

Beiträge zur Chemie schwefelhaltiger Heterocyclen, 6. Mitt.¹:

Eine Umlagerungsreaktion des 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophens*

Von

F. Sauter und W. Deinhammer

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Februar 1969)

Abweichend von der intramolekularen *Friedel—Crafts*-Reaktion des 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäurechlorids, welche zu 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophen (**1**) führte, lieferten Versuche zur direkten Cyclisierung der 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure mittels Polyphosphorsäure ein anderes Produkt. Dieses wurde als 6-Oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]thiophen (**2**) identifiziert. Es konnte gezeigt werden, daß beim Erhitzen von **1** mit Polyphosphorsäure eine Umlagerung zu **2** auftritt.

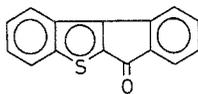
Contributions to the Chemistry of Sulfur-Containing Heterocycles, VI.: A Rearrangement Reaction of 6-Oxo-6H-benzo[b]indeno[1,2-d]thiophene

In contrast to the intramolecular *Friedel—Crafts* reaction of 3-phenyl-benzo[*b*]thiophene-2-carbonyl chloride, leading to 6-oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophene (**1**), attempts to directly cyclize 3-phenyl-benzo-*[b]*thiophene-2-carboxylic acid by means of *PPA* gave a different product. This was identified as 6-oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]thiophene (**2**). It was shown that **1** undergoes a rearrangement to **2** when heated with *PPA*.

In der 5. Mitteilung war über eine Ringschlußreaktion zum 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophen (**A**) berichtet worden: dabei war das Chlorid der 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure durch eine intramolekulare *Friedel—Crafts*-Reaktion zu einer Substanz (**1**) cyclisiert worden, welcher die Formel **A** zugeschrieben wurde.

* Unserem sehr verehrten Lehrer, Herrn o. Prof. Dr. O. Hromatka, zum 65. Geburtstag gewidmet.

¹ 5. Mitt.: F. Sauter, Mh. Chem. **101**, 535 (1970).



A

Es lag nahe, den Umweg über das Säurechlorid einsparen zu wollen und zu versuchen, die genannte Säure direkt mittels Polyphosphorsäure zu **A** ringzuschließen.

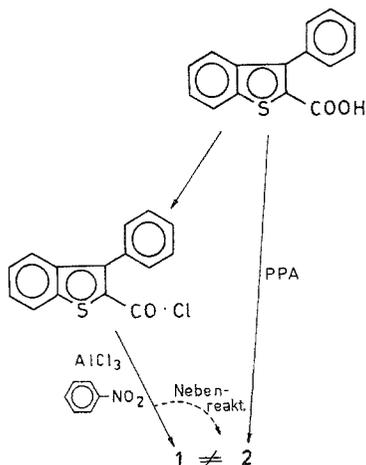
Tatsächlich wurde durch die *PPA*-Einwirkung ein Produkt (**2**) erhalten, welches ebenfalls eine auf **A** stimmende Mikroanalyse lieferte. Allerdings waren die beiden Produkte merklich verschieden:

- 1: rote Kristalle, Schmp. 194—196°,
- 2: gelbe Kristalle, Schmp. 180—181°.

Der Mischschmelzpunkt von **1** und **2** ergab eine deutliche Depression, und Dünnschichtchromatogramme in verschiedenen Elutionsmitteln zeigten für **1** und **2** unterschiedliche *R_f*-Werte und unterschiedliches Fluoreszenzverhalten im UV.

Die beiden Reaktionsprodukte **1** und **2** waren also offensichtlich nicht identisch.

Reaktionsschema 1



Es war somit zu klären, welche Formeln den beiden Produkten **1** und **2** wirklich zukommen.

Die unwahrscheinliche Möglichkeit, daß es sich bei einem der beiden Produkte vielleicht um eine durch intermolekulare Kondensation ent-

standene Verbindung mit doppeltem Molgewicht handeln könnte, war auf Grund der beiden Massenspektren hinfällig: **1** und **2** gaben Massenspektren mit einer dem Molgewicht von **A** (236,29) entsprechenden Molgewichtsspitze ($e/m = 236$).

Darüber hinaus stimmten die beiden Massenspektren auch in allen Details so überein, als ob eine einzige Verbindung aufgenommen worden wäre.

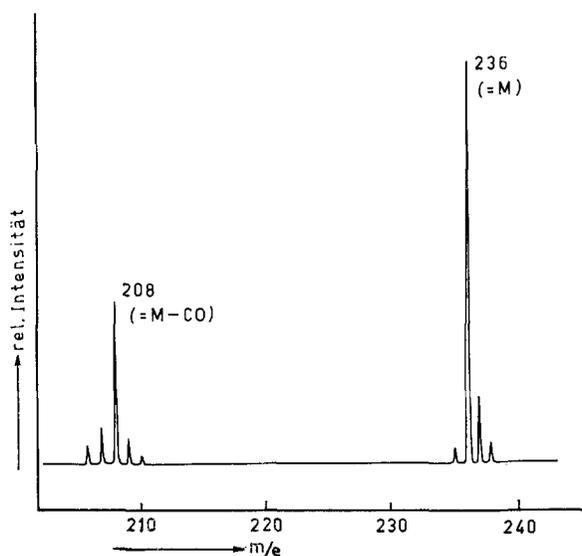


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Massenspektrum von **1** bzw. **2** (Elektronenenergie: 70 eV, Ofenschleuse: 130°, Ionenquelle: 230°)

1 und **2** mußten somit isomere Verbindungen der Formel $C_{15}H_8OS$ sein.

Zur Strukturaufklärung von **2** wurde ein oxydativer Abbau dieser Substanz durchgeführt, wobei eine Sulfonsäure erhalten wurde. Das aus dieser erhältliche Sulfonsäurechlorid gab mit Anilin ein kristallines Sulfanilid (**3**), welches auf Grund seiner Eigenschaften mit hoher Wahrscheinlichkeit als Anthrachinon-1-sulfanilid angesprochen werden konnte. Der Vergleich mit einer nach *Ullmann* und *Kertesz*² hergestellten Modellsubstanz gestattete die Identifizierung von **3** als Anthrachinon-1-sulfanilid.

Es war somit wahrscheinlich, daß es sich bei **2** um ein Anthracenderivat handeln könnte.

² *F. Ullmann* und *P. Kertesz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 545 (1919).

Tatsächlich ist ein Anthracenderivat der Summenformel $C_{15}H_8OS$ bekannt: das 6-Oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]thiophen (**B**), welches 1912 von *Gattermann*³ durch eine Ringschlußreaktion der S-[Anthrachinon-

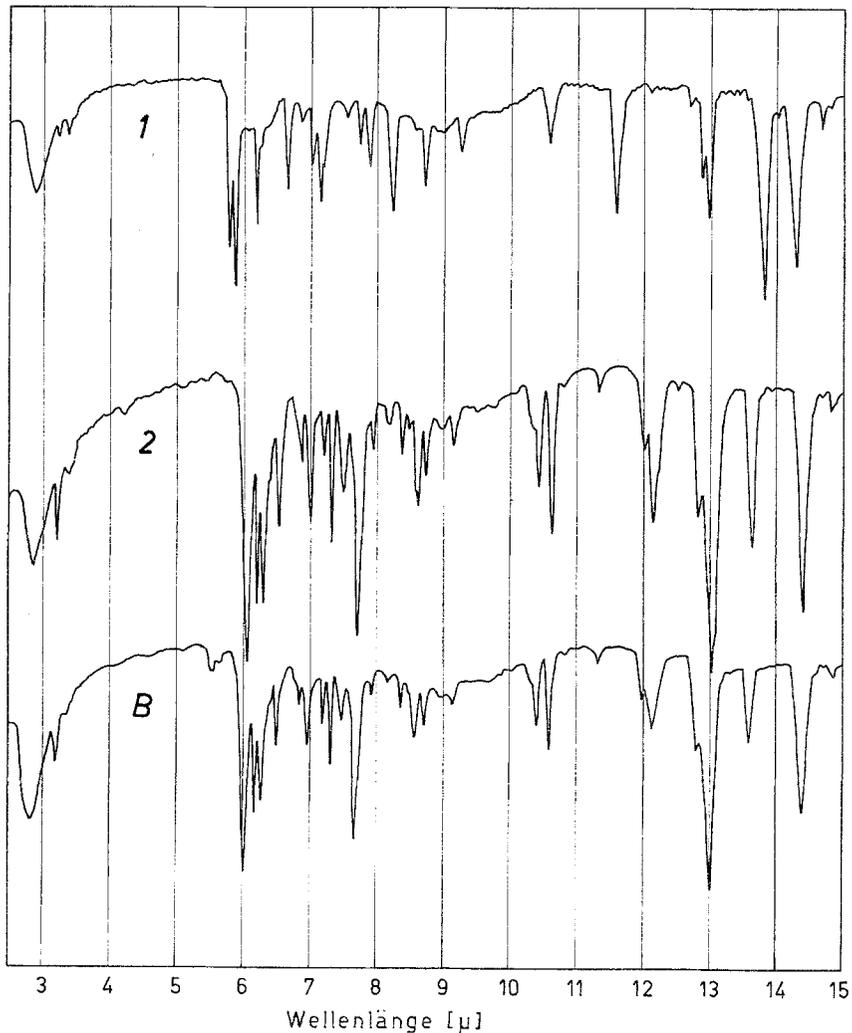
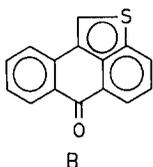


Abb. 2. IR-Spektren von **1**, **2** und **B** (0,5% in KBr)

(1)-thioglycolsäure unter dem Namen Anthrachino-1-thiophen beschrieben worden war.

³ *L. Gattermann*, *Ann. Chem.* **393**, 113 (1912).

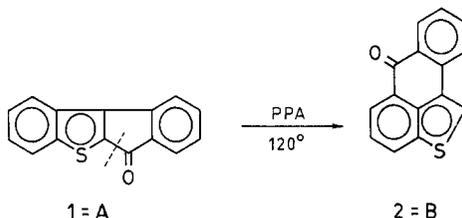


Da der von *Gattermann* angegebene Schmelzpunkt von **B** mit dem unseres Produktes **2** praktisch übereinstimmte, wurde der Mischschmelzpunkt sowie der Vergleich der Dünnschichtchromatogramme und der IR-Spektren ausgeführt: **2** kann als mit **B** identisch betrachtet werden.

Die Entstehung von **2** (= **B**) bei der Umsetzung von 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure mit *PPA* ist nur über eine intermediäre Entstehung von 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophen (**A**) erklärlich.

Es müßte also auch (auf anderem Weg erhältliches) **A** mittels *PPA* unter den gleichen Bedingungen eine Umlagerung zu **B** geben:

Reaktionsschema 2



Auf diesem Weg konnte wirklich ein Produkt erhalten werden, das mit **2** und mit **B** identisch ist.

Bei der Umlagerung von **A** in **B** (Reaktionsschema 2) tritt offensichtlich intermediär Ringöffnung auf. Gegenwärtig laufende Arbeiten zielen darauf hin, das Zwischenprodukt durch Abfangreaktionen mittels anderer aromatischer Systeme in entsprechend substituierte Diarylketone überzuführen.

Experimenteller Teil

*Cyclisierung von 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäurechlorid zu 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophen (1)*

Eine Lösung von 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäurechlorid (bereitet aus 51,0 g Carbonsäure und 200 ml SOCl_2 in 200 ml *n*-Hexan durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß und anschließendes Eindampfen) und 50 g AlCl_3 in 300 ml Nitrobenzol wurde 20 Stdn. bei Raumtemp. stehen gelassen. Zersetzen mit Wasser, mehrfaches Ausschütteln mit NaOH und Einengen auf 1/10 des Volumens durch Wasserdampfdestillation lieferte eine Lösung,

aus der **1** (zusammen mit einer geringen Menge 6-Oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]-thiophen, **2**) in roten Plättchen kristallisierte: nach Waschen mit Petroläther und Trocknen 30,5 g, Schmp. 194—196°; aus AcOH rote Nadeln (**1**) vom gleichen Schmp.

Dünnschichtchromatographische Untersuchung

Auf Kieselgel DSF-5 CAMAG mit Benzol als Laufmittel:

1. vor Umkrist. aus AcOH: 2 Substanzen in sehr unterschiedlicher Menge:
a) Hauptmenge: Verbindung **1**, R_f ca. 0,85, bei Tageslicht roter, bei 254 nm dunkler Fleck; b) geringe Menge von **2**, R_f ca. 0,68, bei Tageslicht schwach gelblicher, bei 254 nm stark bläulich fluoreszierender Fleck.
2. nach Umkrist. aus AcOH: nur 1 Substanz (**1**).

Cyclisierung von 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure zu 6-Oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]thiophen (**2**)

5,0 g 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wurden 4 Stdn. in PPA (bereitet aus 40 ml konz. H_3PO_4 und 80 g P_2O_5) auf 100—110° (Badtemp.) erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag mit Wasser, verd. NaOH und wieder mit Wasser gewaschen: 3,2 g **2** (grünlich-gelb), nach Umkrist. aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle gelbliche Kristalle, Schmp. 180—181°.

$C_{15}H_8OS$. Ber. C 76,25, H 3,41. Gef. C 76,49, H 3,46.

Oxydativer Abbau von **2**

1,0 g **2** wurde 18 Stdn. in einer Mischung aus 30 ml AcOH, 5 ml Ac_2O und 10 ml 98proz. H_2O_2 unter Rückfluß erhitzt. Der nach Eindampfen verbliebene feste Rückstand wurde mit 20 ml $SOCl_2$ 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde zur Trockene destilliert, der Rückstand mit 1 ml Anilin in 5 ml Benzol 5 Min. am Wasserbad erwärmt. Danach wurde abermals eingedampft und der Rückstand mehrfach aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert: bräunlich-gelbe Kristalle (**3**), Schmp. 214—216°.

Zum Vergleich wurde Anthrachinon-1-sulfanilid (**3**) nach *Ullmann* und *Kertes*² hergestellt: gelbe Kristalle, nach Umkrist. aus Toluol Schmp. 216—218°.

Der Mischschmp. der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte zeigte keine Depression; die IR-Spektren stimmten überein.

Umlagerung von **1** zu **2**

1,5 g **1** wurden in PPA (bereitet aus 40 g P_2O_5 und 20 ml konz. H_3PO_4) 2,5 Stdn. unter N_2 bei 110—120° (Badtemp.) gerührt. Dann wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und nach längerem Stehen abgesaugt: 1,4 g Rohprodukt; nach Umkrist. aus AcOH gelbe Kristalle, Schmp. 178 bis 180°.

Das so erhaltene **2** ist nach Mischschmp., Dünnschichtchromatogrammen und IR-Spektrum mit dem bekannten 6-Oxo-6*H*-anthra[1,9-*bc*]thiophen³ identisch.

Alle Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer Infracord 137 aufgenommen. Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroytischen Laborato-

rium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.

Die Massenspektren wurden auf dem Massenspektrometer SMI-B (Varian MAT, Bremen) der Technischen Hochschule Wien von Herrn Dipl.-Ing. *K. Varmaza* aufgenommen.

Wir danken der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für die Förderung dieser Arbeit.