

Schwefel-Heterocyclen. XI¹⁾**Isothionaphthen**VON ROLAND MAYER, HORST KLEINERT²⁾, SWETLA RICHTER³⁾ und
KARL GEWALD**Inhaltsübersicht**

Durch katalytische Dampfphasen-Dehydrierung von 1,3-Dihydroisothionaphthen (IV) wird erstmalig Iso-thionaphthen (I) erhalten, dessen Eigenschaften beschrieben werden. Das neu dargestellte 3,4-Tetramethylen-thiophen (III) ließ sich nicht zu I dehydrieren.

Von den bicyclischen quasi-aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formel C_8H_6S ist das farblose, stabile Thionaphthen bekannt und eingehend untersucht. Mittlerweile sind auch das blauviolette, instabile Thialen⁴⁾ und das rotorange, etwas beständigere Isothialen⁵⁾ synthetisiert und entsprechend der Voraussage⁶⁾ als quasi-Azulene erkannt.

Unbekannt sind die entsprechenden isomeren 4-Ring-Kohlenwasserstoffe, mit denen wir uns gegenwärtig beschäftigen. Bisher fehlte in dieser Reihe auch das Isothionaphthen (I)⁷⁾, dessen Synthese schon mehrfach vergeblich versucht wurde. An Abkömmlingen sind bekannt: das 4,5; 6,7-Dibenzo-⁸⁾, 1,3-Diphenyl-⁹⁾, 1,3,5,6-Tetraphenyl-¹⁰⁾, 1,3-Dimethyl-4,5-benzo-¹¹⁾ sowie das 1,3,4,7-Tetramethyl-Derivat¹²⁾.

¹⁾ X. Mitteil.: R. MAYER u. J. JENTZSCH, *Angew. Chem.* **74**, 292 (1962).

²⁾ Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1962.

³⁾ Diplomarbeit, Technische Universität Dresden 1961.

⁴⁾ R. MAYER, J. FRANKE, V. HORÁK, I. HANKER u. R. ZAHRADNIK, *Tetrahedron Letters* [London] **9**, 289 (1961).

⁵⁾ A. G. ANDERSON jr., W. F. HARRISON, R. G. ANDERSON u. A. G. OSBORNE, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1255 (1959); A. G. ANDERSON jr., u. W. F. HARRISON, *Tetrahedron Letters* [London] **2**, 11 (1960); vgl. R. WAGNER u. R. MAYER, *Z. Chem.* **3**, 25 (1963).

⁶⁾ Vgl. R. MAYER, *Angew. Chem.* **69**, 481 (1957).

⁷⁾ R. MAYER, H. KLEINERT, S. RICHTER u. K. GEWALD, *Angew. Chem.* **74**, 118 (1962).

⁸⁾ O. HINSBERG, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **43**, 903 (1910).

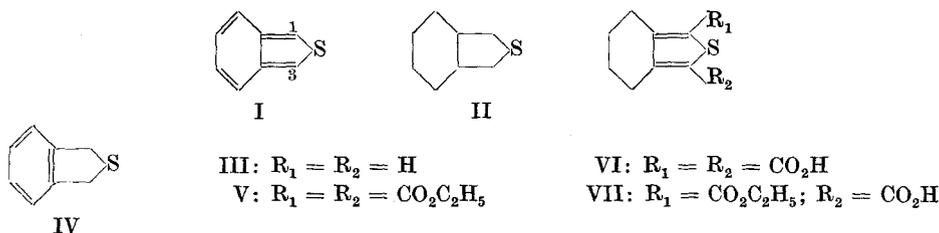
⁹⁾ A. BISTRZYCKI u. B. BRENKEN, *Helv. chim. Acta* **5**, 20 (1922); CH. DUFRAISSE u. D. DANIEL, *Bull. Soc. chim. France* **1937**, 2063.

¹⁰⁾ C. F. H. ALLEN u. J. W. GATES, *J. Amer. chem. Soc.* **65**, 1283 (1943).

¹¹⁾ O. DANN u. H. DISTLER, *Chem. Ber.* **87**, 365 (1954).

¹²⁾ O. DANN, M. KOKORUDZ u. R. GROPPER, *Chem. Ber.* **87**, 140 (1954).

Wir haben in einer Kurzzmitteilung⁷⁾ über die erste Darstellung von I berichtet und einige Eigenschaften angedeutet. Im Folgenden sollen die zur Synthese von I eingeschlagenen Wege beschrieben und insbesondere die näheren Eigenschaften mitgeteilt werden. Für die Synthese des Grundkörpers I schien uns die Dehydrierung der Hydro-Verbindungen II, III und IV am geeignetsten, obwohl bereits über vergebliche Dehydrierungsversuche berichtet worden ist¹²⁾¹³⁾. II war bekannt und leicht darstellbar¹⁴⁾, aber zur Dehydrierung ungeeignet, da unter den von uns gewählten Bedingungen nur geringste Mengen reagierten.



Das Tetramethylen-thiophen III war u. W. noch nicht beschrieben, ließ sich aber relativ leicht durch Kondensation von Cyclohexandion-(1, 2) mit Dimethylsulfid-dicarbon säureester über den Ester V erhalten, der zu VI verseift und dann zu III decarboxyliert werden konnte. Obwohl bei dieser Verbindung das Thiophen bereits vorgebildet ist und nur 2 Doppelbindungen im 6-Ring eingeführt werden müssen, gelang bisher keine Dehydrierung zu I.

Überraschenderweise war aber das benzoide System IV sehr glatt in Ausbeuten um 65% d. Th. in der Gasphase bei 330 bis 350°C an einem Palladium-Kohle-Katalysator unter völligem Sauerstoffausschluß zum Isothionaphthen (I) dehydrierbar. Unter diesen Bedingungen blieben II und III nahezu unverändert.

Das 1,3-Dihydro-isothionaphthen (IV) wurde nach bekannten Verfahren¹⁵⁾ hergestellt.

Entgegen der Literatur¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾ ist die durch Destillation gereinigte Verbindung auch an der Luft haltbar und verfärbt sich nicht.

Das durch Vakuumsublimation gereinigte Isothionaphthen (I) bildet farblose, kräftig nach Naphthalin riechende glänzende Kristalle vom Schmp. 50–51°C und ist in Substanz nur bei –30°C einige Tage haltbar, in Lösung aber durch eine Spur Hydrochinon zu stabilisieren.

¹³⁾ NG. PH. BUI-HOI, NGUYEN-HOAN u. H. KHOI, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 309 (1948).

¹⁴⁾ S. F. BIRCH, R. A. DEAN u. E. V. WHITEHEAD, J. org. Chem. **19**, 1449 (1954).

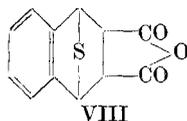
¹⁵⁾ J. v. BRAUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2165 (1925).

¹⁶⁾ S. F. BIRCH, R. A. DEAN u. E. V. WHITEHEAD, J. Inst. Petroleum **40**, 76 (1954).

Das Isothionaphthen (I) ist in der Kälte gegen Oxydationsmittel relativ stabil, wird aber in der Wärme sofort angegriffen.

Beim Stehen polymerisiert I schon nach wenigen Stunden zu einem Produkt, dessen IR-Spektrum weitgehend mit dem von IV übereinstimmt. Es scheint daher berechtigt, diese Polymerisation als Addition in 1,3-Stellung unter Bildung des benzoiden Systems zu formulieren, zumal diese Additionsreaktionen für I charakteristisch zu sein scheinen.

So reagiert Isothionaphthen (I) mit Maleinsäureanhydrid glatt zum Addukt VIII,



das durch Ätznatronschmelze in Naphthalin-2,3-dicarbonsäure bzw. deren Anhydrid zu überführen ist.

Eine Substitution von I gelang bisher nicht, da das System offensichtlich bevorzugt unter Addition reagiert. So wird beispielsweise Acetylnitrat an I angelagert, wobei in mäßiger Ausbeute eine Verbindung entsteht, die im IR-Spektrum (fest, KBr) den zurückgebildeten o-disubstituierten Aromaten an der Bande bei 775 cm^{-1} , die Nitrogruppe bei 1315 und 1585 cm^{-1} und die Carbonylgruppe bei 1715 cm^{-1} erkennen läßt.

Im IR-Spektrum von I (in Tetrachlorkohlenstoff) fällt eine Bande geringer Intensität bei 3110 cm^{-1} auf, die im allgemeinen typisch für die CH-Valenzschwingung am α -C-Atom des Thiophens ist. Die Banden bei 3020 , 3070 und 3085 cm^{-1} entsprechen CH-Valenzschwingungen an Aromaten, die bei 1362 und 1382 cm^{-1} wahrscheinlich CH-Deformationsschwingungen in plane. Die charakteristische Bande des Systems befindet sich bei 875 cm^{-1} ; ihr liegt offensichtlich eine CH-Deformationsschwingung out of plane zugrunde.

Beim Tetramethyl-isothionaphthen ist auf die Übereinstimmung von λ_{max} $231\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon$ 4,50) mit der Bande beim Anthracen hingewiesen worden¹²⁾. DE HEER¹⁷⁾ zweifelte aber bereits die Exaktheit eines solchen Vergleiches an. Rein formal wäre das von uns aufgenommene langwellige UV-Spektrum von I dem des Naphthalins¹⁸⁾ sehr ähnlich (vgl. experimentellen Teil).

Obwohl in den physikalischen Eigenschaften (Geruch, Farbe, Sublimierbarkeit, UV-Spektrum) die Ähnlichkeit von I mit Naphthalin deutlich zutage tritt, kann im Hinblick auf die chemischen Reaktionen von einer solchen Übereinstimmung keine Rede sein.

¹⁷⁾ J. DE HEER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4802 (1954).

¹⁸⁾ E. CLAR, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Berlin, Göttingen, Heidelberg **1952**, S. 134, 175.

Nach der Voraussage auf Grund von Berechnungen¹⁷⁾ sollten in I die C-Atome 1 und 3 in ihrer Reaktionsfähigkeit zwischen denen der α -Atome des Naphthalins und den C-Atomen 9 und 10 des Anthracens stehen. Das ausgesprochen chinoide Verhalten von I erinnert aber weit mehr an das Isoinden-System¹⁹⁾ als an das Anthracen.

Die Spektren wurden am Doppelstrahlspektrophotometer UR 10 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, bzw. am Spektralphotometer CF 4 der Firma Optica, Milano, aufgenommen und von der spektroskopischen Abteilung unseres Institutes (Dr. R. GLUCH) ausgewertet. Über nähere Einzelheiten vgl. I. c.²⁾ und³⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmp. sind unter dem Heitzischmikroskop bestimmt und korrigiert.

Isothionaphthen (I)

Durch katalytische Vakuum-Dampfphasendehydrierung von 1,3-Dihydroisothionaphthen (IV).

Dazu wurden jeweils 1 g IV in einem 50-cm³ Kolben im Vakuum von mindestens 20 Torr bei 25–30 °C während 6 Stunden verdampft (Siedekapillare mit Reinststickstoff) und mit dem völlig sauerstofffreiem Stickstoff bei 330 °C über den Dehydrierungskatalysator geleitet, der sich in einem 30 cm langen Glasrohr vom Durchmesser 1 cm befand.

Als Dehydrierungskatalysator bewährte sich ein Palladium-Kohle-Kontakt nach I. c.²⁰⁾.

Der Katalysator wird mit destilliertem Wasser sehr sorgfältig, zuletzt in der Hitze, gewaschen und halbtrocken zu kleinen Zylindern von 6 mm Länge und 6 mm Durchmesser geformt, deren vollständige Trocknung bei 80 °C etwa 24 Stunden dauerte.

Bei der Dehydrierung ist sorgfältig auf Sauerstoffausschluß zu achten, da sonst der Katalysator rasch unwirksam wird. Eine Spur Wasser scheint dagegen die Ausbeute zu begünstigen. Es fallen im Zuleitungsrohr zur Kühlfalle lockere, glänzende Blättchen an, die meist nicht bis zu der mit Trockeneis-Methanol gefüllten Vorlage dringen. Zur Reinigung wird im Wasserstrahlvakuum bei 40–42 °C sublimiert, wobei etwa 0,65 g I nach 30 Minuten anfallen. Der verbleibende äußerst geringe Sublimationsrückstand hat eine grünschwarze Farbe. Ausbeute an I bei allen Ansätzen etwa 65% d. Th. bezogen auf IV. Schmp. 50 bis 51 °C unter Verfärbung.

C_8H_6S (134,1) ber.: C 71,63; H 4,51; S 23,86;
gef.: C 71,52; H 4,78; S 24,05.

λ max. in Methanol (Aufnahme einer frisch hergestellten Lösung).

$m\mu$ (log ϵ): 215 (4,84), 257 (4,04) sh, 272 (3,94), 278 (3,94), 283 (3,93) sh, 290 (3,97),
295 (3,96), 298 (3,94) sh, 305 (4,06), 313 (3,89), 318 (3,90), 322 (3,88), 328
(3,91), 333 (3,90), 343 (3,79).

IR-Spektrum vgl. I. c.²⁾.

¹⁹⁾ Vgl. K. ALDER u. M. FREMERY, *Tetrahedron* **14**, 190 (1961).

²⁰⁾ Vgl. R. P. L. LINSTEAD u. S. L. S. THOMAS, *J. chem. Soc. [London]* **1940**, 1130; A. G. ANDERSON, J. A. NELSON u. J. J. TAZUMA, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4985 (1953).

3,4-Tetramethylen-thiophen (III)

15 g der Säure VI wurden im geschlossenen Rohr etwa 1 Stunde auf 360°C erhitzt. Die anschließende Vakuumdestillation ergab 6 g (30% d. Th.) farbloses, naphthalinähnlich riechendes III vom Sdp. 97–99°C bei 16 Torr. n_D^{20} 1,5636.

$C_8H_{10}S$ (138,2) ber.: C 69,54; H 7,30; S 23,16;
gef.: C 69,35; H 7,50; S 22,80.

3,4-Tetramethylen-thiophen-dicarbonsäure-2,5-diäthylester (V)

82,3 g Dimethylsulfid-dicarbonsäure-diäthylester und 44,6 g Cyclohexandion-(1,2) löste man in wenig absolutem Äthanol, versetzte in der Kälte unter Rühren mit einer Lösung von 18 g Natrium in 300 ml absolutem Äthanol und isolierte nach etwa 20 Stunden die Kristalle. Ausbeute 15,6 g (14% d. Th.). Schmp. 138°C (aus Azeton).

$C_{14}H_{18}O_4S$ (282,3) ber.: C 59,56; H 6,43;
gef.: C 59,24; H 6,43.

3,4-Tetramethylen-thiophen-dicarbonsäure-(2,5) (VI)

a) Durch Hydrolyse von VII mit verdünnter Natriumhydroxydlösung in 80proz. Ausbeute.

b) Durch Verseifung von 14 g des Esters V mit alkoholischer überschüssiger 1 n Natriumhydroxydlösung während 2 Stunden in der Wärme. Nach dem Ansäuern wurden 8 g (66% d. Th.) Dicarbonsäure VI erhalten. Schmp. 320°C u. Z.

$C_{10}H_{10}O_4S$ (226,2) ber.: C 53,10; H 4,46; S 14,14;
gef.: C 53,20; H 4,70; S 13,70.

3,4-Tetramethylen-thiophen-dicarbonsäure-(2,5)-monoäthylester (VII)

Aus dem bei der Isolierung des Esters V anfallenden Filtrat nach dem Ansäuern. Ausbeute 7 g. Schmp. 195°C (Azeton).

$C_{12}H_{14}O_4S$ (254,2) ber.: S 12,58; gef.: S 12,88.

Die Charakterisierung erfolgte durch Verseifung zu VI.

1,2; 3,4-Tetrahydro-1,4-endothio-naphthalindicarbonsäure-(2,3)-anhydrid (VIII)

Jeweils 0,68 g I und 2 g Maleinsäureanhydrid wurden unter Zusatz einer Spur Hydrochinon in 30 ml Benzol 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen, Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte man den mehrmals mit Wasser gewaschenen Rückstand aus Benzol: farblose Kristalle vom Schmp. 153–154°C. Ausbeute jeweils etwa 0,58 g (50% d. Th.).

$C_{12}H_8O_3S$ (232,2) ber.: C 62,07; H 3,47; S 13,78;
gef.: C 61,40; H 3,61; S 13,73.

λ max in Methanol, $m\mu$ (log ϵ): 205 (4,43), 266 (3,04), 270 (3,07), 280 (3,03).

Charakteristische Banden im IR (fest, in KBr): 775, 1786, 1866 cm^{-1} .

2,3-Naphthalin-dicarbonsäureanhydrid

Jeweils 0,154 g des Adduktes VIII wurden mit 1 g gepulvertem Natriumhydroxyd vermischt und im Nickeltiegel etwa 15 Minuten auf 350 °C erhitzt. Nach dem Auslaugen der erkalteten Schmelze mit 40 ml Wasser erhielt man beim Ansäuern eine Rohsäure, die durch Vakuumsublimation bei 240 °C in das Anhydrid überging. Schmp. 245–246 °C. Ausbeute etwa 30% d. Th. Die Charakterisierung erfolgte durch Mischschmp. und Spektrenvergleich mit einem authentischen Anhydrid²¹⁾.

²¹⁾ H. WALDMANN, J. prakt. Chem. [2] 128, 150 (1930).

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1962.