

## Schwefel-Heterocyclen. XVI

**Synthese und Eigenschaften des 5,6-Benzo-thialens  
(Cyclopenta [b] [l] benzothiopyran)<sup>1)</sup>**VON JOACHIM FRANKE<sup>2)</sup> UND ROLAND MAYER**Inhaltsübersicht**

Das aus 1-Carbäthoxy-cyclopentanon-2 oder -thion präparativ leicht zugängliche 2,3-Benzo-5,6-Cyclopenteno-1-thiopyron-(4) (I) ist zum Thiopyran III reduzierbar, das in 30proz. Ausbeute bei der katalytischen Dampfphasendehydrierung 5,6-Benzothialen (V) ergibt. V ist im spektralen und chemischen Verhalten weitgehend mit dem 5,6-Benzazulen vergleichbar.

In der Benzoreihe des mittlerweile eingehender untersuchten Thialens<sup>3)</sup> sind das kürzlich von uns<sup>4)</sup> und unabhängig von anderer Seite<sup>5)</sup> synthetisierte 1,2; 5,6-Dibenzothialen und einige Substitutionsprodukte bekannt. Ebenfalls beschrieben sind Synthesen phenylsubstituierter Monobenzothialene<sup>6)</sup>. Die Darstellung des unsubstituierten 5,6-Monobenzothialens (V) aus dem Thiochromon I wurde von uns bereits angedeutet<sup>7)</sup> und soll hier ausführlicher beschrieben werden:

I konnte durch Umsetzung von 1-Carbäthoxy-cyclopentanon-(2) mit Thiophenol in Gegenwart von  $P_4O_{10}$ <sup>8)</sup> oder präparativ günstiger und mit wesentlich höherer Ausbeute durch Anwendung von Polyphosphorsäure erhalten werden. Auch von 1-Carbäthoxycyclopentanthion-(2) ausgehend war das Thiopyron I in guter Ausbeute zugänglich. Dazu wurde das bei der

1) XV. Mitteilung: K. F. FUNK u. R. MAYER, vorstehend.

2) Teil der geplanten Dissertation.

3) Vgl. R. MAYER, J. FRANKE, V. HORÁK, J. HANKER u. R. ZAHRADNÍK, *Tetrahedron Letters* **1961**, 289.

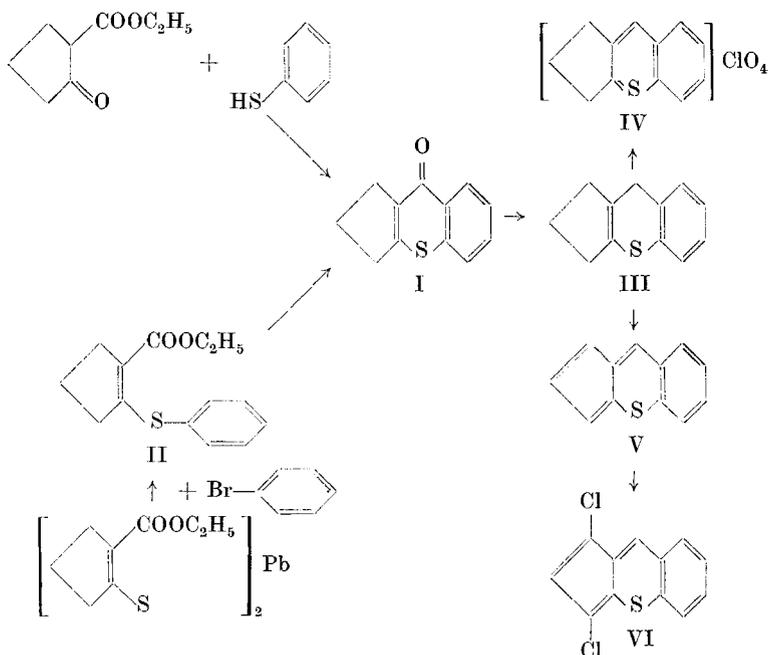
4) R. MAYER u. H. RUSS, *Chem. Ber.* **95**, 1311 (1962).

5) D. LEAVER, J. SMOLICZ u. W. H. STAFORD, *J. chem. Soc. [London]* **1962**, 740.

6) G. V. BOYD, *J. chem. Soc. [London]* **1959**, 55.

7) R. MAYER u. U. WEISE, *Naturwissenschaften* **45**, 312 (1958).

8) U. WEISE, Diplomarbeit Universität Leipzig 1959; vgl. R. MAYER, *Neuere Methoden der Präp. Org. Chemie*, W. FOERST, Verlag Chemie, Weinheim 1960, 82.



Darstellung des 1-Carbäthoxy-cyclopentanthions-(2)<sup>9)</sup> als Zwischenprodukt anfallende Bleisalz mit Brombenzol in Gegenwart von etwas Kupferpulver bei 140–150° zur Reaktion gebracht. Diese Umsetzung erfolgte in Anlehnung an ein bei höheren Temperaturen und ohne Kupferpulver durchgeführtes Verfahren<sup>10)</sup>. Der so erhaltene Thioäther II ließ sich mit Polyphosphorsäure glatt zu I cyclisieren.

Die Reduktion des Thiopyrons I zum Thiopyran III gelang mit LiAlH<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub> nach dem Verfahren von BROWN und WHITE<sup>11)</sup>.

Das Benzothiopyran III ist relativ unbeständig und verwandelt sich teilweise bei der Vakuumdestillation in ein intensiv braunrotes, benzollösliches Produkt. In diesen wie auch in anderen Eigenschaften ist III mit dem von LÜTTRINGHAUS und ENGELHARD<sup>12)</sup> beschriebenen 2 H-1-Benzothiopyran verwandt. Während die genannten Autoren ein Thiopyryliumsalz aus dem Thiopyran über das S-Chlor-sulfoniumsalz darstellten, gewannen wir das Thiopyryliumsalz IV in 30proz. Ausbeute direkt durch Versetzen der essig-

<sup>9)</sup> R. MAYER u. P. BARTHEL, Chem. Ber. **93**, 428 (1960).

<sup>10)</sup> Methode nach F. KRAFFT u. E. BOURGEOIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3045 (1890); **28**, 2312 (1895).

<sup>11)</sup> B. R. BROWN u. A. M. S. WHITE, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3755; vgl. J. BLACKWELL u. W. J. HICKINBOTTOM, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1405.

<sup>12)</sup> A. LÜTTRINGHAUS u. N. ENGELHARD, Naturwissenschaften **44**, 584 (1957); Chem. Ber. **93**, 1525 (1960).

sauren Lösung von III mit Perchlorsäure ohne weitere Dehydriermittel. Das UV-Spektrum von III ist dem der von obigen Autoren angeführten Vergleichssubstanz ähnlich.

Nach einem bereits für die Dehydrierung von Hydroazulen angewandten Verfahren<sup>13)</sup> konnten wir in einer wesentlich vereinfachten Apparatur III zum Benzothialen (V) dehydrieren. Das Benzothialen (V) ist als Pseudoazulen sehr eng verwandt mit dem 5,6-Benzazulen<sup>14)</sup>. Beide Verbindungen lösen sich mit violetter Farbe in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und bilden Trinitrobenzolate. Die UV-Spektren sind auch im Gang sehr ähnlich; entsprechende Banden sind bei V um maximal 11 m $\mu$  nach kürzeren Wellen gegenüber dem Benzazulen<sup>15)</sup> verschoben. Im sichtbaren Gebiet beträgt die gleichsinnige Verschiebung der Hauptbande 29 m $\mu$ .

Als Pseudoazulen ist das Benzothialen V elektrophil substituierbar, und zwar unter gleichen Bedingungen wie in der Azulenreihe<sup>13)</sup>. Da über den Ort des Substituenteneintritts vorläufig nur Analogiebetrachtungen angestellt werden können, soll über Substitutionsreaktionen am System V später berichtet werden. Hier sei nur noch auf die Halogenierung mit N-Chlor-succinimid eingegangen, bei der ohne zusätzlichen Katalysator ein Dichlor-benzothialen entsteht, für das wir in Analogie zur Azulenreihe und auf Grund von Elektronendichteberechnungen am Thialen<sup>3)</sup> die Struktur eines am 5-Ring substituierten 1,3-Dichlor-benzothialens (VI) annehmen.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heiztisch-Mikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die Spektren wurden am Gerät CF 4 der Fa. Optica Milano aufgenommen.

#### 2,3-Benzo-5,6-cyclopenteno-1-thiopyron-(4) (I)

a) Aus [1-Carbäthoxy-cyclopenten-(1)-yl-(2)phenyl-sulfid(II)]. Zu 200 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure (d<sup>15</sup> 1,70) gab man unter Rühren nach und nach 325 g Diphosphorpentoxid, erwärmte bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad, kühlte danach auf 50° ab und gab innerhalb von 5 Minuten 125 g (0,5 Mol) des unten beschriebenen Sulfids II zu. Nachdem das rotbraune Reaktionsgemisch bei 50–60° eine Stunde gerührt worden war, blieb es über Nacht bei etwa 20° stehen und wurde dann unter Außenkühlung mit 600 g zerstoßenem Eis und schließlich mit Wasser versetzt, durchgerührt und filtriert. Farblose Nadeln aus Aceton vom Schmp. 146–147°. Ausbeute 84 g (83% d. Th.).

UV-Spektren in Methanol (Angaben in m $\mu$  und log  $\epsilon$ ): 247 (4,39), 275 sh (3,50), 284 sh (3,30), 333 sh (4,02), 342 (4,04).

<sup>13)</sup> A. G. ANDERSON, JR., J. A. NELSON u. J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4980 (1953).

<sup>14)</sup> PL. A. PLATTNER, A. FÜRST u. W. KELLER, Helv. chim. Acta **32**, 2464 (1949).

<sup>15)</sup> E. KLOSTER-JENSEN, E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSE u. E. HEILBRONNER, Helv. chim. Acta **39**, 1051 (1956).

$C_{12}H_{10}OS$  (202,3) ber.: C 71,25; H 4,99; S 15,85;  
gef.: C 71,07; H 5,21; S 15,46.

b) Aus Thiophenol und 1-Carbäthoxy-cyclopentanon-(2)

In die nach a) aus 100 cm<sup>3</sup> Phosphorsäure und 165 g Diphosphorpentoxid hergestellte Lösung tropfte man eine Mischung aus 39 g (0,25 Mol) 1-Carbäthoxy-cyclopentanon-(2) und 27,5 g (0,25 Mol) Thiophenol und rührte noch 3 Stunden bei 50–60°. Aufarbeitung wie unter a) beschrieben. Ausbeute 29 g (57% d. Th.). Nach Mischschmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt identisch.

### [1-Carbäthoxy-cyclopenten-(1)-yl-(2)] phenyl sulfid (II)

137 g (0,25 Mol) Bleisalz des 1-Carbäthoxy-cyclopentanthions-(2) und 0,5 g Kupferpulver erwärmte man in 700 g Brombenzol unter Rühren bis zum Beginn der nach wenigen Minuten beendeten Reaktion (etwa 140–150°). Nach dem Abkühlen wurde vom ausgeschiedenen Niederschlag filtriert und das überschüssige Brombenzol im Vakuum abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes lieferte 104 g (84% d. Th.) eines blaßgelben Öls, das zwischen 134–150°/0,2 Torr übergang. Nach Redestillation fast farbloses Öl vom Sdp. 134–138°/0,15 Torr. UV-Spektrum in Methanol: 290 m $\mu$  (log  $\epsilon$  4,18).

$C_{14}H_{16}O_2S$  (248,3) ber.: C 67,71; H 6,49; S 12,91;  
gef.: C 67,86; H 6,55; S 13,02.

### 2,3-Benzo-5,6-cyclopenteno-4 H-thiopyran (III)

Zu der erkalteten Lösung von 95 g (0,7 Mol) AlCl<sub>3</sub> in 300 cm<sup>3</sup> Äther wurden portionsweise unter Rühren 13 g (0,34 Mol) LiAlH<sub>4</sub> und danach unter weiterem Rühren und zeitweiliger Außenkühlung 40,5 g (0,2 Mol) des Thiopyrons I in fester Form innerhalb 30 Minuten gegeben.

Nachdem man dann 30 Minuten unter Rückfluß erwärmte, das Reaktionsprodukt mit Essigsäureäthylester und verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelte, konnte nach Verdünnen mit Wasser das Thiopyran III in Äther aufgenommen werden. Bei der Destillation unter Stickstoff wurden 26 g (69% d. Th.) einer von 88–93°/0,15 Torr übergangenden Fraktion erhalten. UV-Spektrum in Methanol (Angaben in m $\mu$  und log  $\epsilon$ ): 256 (3,95) 283 sh (3,42), 330 sh (2,67).

$C_{12}H_{12}S$  (188,3) ber.: C 76,54; H 6,42; S 17,03;  
gef.: C 76,68; H 6,46; S 16,73.

### 1,2-Dihydro-3 H-cyclopenta[b] [1]benzothiopyryliumperchlorat (IV)

1 g des vorstehend beschriebenen III, 10 cm<sup>3</sup> Eisessig und 2 g 70proz. Perchlorsäure ließ man 10 Stunden stehen, versetzte mit 20 cm<sup>3</sup> Äther und filtrierte. Ausbeute 0,45 g (30% d. Th.). Aus Eisessig grüngelbe Nadeln vom Schmp. 205–208° (Zers.).

$C_{12}H_{11}ClO_4S$  (286,7) ber.: Cl 12,37; S 11,18;  
gef.: Cl 12,38; S 11,31.

### 5,6-Benzothialen (Cyclopenta [b] [1]benzothiopyran) (V)

Durch Dehydrierung von III bei 320° in der Dampfphase (Stickstoff als Trägergas; Palladium-Kohle-Kontakt) in Anlehnung an l. c.<sup>13</sup>) (Einzelheiten vgl. l. c.<sup>2</sup>). Dabei wurden jeweils etwa 0,5 g III während 10 Stunden umgesetzt. Das Benzothialen (V) schied sich am

Ende des Dehydrierrohres in dunkelvioletten metallisch glänzenden Blättchen ab. Ausbeute durchschnittlich 30% d. Th. Aus Cyclohexan umkristallisierbar (Lösungsfarbe violett). V zersetzt sich oberhalb 120° unter Braunfärbung.

UV- und sichtbares Spektrum in Cyclohexan (Angaben in  $m\mu$  und  $\log \epsilon$ ): 253 (4,37), 279 (4,45), 318 (3,86), 332 (3,89), 344 (3,97), 361 (3,89), 528 (3,00).

$C_{12}H_8S$  (184,3) ber.: C 78,22; H 4,38; S 17,40;  
gef.: C 78,72; H 4,43; S 17,64.

Trinitrobenzolat von V: Die Lösungen von 92 mg Benzothialen (V) in 50 cm<sup>3</sup> Äthanol und 106 mg 1,3,5-Trinitrobenzol in 15 cm<sup>3</sup> Äthanol wurden vereinigt und danach im Vakuum teilweise vom Lösungsmittel befreit. Feine rotbraune Nadeln vom Schmp. 97–98,5°. Weitere Umkristallisation aus Äthanol erniedrigte den Schmp. auf 94–95°.

$C_{18}H_{11}O_6N_3S$  (397,4) ber.: N 10,58; gef.: N 10,49.

### 1,3(?) -Dichlor-5,6-benzothialen (1,3(?) -Dichlor-cyclopenta[b] [1]benzothiopyran) (VI)

135 mg (0,73 mMol) Benzothialen (V) in 5 cm<sup>3</sup> Benzol mit einer Lösung von 200 mg (1,5 mMol) N-Chlor-succinimid in 20 cm<sup>3</sup> Benzol versetzt blieben 2 Tage im Dunkeln bei etwa 20° stehen. Dann wurde im Vakuum auf etwa das halbe Volumen eingeeengt und an Aluminiumoxid chromatographiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 89 mg (48% d. Th.) eines kristallinen Produktes zurück, das nach Umkristallisation aus Äthanol oder Benzol-Petroläther in fast schwarzen Nadeln anfiel. Die Reinigung durch Sublimation im Vakuum war mit Substanzverlust verbunden. Auch VI veränderte sich beim Erwärmen unter dem Mikroskop oberhalb 110°. Die Kristalle wurden undurchsichtig und dunkel, schmolzen aber noch deutlich bei 158–162° (Zers.).

UV- und sichtbares Spektrum in Dioxan (Angaben in  $m\mu$  und  $\log \epsilon$ ): 239 sh (4,08), 288 (4,41), 333 (3,95), 346 (3,99), 365 (3,85), 547 (3,19), 552 (3,12).

$C_{12}H_6Cl_2S$  (253,2) ber.: Cl 28,01; S 12,67;  
gef.: Cl 28,06; S 12,22.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Januar 1963.