{20a)} erhalten hatten. Demnach muß bei allen Ringschlußreaktionen mit solchen Verbindungen **11**, die Substituenten 1. Ordnung in 4- oder



2-Stellung besitzen, eine Umlagerung zu den 6- bzw. 4-substituierten Benzo[*b*]-thiophenen **10** bzw. **10'** erfolgen. Diese Isomerisierung läßt sich – wie auch von *Modena* und Mitarbb.^{20a-c)} vorgeschlagen – über einen primären *ipso*-Angriff an der *S*-substituierten Ringposition und anschließende 1,2-*S*-Wanderung gut verstehen.

Bei den Verbindungen **11** mit einem Substituenten 1. Ordnung in 3-Stellung ist der *ipso*-Angriff erwartungsgemäß benachteiligt, und es entstehen über die normale elektrophile Substitution die Gemische von 6- und 4-substituierten Benzo[*b*]thiophenen **10** und **10'**.

Auch ausgehend vom 4-Phenylsulfonyl-substituierten Vinyl-trifluormethansulfonat **11h** – der einzigen Verbindung mit einem Substituenten 2. Ordnung, die einen Ring-schluß einging – wurde erwartungsgemäß keine Isomerisierung, sondern das über eine normale elektrophile Alkylierung durch das Vinylkation zu erwartende 2,3-Diphenyl-5-(phenylsulfonyl)benzo[*b*]thiophen (**10''h**) erhalten:

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap GI und CE mit Flammenionisationsdetektor (FID) 5700 sowie 5710 A der Fa. Hewlett-Packard mit FID. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60 und EM 360 der Fa. Varian sowie HX 90 der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät HX 90 der Fa. Bruker. – Alle Umsetzungen erfolgten unter weitgehendem Licht- und peinlichem Feuchtigkeitsausschluß in Dichlormethan, Nitromethan oder Acetonitril in einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon).

Versuche zur Herstellung von Sulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydriden 3, 5

a) *Aus Sulfenylhalogeniden 1 bzw. 4 und Silber-trifluormethansulfonat (2)*: In der Reaktionsapparatur wird aus 3.2 g des Silber-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplexes (CF₃SO₃Ag)₂ · C₆H₆²²⁾ unter schonendem Erwärmen das Benzol ausgetrieben, wonach 10.8 mmol CF₃SO₃Ag (**2**) vorliegen. Nach Abkühlen auf ca. –30°C gibt man ca. 80–100 ml Lösungsmittel zu und anschließend innerhalb von 30 min 10.0 mmol **1** bzw. **4** (s. unten). Hierbei scheidet sich sofort fein kristallines Silberhalogenid ab und die rote Farbe von **1** bzw. **4** verschwindet. Nach 1 h Rühren bei –30°C läßt man auf –15°C erwärmen, saugt das Silberhalogenid über eine G3-Fritte ab und entfernt das Lösungsmittel bei möglichst niedriger Temperatur i. Vak. Das zurückbleibende Anhydrid **3** bzw. **5** – meist ein dunkel gefärbtes hochviskoses Öl – zersetzt sich an der Luft unter Bildung weißer Nebel und läßt sich nicht durch Destillation reinigen.

Eingesetzt wurden folgende, nach Lit.²³⁾ dargestellte Sulfenylhalogenide:

1.746 g 4-Methoxyphenylsulfenylchlorid (**1a**), die Menge wurde iodometrisch titriert, da bei der Destillation Zersetzung erfolgte. 1.587 g *p*-Tolylsulfenylchlorid (**1b**), Sdp. 98.5–100°C/6.5 Torr, Lit.^{17c)} 77.5–78.5°C/2.5 Torr. 1.791 g 4-Chlorphenylsulfenylchlorid (**1c**), Sdp. 104°C/9 Torr, Lit.²⁴⁾ 94°C/6 Torr. 1.896 g 4-Nitrophenylsulfenylchlorid (**1d**), Schmp. 52.5°C, Lit.²⁵⁾ 52°C. 1.446 g Phenylsulfenylchlorid (**1e**), Sdp. 75.5°C/9 Torr, Lit.²³⁾ 73–75°C/9 Torr. 0.825 g Methylsulfenylchlorid (**4a**), die Menge wurde iodometrisch titriert, Lit.²⁶⁾ Sdp. 27–28°C/53–60 Torr. 0.966 g Ethylsulfenylchlorid (**4b**), Sdp. 26°C/40 Torr, Lit.²⁶⁾ 39°C/58 Torr.

b) *Aus Ethylsulfenylchlorid*²⁶⁾ (**4b**) und *Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester*¹²⁾: In einem ausgeheizten Reaktionskolben werden 22.2 g (100.0 mmol) Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylester auf –20°C gekühlt und mit 9.65 g (100.0 mmol) **4b** innerhalb von 30 min ver-

setzt. Anschließend läßt man während 2 h auf Raumtemp. erwärmen. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung zeigt lediglich die unveränderten Ausgangsprodukte.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen (zu Tab. 1): Hierzu wurden aus den erhaltenen Reaktionslösungen mit Dichlormethan oder Nitromethan vor Entfernen des Lösungsmittels Proben unter Argon entnommen, von den literaturbekannten Verbindungen Lösungen in Dichlormethan oder Nitromethan hergestellt. Die Methyl- und Ethylsulfensäure-methansulfonsäure-anhydride sowie Methylsulfensäure-2,4,6-trinitrobenzolsulfonsäure-anhydrid wurden analog den Trifluormethansulfonsäureanhydriden (s. oben) dargestellt. Eingesetzt wurden 0.825 g (10.0 mmol) Methylsulfenylchlorid bzw. 0.966 g (10.0 mmol) Ethylsulfenylchlorid und jeweils 2.19 g (10.8 mmol) Silber-methansulfonat^{13b)} in 10 ml Dichlormethan oder Nitromethan sowie 0.825 g (10.0 mmol) Methylsulfenylchlorid und 4.32 g (10.8 mmol) Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat^{11a)} in 10 ml Nitromethan.

Versuche zur Darstellung von p-Tolylsulfensäure-trimethylsilylester: a) In einem i. Vak. ausgeheizten Reaktionskolben läßt man zu 6.95 g (62.0 mmol) Natrium-trimethylsilanolat in 100 ml Dichlormethan unter Stickstoff 9.85 g (63.7 mmol) *p*-Tolylsulfenylchlorid (**1b**) in 75 ml Dichlormethan zutropfen, saugt anschließend über eine G3-Fritte vom Natriumchlorid (1.26 g) ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Im Rückstand wurde 4,4'-Ditolylsulfid $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert ($\delta = 2.29$ (s, 3H, CH_3), 7.26 (m, Aromaten-H) und 0.05 (s, 9H, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$).

b) Bei -30°C läßt man zu 10.64 g (67.1 mmol) **1b** die Lösung von 5.64 g (50.3 mmol) Natrium-trimethylsilanolat in 200 ml Diethylether zutropfen, filtriert vom Natriumchlorid (3.5 g) ab und destilliert. Ausb. 4.5 g (55%) 4,4'-Ditolylsulfid, Sdp. $140^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr, Lit.²⁷⁾ $214 - 215^\circ\text{C}/20$ Torr, Schmp. $46 - 47^\circ\text{C}$ (Ethanol), Lit.²⁷⁾ $47 - 48^\circ\text{C}$.

Versuche zur elektrophilen Aromatensulfenylierung (zu Tab. 3)

Methode A: Unter Rühren tropft man zunächst zur Suspension von 2.83 g (11.0 mmol) Silber-trifluormethansulfonat (**2**) in 25 ml Lösungsmittel bei -5°C bis 0°C die Lösung von 10.0 mmol Sulfenylhalogenid **1** bzw. **4** in 25 ml des gleichen Lösungsmittels und nach 1 h Rühren 30.0 mmol Aromat zu, rührt dann 2 h bei -5°C und anschließend 24 h bei Raumtemp.

Methode B: Man gibt zur Suspension von 2.83 g (11.0 mmol) **2** in 25 ml Lösungsmittel und 30.0 mmol Aromat bei -5°C die Lösung von 10.0 mmol **1** bzw. **4** in 25 ml des gleichen Lösungsmittels tropfenweise zu, rührt 2 h bei -5°C und anschließend 14 h bei Raumtemp.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren des Feststoffes und Nachwaschen mit 50 ml Chloroform wird 30 min heftig mit 50 ml 5proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonatlösung gerührt und die organische Phase nach Trocknen über Magnesiumsulfat gaschromatographisch untersucht.

Tab. 3. Versuche zur elektrophilen Aromatensulfenylierung mit Ethyl- (**5b**), Phenyl- (**3e**) und 4-Chlorphenylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (**3c**)

Methode	Sulfenylhalogenid (g)	Lösungsmittel	Aromat (g)
A	4b (0.96)	Nitromethan	Benzol (2.35)
B	4b (0.96)	Acetonitril	Anisol (3.24)
B	4b (0.96)	Dichlormethan	Phloroglucintrimethylether (5.04)
A	1e (1.45)	Nitromethan	Toluol (2.76) + Mesitylen (3.60)
B	1e (1.45)	1,2-Dichlorethan	Phloroglucintrimethylether (5.04)
B ^{a)}	1c (1.79)	Acetonitril	Resorcindimethylether (4.14)

a) 24 h bei 45°C .

In keinem Fall konnten die entsprechenden sulfenylierten Aromaten gaschromatographisch nachgewiesen werden, die eingesetzten Aromaten wurden nach destillativer bzw. chromatographischer Reinigung des Rückstandes nahezu quantitativ zurückgewonnen.

Umsetzungen von Arylsulfonylchloriden 1 und Silber-trifluormethansulfonat (2) mit Diphenylacetylen zu 2,3-Diphenylbenzo[b]thiophenen 10 (zu Tab. 2 und 4)

Allgemeines: In einem 250-ml-Reaktionskolben wird aus 3.45 g aus Benzol umkristallisiertem Silber-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex²²⁾ (s. oben) unter schonendem Erwärmen das Benzol ausgetrieben, wonach 3.0 g (11.7 mmol) **2** vorliegen. Nach Abkühlen gibt man das destillierte Diphenylacetylen in 150 ml absol. Dichlormethan zu und rührt 30 min bei Raumtemp. Nach Abkühlen auf -35°C läßt man **1** innerhalb von 3 h unter Rühren zutropfen, rührt 1 h bei -35°C nach, dann 3–5 h bei -20 bis -15°C und anschließend noch ca. 65 h bei 18°C (*Methode A*). Nach Abfiltrieren des Silberchlorids über eine G-3-Fritte wird das Filtrat mit 150 ml 5proz. wäflr. Natriumhydrogencarbonatlösung kräftig gerührt und die wäflr. Phase dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer eingeengt, der klebrige Rückstand wird mehrmals mit Petroläther ($45-70^{\circ}\text{C}$) ausgekocht, die erhaltene Lösung über eine 25 cm lange Kieselsäule (Kieselgel 32–80 μm) filtriert, das Eluat eingeengt, der gelbe Rückstand mittels Mitteldruckchromatographie²⁸⁾ aufgetrennt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

Bei Umsetzungen bei erhöhter Temperatur (*Methode B*) wurde nach 2 h Nachrühren bei -20°C das Reaktionsgemisch 3 h bei 35°C gerührt und anschließend wie vorstehend aufgearbeitet.

5-Deuterio-2,3-diphenylbenzo[b]thiophen (10'f): 1.10 g (3.0 mmol) 5-Brom-2,3-diphenylbenzo[b]thiophen (**10'g**) (s. Tab. 6) werden mit 125.0 mg (5.14 mmol) Magnesium in 100 ml Ether unter Stickstoff 24 h unter Rückfluß erhitzt und mit 5 ml D_2O hydrolysiert. Nach Umkristallisieren des Rohproduktes aus Methanol Ausb. 0.86 g (100%) **10'f**, Schmp. 115°C , Lit.^{20c)} $113-114^{\circ}\text{C}$.

6-Deuterio-2,3-diphenylbenzo[b]thiophen (10f): Aus 913.0 mg (2.5 mmol) 6-Brom-2,3-diphenylbenzo[b]thiophen (**10g**) (s. Tab. 4), 125.0 mg (5.14 mmol) Magnesium in 100 ml Ether und 5 ml D_2O wie vorstehend. Ausb. 0.65 g (91%) **10f**, Schmp. $114-115^{\circ}\text{C}$, Lit.^{20c)} $113-114^{\circ}\text{C}$.

2,6-Dimethyl-3-phenylbenzo[b]thiophen: Wie oben beschrieben aus 3.0 g (11.7 mmol) **2**, 1.59 g (10.3 mmol) **1b** und 1.2 g (10.3 mmol) 1-Phenyl-1-propin in Dichlormethan nach *Methode A* und 75 h bei Raumtemp. Ausb. 0.24 g (10%) farblose Flüssigkeit nach Reinigung durch Mitteldruckchromatographie. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 2.47$ („s“, 6H, 2,6- CH_3) und 7.00–7.73 (m, 8H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{S}$ (238.3) Ber. C 80.63 H 5.92 S 13.45 Gef. C 80.58 H 5.86 S 13.25

Vergleichende Umsetzungen von p-Tolylsulfensäure-trifluormethansulfonsäure-anhydrid (3b) und p-Tolylsulfensäure-2,4,6-trinitrobenzolsulfonsäure-anhydrid (8b) mit Diphenylacetylen in Dichlormethan

a) Wie oben beschrieben aus 4.0 g (10.0 mmol) Silber-2,4,6-trinitrobenzolsulfonat^{11a)}, 1.59 g (10.3 mmol) **1b** und 1.85 g (10.4 mmol) Diphenylacetylen in 150 ml Dichlormethan nach *Methode A* nach 65 h bei 18°C und Aufarbeiten. Ausb. 0.55 g (18%) 6-Methyl-2,3-diphenylbenzo[b]thiophen (**10b**), Schmp. 152°C (EtOH), Lit.^{20a)} 154°C .

b) Wie vorstehend, jedoch in BF_3 -gesättigtem Dichlormethan, Ausb. 2.78 g (93%) **10b**, Schmp. 153°C (EtOH).

Unabhängige Synthese von Benzo[b]thiophenen 10

a) *Herstellung der α -(Arylsulfonyl)benzyl-phenyl-ketone 15 nach Lit.^{20a)}:* Das aus äquimolaren Mengen Natriummethylat und Thiophenol in Methanol (insgesamt 150 ml Lösung) dargestellte

Tab. 4. 2,3-Diphenylbenzo[b]thiophene **10** aus Arylsulfonylchloriden **1**, 3,0 g (11.7 mmol) Silbertrifluormethansulfonat (**2**) und Diphenylacetylen (Ausb. in % und Schmp. s. Tab. 2)

1	g (mmol)	Diphenyl- acetylen g (mmol)	Methode	2,3-Diphenyl- benzo[b]thiophen	Ausb. g
1a	1.75 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10a	2.96
1b	1.55 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10b ^{a)}	2.68
1'b	1.55 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10'b	1.15 ^{b)}
1''b	1.55 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10'b	1.63 ^{c)}
1''b	1.55 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10b/10'b 2.4/1.0 ^{d)}	0.50
1''b	1.55 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10b/10'b 3/1 ^{d)}	1.17
1c	1.79 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10c	0.35
1c	1.79 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10c	2.86
1'c	1.79 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10'c	0.45 ^{e)}
1'c	1.79 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10'c	1.10 ^{f)}
1''c	1.79 (10.0)	1.78 (10.4)	A	10c/10'c 2/3 ^{d)}	0.28 ^{g)}
1''c	1.79 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10c/10'c 2/3 ^{d)}	0.92 ^{h)}
1d	1.89 (10.0)	1.78 (10.0)	A	keine Umsetzung	
1d	1.89 (10.0)	1.85 (10.4)	B ⁱ⁾	keine Umsetzung	
1e	1.45 (10.0)	1.78 (10.0)	A	10e	0.45
1e	1.45 (10.0)	1.85 (10.4)	B	10e	1.26
1f	2.85 (19.6) ^{j)}	3.50 (19.64)	B	10''f/10f 1/1 ^{k)}	2.48
1g	7.45 (33.3) ^{l)}	6.24 (35.0)	B	10g	9.69
1h	2.86 (10.0)	2.0 (11.2)	A	10''h	0.085
1h	1.43 (5.0) ^{m)}	1.0 (5.6)	B	10''h	0.154
1i	1.70 (10.0)	1.78 (10.0)	A	keine Umsetzung	
1i	1.70 (10.0)	1.85 (10.4)	B ⁱ⁾	keine Umsetzung	

a) ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.50 (s, 3H, CH₃), 7.00–7.70 (m, 13H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 122.97 (C-4), 126.12 (C-5), 134.47 (C-6), 121.88 (C-7).

C₂₁H₁₆S (300.4) Ber. C 83.96 H 5.37 S 10.67 Gef. C 83.78 H 5.32 S 10.70

b,c) Außerdem 1,2-Bis(*o*-tolylsulfonyl)stilben (**12a**), Ausb. b) 0.54 g (25%), c) 0.3–0.65 g (14–31%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 2.23 (s, 6H, CH₃), 6.87–7.57 (m, 18H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 424 (100%, M⁺).

C₂₈H₂₄S₂ (424.6) Ber. C 79.20 H 5.70 S 15.10 Gef. C 79.38 H 5.84 S 15.49

d) Gaschromatographisch bestimmt. – e,f) Außerdem 1,2-Bis(2-chlorphenylsulfonyl)stilben (**12b**), Ausb. e) 0.65 g (28%), f) 0.76 g (33%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.27–7.67 (m, Aromaten-H). – MS (20 eV): *m/e* = 464 (100%, M⁺), (70 eV): *m/e* = 464 (76.8%, M⁺).

C₂₆H₁₈Cl₂S₂ (465.5) Ber. C 67.09 H 3.90 Cl 15.23 S 13.78

Gef. C 66.98 H 3.80 Cl 15.40 S 14.17

g,h) Außerdem 1,2-Bis(3-chlorphenylsulfonyl)stilben (**12c**), Ausb. g) 0.41 g (18%), h) 0.32–0.43 g (14–18%). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 7.17–7.67 (m, Aromaten-H). – MS (20 eV): *m/e* = 464 (100%, M⁺), (70 eV): *m/e* = 464 (80.49%, M⁺).

C₂₆H₁₈Cl₂S₂ (465.5) Ber. C 67.09 H 3.90 Cl 15.23 S 13.78

Gef. C 67.34 H 3.93 Cl 15.34 S 13.86

i) In 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 5 h bei 80°C. – j) 7.71 g (30.0 mmol) **2**. – k) ¹³C-NMR-spektroskopisch bestimmtes Isomerenverhältnis. – l) 10.25 g (40.0 mmol) **2**. – m) 1.50 g (5.8 mmol) **2**.

Thiophenolat **14** wird nach Entfernen des Lösungsmittels 5 h bei 80°C i. Hochvak getrocknet, in 150 ml absol. Toluol unter Stickstoff suspendiert und unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise mit der äquimolaren Menge α-Halogenketon **13** versetzt. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß und zweimaligem Waschen mit Wasser wird das Toluol abdestilliert, der Rückstand schnell destilliert und anschließend aus Ethanol umkristallisiert.

Tab. 5. α -(Arylsulfonyl)benzyl-phenyl-ketone **15** aus α -Chlorbenzyl-phenyl-keton (**13**) und Natrium-thiophenolaten **14**

13	Natrium g (mmol)	Thiophenol g (mmol)	15	-benzyl- phenyl-keton	Ausb. g %	Sdp. °C/ Torr (Schmp. °C)	Summen- formel (Molmasse)	C	H	S
11.53 (50.0)	1.15 (50.0)	4-CH ₃ O (50.0)	a	α -(4-Methoxyphenyl- sulfonyl)-	7.8 47	77	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ S (334.4)	Ber. 75.42 Gef. 75.36	5.42 5.48	9.57 9.76
13.53 (58.6)	1.38 (60.0)	4-CH ₃ (61.8)	b	α -(<i>p</i> -Tolylsulfonyl)-	10.2 54	186–190/ 1.5 · 10 ⁻²	C ₂₁ H ₁₈ OS (318.4)	Ber. 79.21 Gef. 79.37	5.70 5.64	10.07 10.32
11.53 (50.0)	1.15 (50.0)	4-Cl (50.0)	c	α -(4-Chlorphenyl- sulfonyl)-	13.8 82	(111)	C ₂₀ H ₁₅ ClOS (338.9)	Ber. 70.89 Gef. 70.71	4.46 4.55	9.46 9.48
23.0 (100)	2.3 (100)	4-Br (100.0)	g	α -(4-Bromphenyl- sulfonyl)-	36.5 95	(113–114)	C ₂₀ H ₁₅ BrOS (383.3)	Ber. 62.67 Gef. 62.18	3.94 4.09	8.37 8.52
13.85 (60.0)	2.35 ^{a)} (60.0)	4-C ₆ H ₅ SO ₂ (60.0)	h	α -[4-(Phenylsulfonyl)- phenylsulfonyl]-	12.5 47	(164)	C ₂₆ H ₂₀ O ₃ S ₂ (444.5)	Ber. 70.24 Gef. 70.09	4.53 4.56	14.42 14.33

*Phenyl-1-(*p*-tolylsulfonyl)ethyl-keton*: Wie vorstehend aus 12.78 g (60.0 mmol) α -Brompropionphenon, 1.38 g (60.0 mmol) Natrium und 7.68 g (61.8 mmol) 4-Thiokresol, Ausb. 13.34 g (87%), Schmp. 51 °C (EtOH).

C₁₆H₁₆OS (256.4) Ber. C 74.96 H 6.29 S 12.51 Gef. C 74.84 H 6.21 S 12.43

a) Kalium.

Tab. 6. Benzo[*b*]thiophene **10** durch Cyclisierung der α -(Arylsulfonyl)benzyl-phenyl-ketone **15** in Gegenwart von P_2O_5/H_3PO_4

15	X	g	10	-2,3-diphenyl- benzo[<i>b</i>]thiophen	Ausb. g	%	Schmp. °C (Lit.)	Summen- formel (Molmasse)	Analyse C H S
15a	4-CH ₃ O	5.02	10''a	5-Methoxy-	1.05	22	128	C ₂₁ H ₁₆ OS (316.4)	Ber. 79.71 5.10 10.13 Gef. 79.46 5.07 9.85
15b	4-CH ₃	4.74	10''b	5-Methyl-	3.79	84	175	C ₂₁ H ₁₆ S (300.4)	Ber. 83.96 5.37 10.68 Gef. 83.86 5.30 10.72
15''b ^{31b,c)}	3-CH ₃	4.74	10b/10''b	6-/4-Methyl- 3/1a)	3.29	73			
15c	4-Cl	5.08	10''c	5-Chlor-	1.47	30	162	C ₂₀ H ₁₃ ClS (320.8)	Ber. 74.87 4.08 9.99 Gef. 74.83 4.06 9.93
15''c ^{20a)}	3-Cl	5.08	10c/10''c	6-/4-Chlor- 4/5a)	2.21	46			
15e ^{31a)}	H	4.57	10e	H-	1.26	29	114 (113–114) ^{20a)}		
15g	4-Br	5.57	10''g	5-Brom-	2.31	42	176–177 (175–176) ^{20c)}		
15h	4-C ₆ H ₅ SO ₂	6.66	10''h	5-(Phenylsulfonyl)-	1.14	18	178–179 (178–179) ^{20b)}		

*2,5-Dimethyl-3-phenylbenzo[*b*]thiophen*: Wie vorstehend, jedoch aus 3.84 g Phenyl-1-(*p*-tolylsulfonyl)ethyl-keton (s. Tab. 5), Ausb. 2.64 g (74%), Schmp. 88–89 °C (EtOH).

C₁₆H₁₄S (238.2) Ber. C 80.63 H 5.92 S 13.45 Gef. C 80.41 H 5.909 S 13.63

a) Gaschromatographisch bestimmtes Isomenverhältnis.

Tab. 7. 1,1,2-Triarylethene 17

Benzylchlorid g (mmol)	Magnesium g (mmol)	-phenyl-keton g (mmol)	17	-1,2-diphenyl- ethen	Ausb. g %	Sdp. °C/ Torr.	Summen- formel (Molmasse)	Analyse C H
15.8 (125.0)	3.04 (125.0)	4-Methoxyphenyl- 20.9 (98.5)	a	1-(4-Methoxy- phenyl)-	23.2 82	159-160/ 1 · 10 ⁻³	C ₂₁ H ₁₈ O (286.4)	Ber. 88.08 6.34 Gef. 88.24 6.34
15.8 (125.0)	3.04 (125.0)	<i>p</i> -Tolyl- 19.6 (100.0)	b	1-(<i>p</i> -Tolyl)-	22.0 81	156/5 · 10 ⁻³	C ₂₁ H ₁₈ (270.4)	Ber. 93.29 6.71 Gef. 93.32 6.74
31.6 (250.0)	6.1 (250.0)	<i>o</i> -Tolyl- 39.2 (200.0)	'b	1-(<i>o</i> -Tolyl)-	40.2 74	152/5 · 10 ⁻³	C ₂₁ H ₁₈ Cl	Ber. 93.28 6.77
15.8 (125.0)	3.04 (125.0)	4-Chlorphenyl- 21.6 (100.0)	c	1-(4-Chlor- phenyl)-	23.6 81	158-159/ 2 · 10 ⁻³	C ₂₀ H ₁₅ Cl (290.8)	Ber. 82.61 5.20 12.19 Gef. 82.44 5.19 12.46
15.8 (125.0)	3.04 (125.0)	Diphenylketon 18.2 (100.0)	e	1,1,2-Tri- phenylethen	13.3 52	134-138/ 1 · 10 ⁻³	C ₂₀ H ₁₆ (256.3)	Ber. 93.71 6.29 Gef. 93.75 6.19
7.27 (57.4)	1.40 (57.5)	4-Bromphenyl- 11.85 (45.4)	g	1-(4-Brom- phenyl)-	13.8 91	164-167/ 1 · 10 ⁻³	C ₂₀ H ₁₅ Br (335.2)	Ber. 71.65 4.51 23.83 Gef. 71.70 4.55 24.55

l-Phenyl-1-(*p*-tolyl)propylen: Wie S. 3735 aus 13.6 g (125.0 mmol) Ethylbromid, 3.04 g (125.0 mmol) Magnesium und 19.6 g (100.0 mmol) Phenyl-*p*-tolyl-keton. Ausb. 15.9 g (76%), Sdp. 168°C/14 Torr.

C₁₆H₁₆ (208.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.24 H 7.73

Tab. 8. 1,1,2-Triarylethane 16: a) durch katalytische Hydrierung der 1,1,2-Triarylethane 17
 b) durch reduktive Entschwefelung von Benzo[*b*]thiophenen 10

17	X	g (mmol)	Kataly- sator g	nach a) H ₂ - Druck bar	10	Benzo[<i>b</i>]thiophen X g (mmol)	16	-1,2-diphenyl- ethan	Ausb. g %	Schmp. °C	Lit.
a	4-CH ₃ O	5.72 (20.0)	Pd/C (10%) 0.5 - 1.0	30	a	6-CH ₃ O 0.936 (3.0)	a	1-(4-Methoxy- phenyl)-	5.1 0.39	88 45	84 - 85 ^{20a)}
b	4-CH ₃	5.4 (20.0)	Raney-Ni 0.4	95	b	6-CH ₃ 0.90 (3.0)	b	1-(<i>p</i> -Tolyl)-	5.2 0.5	95 61	44 - 45 41 - 42 ^{20a)}
'b	2-CH ₃	5.4 (20.0)	Raney-Ni 0.5	95	'b	4-CH ₃ 0.90 (3.0)	'b	1-(<i>o</i> -Tolyl)-	4.6 0.49	84 60	60 (EtOH) ^{a)}
c	4-Cl	2.91 (10.0)	Pd/C 0.5	35	c	6-Cl 0.96 (3.0)	c	1-(4-Chlor- phenyl)-	1.16 0.11	40 ^{b)} 13 ^{b)}	52 (EtOH) ^{c)}
e	H	2.56 (10.0)	Pd/C (10%) 0.5	30	e	H 0.57 (2.0)	e	1-(2-Chlor- phenyl)- + 1,1,2-Triphenyl- ethan	Spuren über- wiegend 2.32	90	54 54 - 55 ^{20a)}
g	4-Br	11.73 (35.0)	Raney-Ni 1.5	95	e	H 0.57 (2.0)	e	1,1,2-Triphenyl- ethan	0.29 nicht bestimmt	56	

1-Phenyl-1-(p-tolyl)propan: Wie S. 3735 nach a) aus 4.16 g (20.0 mmol) 1-Phenyl-1-(*p*-tolyl)-1-propen und 0.5 g Raney-Nickel bei 95 bar H₂, Ausb. 3.86 g (92%), Sdp. 84 °C/10⁻³ Torr, sowie nach b) aus 0.20 g (0.84 mmol) 2,6-Dimethyl-3-phenylbenzo[*b*]thiophen, 0.5 g basischem Raney-Nickel, Ausb. 92 mg (52%) nach Lit.²⁸⁾ gereinigtes Produkt.

C₁₆H₁₈ (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63 Gef. C 91.62 H 8.90

a) C₂₁H₂₀ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.77 H 7.41. - b) Außerdem jeweils 16e, Schmp. 54 °C. - c) C₂₀H₁₇Cl (292.8) Ber. C 82.04 H 5.84 Cl 12.11 Gef. C 81.83 H 5.89 Cl 12.37.

b) *Benzo[b]thiophene 10* nach Lit.^{20a)}: Man gibt jeweils 15.0 mmol der vorstehenden Ketone **15** zu 75.0 g Phosphorpentoxid in 50 ml 50–60proz. Polyphosphorsäure, erhitzt unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 6 h auf 180–190°C, gießt nach Abkühlen auf Eiswasser, ethert aus, filtriert über eine 25 cm lange Kieselgelsäule, chromatographiert nach Lit.²⁸⁾ und kristallisiert das Produkt aus Ethanol um.

1,1,2-Triarylethene 17

Die Verbindungen **17** werden über die Carbinole aus der Grignard-Verbindung und einer gesättigten etherischen Lösung des Diphenylketons nach Lit.²⁹⁾ und deren Dehydratisierung nach Lit.³⁰⁾ hergestellt. Nach Entfernen der i. Vak. flüchtigen Anteile wird der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert, wobei das *cis-trans*-Gemisch des 1,1,2-Triarylethens **17** als farblose viskose Flüssigkeit übergeht.

1,1,2-Triarylethane 16

a) *Durch katalytische Hydrierung von cis-trans-1,1,2-Triarylethenen 17*: Die 1,1,2-Triarylethene **17** werden nach Lit.³¹⁾ im Autoklaven in absol. Cyclohexan (15 ml auf 20.0 mmol **17**) bei 20°C 2–3 h bei dem angegebenen Druck hydriert, das gebildete 1,1,2-Triarylethan **16** wird destilliert und – falls erforderlich – nach Lit.²⁸⁾ chromatographiert (Tab. 8).

b) *Durch reduktive Entschwefelung der Benzo[b]thiophene 10*: Ca. 3 mmol der nach Tab. 4 erhaltenen *Benzo[b]thiophene 10* werden in 25 ml absol. Ethanol in Gegenwart von ca. 1 g Raney-Nickel unter Rückfluß erhitzt, bis gaschromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr feststellbar ist. Nach Abfiltrieren und gründlichem Auswaschen des Raney-Nickels mit Dichlormethan wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand nach Lit.²⁸⁾ aufgetrennt und das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.

- 1) *W. Russ*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1980.
- 2) *G. H. Schmid*, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 3, S. 109, Herausgeber *A. Senning*, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 3) *W. A. Smit*, *N. S. Zefirov*, *I. V. Bodrikov* und *M. Z. Krimer*, Acc. Chem. Res. **12**, 282 (1979).
- 4) *G. Capozzi*, *V. Lucchini* und *G. Modena*, Rev. Chem. Intermediates **2**, 347 (1979).
- 5) *B. M. Trost*, Chem. Rev. **78**, 363 (1978).
- 6) *F. Effenberger*, Angew. Chem. **92**, 147 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 151 (1980).
- 7) ^{7a)} *K. Huthmacher*, *G. König* und *F. Effenberger*, Chem. Ber. **108**, 2947 (1975). – ^{7b)} *F. Effenberger* und *K. Huthmacher*, Chem. Ber. **109**, 2315 (1976).
- 8) *J. P. Marino*, Topics in Sulfur Chemistry, Bd. 1, S. 7ff., Herausgeber *A. Senning*, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 9) ^{9a)} *N. Kharasch*, *S. J. Potempa* und *H. L. Wehrmeister*, Chem. Rev. **39**, 269 (1946). – ^{9b)} *E. Kühle*, Synthesis **1970**, 561. – ^{9c)} *L. Field*, Synthesis **1972**, 101. – ^{9d)} *E. Vinkler* und *F. Klivényi*, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 111 (1973).
- 10) *D. C. Owsley* und *G. K. Helmkamp*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4558 (1967).
- 11) ^{11a)} *D. J. Pettit* und *G. K. Helmkamp*, J. Org. Chem. **29**, 2702 (1964). – ^{11b)} *G. K. Helmkamp* und *D. C. Owsley*, Q. Rep. Sulfur Chem. **2**, 303 (1967). – ^{11c)} *G. K. Helmkamp*, *D. C. Owsley*, *W. M. Barnes* und *H. N. Cassey*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 1635 (1968).
- 12) *D. Häbich* und *F. Effenberger*, Synthesis **1978**, 755.
- 13) ^{13a)} *B. van de Graaf* und *F. W. McLafferty*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6806 (1977). – ^{13b)} *E. Sohn*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1982. – ^{13c)} *G. R. Pettit*, *I. B. Douglas* und *R. A. Hill*, Can. J. Chem. **42**, 2357 (1964).
- 14) *R. Weiss* und *C. Schlierf*, Synthesis **1976**, 323.
- 15) *M. Hojo* und *R. Masuda*, Synth. Commun. **1975**, 169.
- 16) *T. Fujisawa*, *T. Kobori*, *N. Ohtsuka* und *G. Tsuchihashi*, Tetrahedron Lett. **1968**, 5071.
- 17) ^{17a)} *S. N. Nabi* und *M. A. Khaleque*, J. Chem. Soc. **1965**, 3626. – ^{17b)} *C. M. Buess* und *N. Kharasch*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 3529 (1950). – ^{17c)} *H. Lecher*, *F. Holschneider*, *K. Köberle*, *W. Speer* und *P. Stöcklin*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 409 (1925).
- 18) *A. Haas* und *V. Hellwig*, J. Fluorine Chem. **6**, 521 (1975).

- 19) *G. Capozzi, G. Melloni und G. Modena*, J. Chem. Soc. C **1970**, 2617, dort weitere Literaturzitate.
- 20) ^{20a)} *G. Capozzi, G. Melloni und G. Modena*, J. Chem. Soc. C **1970**, 2621. – ^{20b)} *G. Melloni und G. Modena*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 218. – ^{20c)} *G. Capozzi, G. Melloni und G. Modena*, J. Org. Chem. **35**, 1217 (1970).
- 21) ^{21a)} *G. Modena und U. Tonellato*, J. Chem. Soc. B **1971**, 1569. – ^{21b)} *W. H. Jones und D. D. Maness*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5457 (1970).
- 22) *M. B. Dines*, J. Organomet. Chem. **67**, C 55 (1974).
- 23) *H. Lecher und F. Holschneider*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 755 (1924).
- 24) *E. Gebauer-Fülnegg*, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2270 (1927).
- 25) *T. Zincke*, Liebigs Ann. Chem. **400**, 9 (1913).
- 26) *H. Brintzinger, K. Pfannenstiel, H. Koddebusch und K. E. Kling*, Chem. Ber. **83**, 87 (1950).
- 27) *R. C. Weast*, Handbook of Chemistry and Physics, 58. Ed., C-280; The Chemical Rubber Company Cleveland, Ohio 1977 – 1978.
- 28) *B. Glatz*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1976.
- 29) Organikum, 15. Aufl., S. 620, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 30) Lit.²⁹⁾, S. 289.
- 31) *W. H. Zartman und H. Adkins*, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1668 (1932).

[72/82]