

Schwefel-Heterocyclen. XIII¹⁾

**Eine weitere Synthese
von Thialen (Cyclopenta[b]thiopyran)
und die erste Darstellung
des Benzothialens Indeno[2,1-b]thiopyran**

VON ROLAND MAYER und JOACHIM FRANKE²⁾

Inhaltsübersicht

Die Synthese des Thialens (I) gelingt durch Cyclodehydrierung des aus Morpholinocyclopenten durch Behandeln mit Allylbromid und Schwefelwasserstoff zugänglichen Allylmercaptocyclopentens (IV) in 15proz. Ausbeute. Ausgehend vom 2-Indanon wird nach diesem Syntheseprinzip erstmalig das Benzothialen X (Indeno[2,1-b]thiopyran) erhalten. Elektronendichteberechnungen und elektrophile Substitutionen ergeben weitgehend übereinstimmende Resultate. Auf die Ähnlichkeit der Thialenspektren mit denen der Azulene wird hingewiesen.

Thialen (Cyclopenta[b]thiopyran)

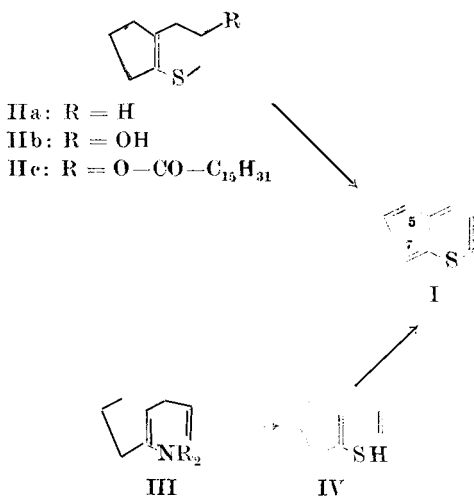
Die Synthese unsubstituierter Schwefel-Heterocyclen bereitet oftmals erhebliche präparative Schwierigkeiten. So konnten wir über die Darstellung des schon 1957 von uns als Pseudoazulen vorausgesagten³⁾ Thialens (Cyclopenta[b]thiopyran) (I) erst 1961 berichten⁴⁾. Es entsteht in einer Ausbeute von etwa 20% durch Dampfphasendehydrierung des Hexahydrothialens (2,3,4,5,6,7-Hexahydro-cyclopenta[b]thiopyran) (IIa) an einem Pd/C-Kontakt bei etwa 320–350° und bildet sich in mäßiger Ausbeute beim Überleiten des Alkohols IIb bzw. dessen Palmitylesters IIc über Al₂O₃ bei 260–300° durch Disproportionierung. Die Darstellung der Ausgangsprodukte war bisher aber mit größerem Aufwand verbunden.

¹⁾ 41. Mitteilung: E. FANGHÄNEL u. R. MAYER, Z. Chem., 4, 384 (1964).

²⁾ Teil der Dissertation TU Dresden 1964.

³⁾ R. MAYER, Angew. Chem. 69, 481 (1957).

⁴⁾ R. MAYER, J. FRANKE, V. HORÁK, J. HANKER u. R. ZAHRADNÍK, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 9, 289.



Wie wir jetzt fanden, ist das aus Morpholinocyclopenten und Allylbromid in Gegenwart von Äthyldicyclohexylamin⁵⁾ darstellbare Enamin III eine leicht erhältliche Vorstufe für I. Ohne III zu isolieren, leitet man in die Reaktionsmischung der Enaminsynthese Schwefelwasserstoff ein und erhält nach Extraktion mit verdünnter Natronlauge kein geminales Dithiol⁶⁾, sondern das weitgehend enthiolisierte und damit alkalilösliche, relativ instabile Thioketon IV. Unterwirft man das Rohprodukt IV in N₂-Atmosphäre einer katalytischen Dampfphasendehydrierung, bildet sich direkt in etwa 15proz. Ausbeute Thialen (I) als violettes Öl, wie es auch bei der früher beschriebenen Dehydrierung von IIa erhalten wurde. Die IR-Spektren beider über die Trinitrobenzolate gereinigten Produkte sind identisch.

Am besten eignet sich zur Reinigung und Aufbewahrung des Thialens (I) dessen sofort kristallin aus der methanolischen Lösung des Dehydrierungsproduktes mit 1,3,5-Trinitrobenzol anfallendes Trinitrobenzolat (Schmp. 128–130°), das man, ebenso wie beim Azulen bekannt⁷⁾, durch Chromatographie an inaktivem Al₂O₃ wieder leicht vom Trinitrobenzol abtrennen kann.

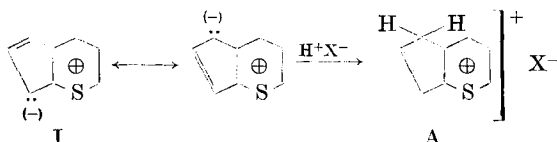
Das Thialen (I) löst sich in organischen Lösungsmitteln mit tief violetter Farbe und kann aus diesen Lösungen mit 53proz. Phosphorsäure extrahiert werden. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser erhält man aber nur einen Teil des eingesetzten I zurück. Offensichtlich erfährt das durch Protonierung entstehende und einem Thiopyryliumsalz formalanaloge

⁵⁾ G. OPITZ, H. MILDENBERGER u. H. SUHR, Liebigs Ann. Chem. **649**, 47 (1961).

⁶⁾ C. DJERASSI u. B. TURSCH, J. org. Chemistry **27**, 1041 (1962).

⁷⁾ PL. A. PLATTNER u. A. ST. PFAU, Helv. chim. Acta **20**, 224 (1937).

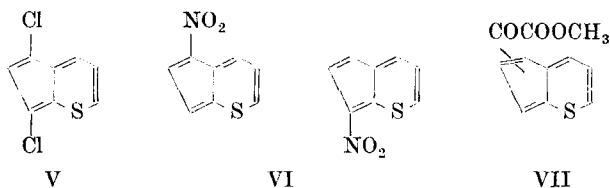
Thialeniumsals (A) teilweise eine weitergehende Umwandlung, da nach dem Neutralisieren der wäßrigsauren Lösung mit Natriumcarbonat ein nahezu schwarzer äußerst thermostabiler Festkörper ausfällt, der zwar unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist, sich aber farbig in konz. Säuren löst. Vom Azulen sind entsprechende (monomere) Azuleniumsals schon seit längerer Zeit bekannt⁸⁾. Nach der mesomeren



Formulierung und nach den Berechnungen⁴⁾⁹⁾ weist das Thialen eine besonders hohe Elektronendichte in den dem Sechsring benachbarten Positionen des Fünfringes (Position 5 und 7 nach Bezifferung l. c.¹⁰⁾) auf. Analog war auch für die entsprechenden Positionen im Fünfring des Azulens eine hohe Elektronendichte berechnet worden¹¹⁾.

Wir haben schon darauf hingewiesen⁴⁾, daß sich das Thialen (I) wie das Azulen leicht elektrophil substituieren läßt. Die unter gleichen Bedingungen durchgeführten Substitutionsreaktionen führten bei beiden Verbindungen zum Eintritt der gleichen Anzahl von Substituenten.

Im experimentellen Teil beschreiben wir die Chlorierung des Thialens (I) mit N-Chlorsuccinimid, bei der ein Dichlorthialen entsteht. Auf Grund der Elektronendichteberechnungen ist für diese Verbindung analog zum Azulen Struktur V (5,7-Dichlor-cyclopenta[b]thiopyran) zu formulieren. Dieses in nahezu schwarzen Nadeln vom Schmp. 95–96° kristallisierende und sich in Benzol, Cyclohexan



und anderen Solvenzien mit tiefblauer Farbe lösende Dichlorthialen ist identisch mit einer Verbindung, die wir schon früher bei Dehydrierversuchen von IIa mit Chloranil bzw. bei der Chlorierung von I mit N-Chloracetamid erhalten hatten⁴⁾.

⁸⁾ PL. A. PLATTNER, E. HEILBRONNER u. S. WEBER, *Helv. chim. Acta* **35**, 1036, 1049 (1952).

⁹⁾ R. ZAHRADNÍK u. J. KOUTECKÝ, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **28**, 1117 (1963).

¹⁰⁾ C. A. **52**, 840 s (Subject Index) (1958).

¹¹⁾ R. D. BROWN, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 984 (1948).

Nach den Berechnungen sind die für elektrophile Substitutionen zugänglichen Positionen des Fünfringes im Thialen (I) nahezu gleichberechtigt, doch ergibt sich insofern eine Komplikation, als im Gegensatz zum Azulen bei Monosubstitution infolge der Unsymmetrie durch den Ringschwefel zwei Isomere zu erwarten sind. Eine derartige Monosubstitution erfolgt bei der Nitrierung des Thialens (I) mit Tetranitromethan. Nach langwieriger chromatographischer Trennung ließen sich zwei Mononitroderivate VIa und VIb (orangerote Nadeln vom Schmp. 181,5–182° bzw. dunkelrote Nadeln vom Schmp. 167–169°) isolieren, wobei es sich nur um die erwarteten Isomeren (5- und 7-Nitro-cyclopenta[b]thiopyran) handeln konnte. Welche der beiden Strukturen den einzelnen Verbindungen zukommt, ist jedoch noch nicht entschieden worden.

Der Versuch, auch den durch Umsetzung von I mit Oxalylbromid oder Oxalylechlorid nach Veresterung mit Diazomethan erhaltenen Thialenglyoxylsäuremethylester (Cyclopenta[b]thiopyranglyoxylsäuremethylester) (VII) in Isomere zu trennen, mißlang, da VII am Aluminiumoxid verseift wurde und die entstandene Säure mit den üblichen Mitteln nicht zu eluieren war.

Während das Azulen thermisch relativ leicht zum Naphthalin isomerisierbar ist, konnte eine entsprechende Umlagerung des Thialens (I) in Thionaphthen oder in das kürzlich von uns synthetisierte Isothionaphthen¹²⁾ bisher nicht nachgewiesen werden. Eine Entschwefelung des Thialens (I) zum Pentalen gelingt nicht.

Vergleicht man die Spektraleigenschaften des Thialens (I) mit denen des Azulens¹³⁾, so stellt man im Kurvenverlauf sowohl des sichtbaren als auch des ultravioletten Bereichs eine weitgehende Ähnlichkeit fest (vgl. Tab. 1). Allerdings sind die Extinktionen unterschiedlich; die Hauptbande des Azulens liegt bei 579 m μ ¹³⁾, die des Thialens (I) dagegen bei 537 m μ .

Durch die Einführung von Substituenten sind auch bei I charakteristische Bandenverschiebungen im sichtbaren Bereich zu beobachten, die ebenfalls den in der Azulenreihe festgestellten weitgehend entsprechen. Ermittelt

Tabelle 1
(Lösungsmittel: Cyclohexan)

Azulen ¹³⁾ (m μ)	Thialen (I) (m μ)
	518
541	537
558	557
579	580
603	602
632	634
662	661
697	702

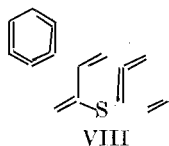
¹²⁾ R. MAYER, H. KLEINERT, S. RICHTER u. K. GEWALD, J. prakt. Chem. [4], **20**, 244 (1963).

¹³⁾ E. KLOSTER-JENSEN, E. KOVÁTS, A. ESCHENMOSER u. E. HELBRONNER, Helv. chim. Acta **39**, 1051 (1956).

man die Verschiebung wie bei den Azulenen¹⁴⁾¹⁵⁾ unter Bezugnahme auf die Hauptabsorptionsbande der unsubstituierten Verbindung und die Hauptbande des jeweiligen Derivates, so beträgt die Verschiebung nach Einführung einer Nitrogruppe beim Thialen (I) $-79\text{ m}\mu$, beim Azulen $-64\text{ m}\mu$ ¹⁵⁾. Bei VII wird die Hauptbande um $-43\text{ m}\mu$ verschoben, bei der 1-Azulenglyoxylsäure um $-47\text{ m}\mu$ ¹⁶⁾. Dagegen ist beim Dichlorthialen V eine bathochrome Verschiebung um $+39\text{ m}\mu$ und beim 1,3-Dichlorazulen eine solche um $+59\text{ m}\mu$ ¹⁷⁾ feststellbar. Es muß jedoch bemerkt werden, daß Lösungsmittelinflüsse in den angeführten Beispielen nicht genügend berücksichtigt werden konnten und die Zahlenangaben daher nur Richtwerte sind.

Benzothialen (Indeno[2,1-b]thiopyran)

Im Rahmen unserer Arbeiten über schwefelhaltige Pseudoazulene hatten wir schon das Dibenzothialen VIII¹⁸⁾ (Benz[b]indeno[1,2-e]thiopyran) und das Monobenzothialen IX¹⁹⁾ (Cyclopenta[b][1]benzothiopyran) dargestellt und eingehender charakterisiert. Über VIII und weitere substituierte Benzoderivate des Thialens berichteten auch andere Autoren²⁰⁾²¹⁾. Im folgenden soll die erste Synthese des Monobenzothialens X (Indeno[2,1-b]thiopyran) beschrieben werden.



Für die Darstellung des Thialens I und des Monobenzothialens IX hatte sich die katalytische Dampfphasendehydrierung als besonders günstig erwiesen. Diese Methode erschien deshalb auch für eine erste Synthese des Monobenzothialens X vorteilhaft. Analog zu der oben beschriebenen Darstellung von IV wurde 2-Morpholinoinden²²⁾ mit Allylbromid bei Gegenwart von Äthylcyclohexylamin umgesetzt und in das das Enamin XI enthaltende Reaktionsprodukt unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Auch hier ließ sich nach Extrahieren mit verdünnter Natronlauge kein Dithiol

¹⁴⁾ PL. A. PLATTNER, A. FÜRST u. K. JIRASEK, *Helv. chim. Acta*, **30**, 1320 (1947).

¹⁵⁾ E. J. COWLES, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1093 (1957).

¹⁶⁾ W. TREIBS u. H. ORTMANN, *Chem. Ber.* **92**, 2152 (1959).

¹⁷⁾ A. G. ANDERSON jr. u. B. M. STECKLER, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4941 (1959).

¹⁸⁾ R. MAYER u. H. RUSS, *Chem. Ber.* **95**, 1311 (1962).

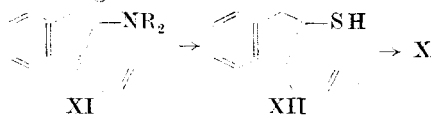
¹⁹⁾ J. FRANKE u. R. MAYER, *J. prakt. Chem.* [4], **21**, 75 (1963).

²⁰⁾ G. V. BOYD, *J. chem. Soc. London* **1959**, 55.

²¹⁾ D. LEAVER, J. SMOLICZ u. W. H. STAFFORD, *J. chem. Soc. London* **1962**, 740.

²²⁾ A. T. BLOMQUIST u. E. J. MORICONTI, *J. org. Chemistry* **26**, 3761 (1961).

isolieren, sondern 1-Allyl-2-mercaptoinden (XII), das im Gegensatz zu IV in analysenreiner Form gewonnen werden konnte.



Ohne vorhergehende Cyclisierung wurde XII der katalytischen Dampfphasendehydrung unterworfen. Das erhaltene Dehydrierprodukt war fest und violett gefärbt. Eine Reinigung durch Umkristallisieren oder Chromatographieren ergab aber keine reine Substanz. Dagegen konnte das basische X durch Ausschütteln der tief violetten benzolischen Lösung des Dehydrierproduktes mit 10proz. Phosphorsäure und üblicher Aufarbeitung in dunkelvioletten Blättchen vom Schmp. 132–135° (Zers.) erhalten werden. Das so gereinigte X bildete eine in schönen Nadeln kristallisierende Additionsverbindung mit 1,3,5-Trinitrobenzol vom Schmp. 148–152° (Zers.). Bei der Behandlung von X mit Phosphorsäure konnte — anders als bei I — die Bildung eines Umwandlungsproduktes nicht beobachtet werden. Bemerkenswert ist, daß für die Abtrennung von X aus benzolischer Lösung eine höhere Phosphorsäurekonzentration angewandt werden mußte als für I. Eine derartige Abstufung der Säurelöslichkeit des Grundkörpers und der Benzoderivate ist auch in der Azulenreihe beobachtet worden²³).

Wie die bereits beschriebenen Benzothialene VIII¹⁸) und IX¹⁹) ließ sich auch X leicht elektrophil substituieren. Elektronendichteberechnungen, die R. ZAHRADNÍK für die Verbindungen VIII, IX und X durchführte²⁴), ergaben, daß elektrophile Substitutionen vornehmlich an den gleichen Positionen des Fünfringes wie bei I zu erwarten sind. Da VIII und X durch den Benzorest am Fünfring bereits substituiert sind, steht in diesen Verbindungen nur noch eine der beiden Stellen für elektrophilen Angriff zur Verfügung. In Übereinstimmung damit lieferte IX bei Behandlung mit N-Chlorsuccinimid ein Dichlorderivat¹⁹), X ein Monochlorderivat. Nach den Elektronendichteberechnungen sind für diese Verbindungen die Strukturen XIII (1,3-Dichlor-cyclopenta[b][1]benzothiopyran) und XIV (9-Chlorindeno[2,1-b]thiopyran) zu formulieren:



²³) PL. A. PLATTNER, A. FÜRST u. W. KELLER, *Helv. chim. Acta* **32**, 2464 (1949); W. SIMON, G. NAVILLE, H. SULSER u. E. HEILBRONNER, *Helv. chim. Acta* **39**, 1107 (1956).

²⁴) R. ZAHRADNÍK, Prag, Privatmitteilung.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heitztischmikroskop bestimmt und sind korrigiert. Die Spektren im UV- und sichtbaren Bereich wurden, wenn nicht anders angegeben, am Gerät CF 4 der Fa. Optica Milano aufgenommen.

Thialen (Cyclopenta[b]thiopyran) (I)

a) Aus 2,3,4,5,6,7-Hexahydro-cyclopenta[b]thiopyran (IIa)

In der l. c.²⁵⁾ näher beschriebenen, aus äußerst einfachen Bauteilen zusammengesetzten Vorrichtung wird die Dehydrierung von IIa bei 320–350° und etwa 20–25 Torr unter Stickstoff an einem Palladium-Kohle-Magnesiumoxid-Katalysator²⁵⁾ durchgeführt. Das in der mit Trockeneis-Methanol gekühlten Vorlage abgeschiedene violette Öl wird mit 1,3,5-Trinitrobenzol umgesetzt (s. u.). Bezogen auf umgesetztes IIa beträgt die Ausbeute an Trinitrobenzolat durchschnittlich 20%.

Für die Aufnahme der Spektren zerlegt man das Trinitrobenzolat wieder in die Komponenten, indem man es mit etwas Lösungsmittel (Cyclohexan für das Spektrum im UV- und sichtbaren Bereich, Tetrachlorkohlenstoff für das IR-Spektrum) versetzt und die Suspension auf eine mit inaktivem Aluminiumoxid gefüllte Säule gibt. Es wird weiterhin Lösungsmittel zugegeben, bis das tiefgefärbte I aus der Säule herausgelöst ist. Man arbeitet dabei möglichst unter Licht- und Luftabschluß. Durch Vorversuche ermittelt man, mit welchen Substanzverlusten beim Chromatographieren zu rechnen ist, so daß ein dadurch möglicher Fehler durch entsprechende Einwaage an Trinitrobenzolat weitgehend kompensiert werden kann.

Absorptionsspektrum des freien Thialens (I) im UV- und sichtbaren Bereich (Lösungsmittel Cyclohexan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 232 (4,16), 268(4,08), 337 (3,71), 341 (3,73), 350 (3,76), 360 (3,59), 367 (3,53), 518 sh (2,89), 537 (2,92), 557 sh (2,90), 580 (2,86), 602 sh (2,73), 634 (2,58), 661 (2,21), 702 (2,07).

b) Aus 2-Allyl-1-mercapto-1-cyclopenten (IV)

IV wird in der gleichen Weise wie IIa dehydriert und in das Trinitrobenzolat übergeführt. Die Ausbeute an Trinitrobenzolat des Thialens (I) liegt hier bei 15%.

Trinitrobenzolat von I

Man löst das durch Dehydrierung von IIa oder IV gewonnene violette Öl (s. o.) in wenig Methanol und versetzt mit einer methanolischen Lösung von 1,3,5-Trinitrobenzol. Auf je 1 g umgesetzten Ausgangsmaterials werden etwa 0,4 g 1,3,5-Trinitrobenzol eingesetzt. Nach Kühlen im Eisbad wird das gebildete Trinitrobenzolat abgesaugt und an der Luft getrocknet. Braune Nadeln vom Schmp. 128–130° (Zers.).

TNB aus IIa:

$C_{14}H_9N_3O_6S$ (347,3) ber.: C 48,42; H 2,61; N 12,10; S 9,23;
gef.: C 48,65; H 2,93; N 12,29; S 9,44.

TNB aus IV:

$C_{14}H_9N_3O_6S$ (347,3) ber.: N 12,10; gef.: N 11,81.

²⁵⁾ A. G. ANDERSON jr., J. A. NELSON u. J. J. TAZUMA, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4985 (1953).

2-Allyl-1-mercapto-1-cyclopenten (IV)

31 g (0,2 Mol) 4-(1-Cyclopenten-1-yl)-morpholin, 30 g (0,25 Mol) Allylbromid und 42 g (0,2 Mol) Äthyldicyclohexylamin erwärmte man in 100 ml Dimethylformamid unter Rühren 10 Stunden auf 105–110°, ließ abkühlen und leitete unter weiterem Rühren eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein, wobei man von außen mit Eiswasser kühlte. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Äther, Eiswasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt und durchgeschüttelt. Die abgetrennte Ätherschicht behandelte man mit 1 n Natronlauge, entfernte die ätherische Phase, versetzte die wäßrige Schicht erneut mit Äther und säuerte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an. Nach Durchschütteln wurde die Ätherlösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand unter Stickstoff über Kolonne destilliert. Rotes Öl vom Sdp. 79–81°/15 Torr, Ausbeute: 9 g (32% d. Th.).

Die Substanz war sehr unbeständig, wie die kurz nach dem Destillieren ermittelte Brechung ergab. Sie veränderte sich innerhalb weniger Minuten von n_D^{20} 1,5250 auf n_D^{20} 1,5270.

5,7-Dichlor-cyclopenta[b]thiopyran (V)

0,52 g (1,5 mMol) Trinitrobenzolat von I in 8 ml Benzol versetzte man bei Raumtemperatur mit der Lösung von 0,40 g (3 mMol) N-Chlorsuccinimid in 30 ml Benzol. Innerhalb weniger Minuten nahm die vorher violette Lösung einen blauen Farbton an. Die Mischung blieb eine Stunde bei 20° im Dunkeln stehen. Dann wurde im Vakuum auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingengt und der Rückstand an Aluminiumoxid chromatographiert, Elutionsmittel Cyclohexan/Benzol 1 : 1. Eine kräftige blaue Zone ließ sich glatt abtrennen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben im Kolben 0,25 g (82% d. Th.) einer kristallinen Masse, die in möglichst wenig Äthanol gelöst wurde. Man versetzte mit einigen Tropfen Wasser bis zur beginnenden Trübung und erwärmte etwas, bis die Lösung wieder klar war. Beim Abkühlen fielen fast schwarze Nadeln aus vom Schmp. 95–96°. Absorptionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich (Lösungsmittel Dioxan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 230 sh (4,01), 246 (4,06), 280 (4,04), 337 sh (3,68), 349 (3,74), 360 sh (3,60), 367 sh (3,51), 576 (3,05).

$C_8H_4Cl_2S$ (203,1) ber.: C 47,31; H 1,99; Cl 34,92;
gef.: C 47,28; H 2,08; Cl 34,98.

5- und 7-Nitro-cyclopenta[b]thiopyran (VI)

Zu 0,17 g (0,5 mMol) Trinitrobenzolat von I in 2 ml Pyridin gab man nach Kühlen in Eis-Kochsalz-Mischung die ebenfalls gekühlte Lösung von 0,11 g (0,55 mMol) Tetranitromethan in 2 ml Äthanol. Unter wiederholtem Umschütteln blieb die Mischung 5 Minuten im Kältebad und eine Stunde bei Raumtemperatur stehen. Nach Zugabe von Methylenchlorid wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure durchgeschüttelt, Unlösliches abfiltriert und nach Waschen mit 2 n Natriumcarbonatlösung und Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung war dunkelrot gefärbt. Man entfernte den größten Teil des Lösungsmittels im Vakuum und chromatographierte an Aluminiumoxid, Elutionsmittel Benzol/Methylenchlorid 1 : 1. Einer voranlaufenden violetten Zone folgte die starke rot gefärbte Hauptzone, die abgetrennt und wiederholt chromatographiert wurde. Darüber hinaus ließen sich in der Säule zwei weitere rote Zonen, die langsamer als die Hauptzone wanderten, feststellen.

Die nach äußerst langwierigen Chromatographierungen erreichte teilweise Aufspaltung der Hauptzone führte zur Abtrennung einer in der Säule schneller laufenden Verbindung

(VIa), die aus konz. benzolischer Lösung nach Versetzen mit Cyclohexan in schönen orange gefärbten Nadeln vom Schmp. 181,5–182° kristallisierte. Absorptionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich, aufgenommen am sowjetischen Spektralphotometer SF 4 (Lösungsmittel Methanol; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 240 sh (3,92), 290 sh (3,40), 345 (4,09), 458 (3,11).

$C_8H_5NO_2S$ (179,2) ber.: N 7,82; gef.: N 7,88.

Die langsamer laufende Verbindung der Hauptzone (VIb), die beim Chromatographieren nicht vollständig von der Verbindung VIa) abzutrennen war, kristallisierte aus Benzol/Cyclohexan in schönen dunkelroten Nadeln vom Schmp. 167–169°.

$C_8H_5NO_2S$ (179,2) ber.: N 7,82; gef.: N 7,97.

Ein Mischschmelzpunkt von VIa und VIb lag bei 156–159°.

Die Darstellung der Nitroverbindungen VI gelang auch, wenn man nicht erst das Trinitrobenzolat des Thialens darstellte, sondern direkt das bei der Dehydrierung anfallende Öl in Pyridin löste und mit einer äthanolischen Tetranitromethanolösung umsetzte.

Cyclopenta[b]thiopyranglyoxylsäuremethylester (VII)

0,52 g (1,5 mMol) Trinitrobenzolat von I versetzte man mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff und entfernte ungelöstes 1, 3, 5-Trinitrobenzol. Zu der Lösung wurden 0,33 g (1,5 mMol) Oxalylbromid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und die Mischung 10 Minuten bei Raumtemperatur stengelassen. Es erfolgte Farbumschlag nach Rot. Nach Abtrennung des ausgefallenen Niederschlages schüttelte man die organische Phase mit 2 n Natriumcarbonatlösung durch, trennte die Schichten, extrahierte die wäßrige Phase nach Ansäuern mit 10proz. Schwefelsäure dreimal mit Äther und trocknete die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat. Beim Abdestillieren des Äthers blieb ein roter Rückstand, der 0,16 g wog.

Die ätherische Lösung der roten Substanz wurde mit einer Lösung von Diazomethan in Äther versetzt, zur Beseitigung überschüssigen Diazomethans mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand mußte mehrmals aus Cyclohexan umkristallisiert werden, ehe der Schmelzpunkt bei 103–110° lag. Absorptionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich (Lösungsmittel Dioxan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 240 (4,04), 332 (4,25), 494 (3,05).

$C_{11}H_8O_3S$ (220,3) ber.: C 59,99; H 3,66; S 14,56;
gef.: C 60,26; H 4,02; S 14,47.

Indeno[2, 1-b]thiopyran (X)

XII wird unter gleichen Bedingungen wie IIa und IV katalytisch in der Dampfphase dehydriert. Der dabei anfallende Festkörper wird in Benzol gelöst und mit 70proz. Phosphorsäure durchgeschüttelt, die benzolische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit Benzol gewaschen. Danach versetzt man die wäßrige Phase mit dem dreibis vierfachen Volumen Wasser und extrahiert mit Benzol. Die benzolischen Extrakte werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Die Ausbeute liegt bei 17–20%.

Man kann den Rückstand umkristallisieren, indem man ihn in möglichst wenig Benzol löst, mit einem mehrfachen Volumen Äthanol versetzt und im Vakuum einengt, bis die ersten Kristalle ausfallen. Nach Aufbewahren bei -10° wird die kalte Mischung filtriert und der fast schwarze Niederschlag im Vakuum getrocknet. Schmp. 132–135° (Zers.).

Absorptionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich (Lösungsmittel Cyclohexan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 231 (4,16), 245 sh (4,05), 254 (4,01), 263 (3,99), 289 sh (4,20), 293 (4,41), 303, (4,40), 341 (3,61), 348 sh (3,63), 355 (3,69), 364 sh (3,51), 373 (3,49), 530 (3,22), 555 sh (3,20), 605 sh (3,02), 621 sh (2,93), 663 sh (2,50), 686 sh (2,27).

$C_{12}H_8S$ (184,3) ber.: C 78,22; H 4,38; S 17,40;
gef.: C 78,70; H 4,80; S 17,05.

Trinitrobenzolat von X

Äquimolare Mengen X und 1,3,5-Trinitrobenzol wurden in der gerade nötigen Menge Äthanol gelöst, die Lösungen vereinigt und im Vakuum teilweise vom Lösungsmittel befreit. Die beim Abkühlen auf etwa -10° ausfallenden dunkelbraunen Nadeln schmolzen bei $148-152^\circ$ (Zers.).

$C_{18}H_{11}N_3O_6S$ (397,4) ber.: N 10,58; S 8,07;
gef.: N 10,33; S 8,00.

1-Allyl-2-mercaptoinden (XII)

Die Mischung aus 50 g (0,25 Mol) 4-(Inden-2-yl)-morpholin, 52 g (0,25 Mol) Äthyldicyclohexylamin, 200 ml Dimethylformamid und zunächst 25 g Allylbromid wurde unter Stickstoff auf 110° erwärmt. Nach 3 Stunden gab man weitere 10 g Allylbromid zu, nach 6 Stunden nochmals 5 g, so daß insgesamt 40 g (0,33 Mol) Allylbromid eingesetzt worden sind. Man ließ 20 Stunden bei der angegebenen Temperatur reagieren, kühlte danach in Eiswasser und leitete eine Stunde lang Schwefelwasserstoff ein. Dann wurde mit Äther, Eiswasser und verdünnter Chlorwasserstoffsäure versetzt, durchgeschüttelt und der ausgeschiedene Festkörper abfiltriert. Die Ätherphase behandelte man weiter in der bei der Darstellung von 2-Allyl-1-mercapto-1-cyclopenten (IV) angegebenen Weise (s. o.). Die Destillation unter Stickstoff lieferte 15,5 g (33% d. Th.) eines schwach gelb gefärbten Öls vom Sdp. $91-93^\circ/0,2$ Torr. Die kurz nach der Destillation ermittelte Brechung ergab n_D^{20} 1,6260. Nach mehrtägigem Stehen lag der Wert oberhalb 1,6300. UV-Spektrum (Lösungsmittel Cyclohexan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 225 (4,13), 231 sh (4,10), 289 (4,13).

$C_{12}H_{12}S$ (188,3) ber.: C 76,54; H 6,42; S 17,03;
gef.: C 76,59; H 6,67; S 17,10.

9-Chlor-indeno[2,1-b]thiopyran (XIV)

Man löste 0,55 g (0,3 mMol) X in 3 ml Benzol, kühlte auf etwa 10° ab und gab dazu die ebenfalls auf 10° gekühlte Lösung von 0,40 g (0,3 mMol) frisch unkristallisierten N-Chlor-succinimids in 4 ml Benzol. Die Mischung blieb eine Stunde bei 10° stehen. Eine Farbänderung war nicht zu beobachten. Nach Chromatographieren an inaktivem Aluminiumoxid, Elutionsmittel Benzol, und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 0,34 g (52% d. Th.) eines violetten, nicht kristallisierenden Rückstandes, der in Äthanol-Aceton-Mischung gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Beim Abkühlen auf -20° fielen Kristalle aus, die nach Absaugen und Trocknen im Vakuum bei $43-45^\circ$ schmolzen. Absorptionsspektrum im UV- und sichtbaren Bereich (Lösungsmittel Dioxan; Angaben in $m\mu$ und $\log \epsilon$): 252 sh (4,04), 262 sh (3,95), 299 (4,29), 310 (4,31), 348 (3,58), 362 sh (3,48), 526 (3,20), 541 sh (3,20), 584 sh (3,04).

$C_{12}H_7ClS$ (218,7) ber.: C 65,90; H 3,23;
gef.: C 66,19; H 3,62.

Bei Umsetzungen von X mit der doppelmolaren Menge N-Chlorsuccinimid unter den oben angegebenen Bedingungen konnte ebenfalls nur das Monosubstitutionsprodukt XIV isoliert werden.

Die Analysen wurden von der Analytischen Abteilung unseres Institutes unter Leitung von Dipl.-Chem. G. VETTER ausgeführt. Herrn Dr. G. GUTBIER sei für die Ausführung einiger Mikroanalysen gedankt.

Dresden, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. September 1964.