

SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DES THIALENS

(CYCLOPENTA-THIAPYRAN)

R. Mayer und J. Franke

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden,
Deutschland

V. Horák und I. Hanker

Institut für Organische Chemie der Karls-Universität Prag, CSSR

R. Zahradník

Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten Prag, CSSR

(Received 9 May 1961)

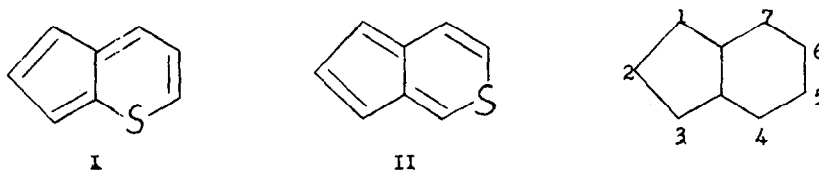
DIE Synthese des Cyclopenta-thiapyrans, von uns Thialen (I) genannt und bereits 1957 als pseudo-Azulen vorausgesagt,¹ bereitete Schwierigkeiten. Es ist nur kurze Zeit als blau-violettes Öl beständig und wandelt sich vor allem bei Luftzutritt rasch in eine in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlösliche und äußerst thermostabile Masse um, aus der es nicht mehr zu regenerieren ist. Nur in seinen relativ beständigen Lösungen kann I untersucht und weiterverarbeitet werden.

Im Gegensatz dazu ist das 1959 von Anderson und Mitarbeitern² synthetisierte orangerote kristalline pseudo-Azulen Isothialen (II) haltbar.

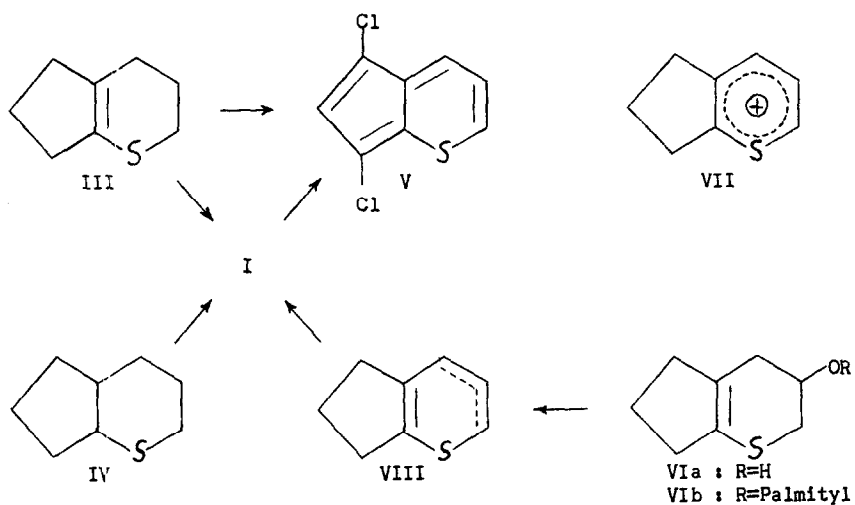
¹ R. Mayer, Angew.Chem. **69**, 481 (1957).

² A.G. Anderson, Jr., W. F. Harrison, R. G. Anderson und A. G. Osborne, J.Amer.Chem.Soc. **81**, 1255 (1959).

Diese Unterschiede werden auch aus Stabilitätsberechnungen deutlich, wonach II energetisch gegenüber I etwas begünstigt ist.³



Ausgehend vom Cyclopentanon-o-carbonsäureester gelang die Synthese des Thialens (I) durch katalytische Dehydrierung des leicht erhältlichen III⁴ oder IV⁵ mit Pd-Kohle in der Dampfphase.



³ unveröffentlicht, R. Zahradník.

⁴ I. Liebster, Diplomarbeit Universität Leipzig (1958); A. Hypko, Diplomarbeit Technische Hochschule Dresden (1960); vgl. R. Mayer und I. Liebster, *Angew.Chem.* 70, 105 (1958).

⁵ Synthese wird anderenorts veröffentlicht.

I ist löslich in 30-proz. Schwefelsäure sowie in 85-proz. Phosphorsäure und lässt sich nach Verdünnen mit Wasser nur unter Verlusten in organische Lösungsmittel überführen. Auch die Reinigung an Al_2O_3 geringer Aktivität ist mit Substanzverlust verbunden.

Spektrum von I in Äther oder Cyclohexan: 232, (266), 348, 528-532 μ . I wurde als Trinitrobenzolat (Schmp. 128-130°) charakterisiert (Gef. für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$: C, 48,38; H, 2,76; N, 11,53; S, 9,72). Die Überführung des Hydrothialens III in I gelingt nur durch katalytische Dampfphasendehydrierung. Elementarer Schwefel verwandelt III bei höheren Temperaturen in eine rotorange, sublimierbare, bei 53° schmelzende Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{S}_2$, mit der wir uns ihrer neuartigen Struktur und ihres intensiven Pilzgeruches wegen gegenwärtig eingehend beschäftigen (vgl. 1.c.⁴).

Bei der Dehydrierung von III mit Chloranil in siedendem Dekalin entsteht nicht I, sondern das Dichlorthialen V, das nach der Chromatographie an Al_2O_3 (blaue Zone) und Kristallisation aus wässrigem Alkohol in fast schwarzen Nadeln vom Schmp. 95,5-96,5° anfällt (Lösungsfarbe: blau) (Gef. für $\text{C}_8\text{H}_4\text{SCl}_2$: C, 47,94; H, 2,51; S, 15,97; Cl, 34,82). Hauptmaxima im Spektrum: 244, 278, 348, 568 μ .

Das Thialen I entsteht auch aus dem Alkohol VIa beim Erwärmen der benzolischen Lösung in Gegenwart von p-Toluol-sulfosäure durch spontane Disproportionierung und Aromatisierung. Da I in saurer Lösung, vor allem in der Hitze, nicht besonders beständig ist, eignet sich diese Methode nicht zur präparativen Darstellung. Dazu muss vielmehr VIa oder VIb in der Dampfphase bei 260-300° über Al_2O_3 geleitet werden.

Die im Falle von VIb erhaltenen Produkte wurden massenspektroskopisch untersucht: Es dominiert erwartungsgemäss ein Peak der Masse 134. Ferner ist ein Peak der Masse 137 vorherrschend, der dem stabilen Ion VII entsprechen dürfte. Die Bildung des zu Grunde liegenden und dem Tropylium-Ion

analogen Grundkörpers unter den Bedingungen der Massenspektroskopie wurde übrigens an einem anderen Modell nachgewiesen⁶ und auch experimentell gesichert.⁷

Die spontane Bildung von I aus VI ist nur durch Disproportionierung des nicht zu isolierenden Diens VIII verständlich. Seine Hydrierprodukte III und IV wurden massenspektroskopisch (140 und 142) nachgewiesen und zudem chromatographisch isoliert.

Eine kombinierte Dehydratisierung und Dehydrierung von VI in der Dampfphase an einem Palladium-Kohle-Kontakt führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute an I.

Via wurde aus α -Chlor-cyclopentanon und Monomercapto-aceton hergestellt.^{5,8}

Entsprechend seinem quasiaromatischen Charakter ist Thialen (I) ausserordentlich leicht elektrophil substituierbar. So liess sich V auch direkt aus dem Thialen (I) mit N-Chlor-acetamid in Benzol und anschliessender chromatographischer Reinigung gewinnen (Gef. für $C_8H_4SCl_2$: C, 47,28; H, 2,08; Cl, 34,98). Schmp., Mischschmp. und Spektren waren mit dem aus III durch Behandlung mit Chloranil erhaltenen Präparat identisch.

Mit Oxalylchlorid reagiert I in Tetrachlorkohlenstofflösung bei Zimmertemperatur zu einer sowohl in Lösung als auch im festen Zustand roten Verbindung, die nach Veresterung mit Diazomethan und dreimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 103-109,5^o schmolz (Gef. für $C_{11}H_8O_3S$: C, 60,49; H, 3,96). Nach den Spektren, der Analyse und dem chemischen Verhalten handelt es sich dabei um den Monooxalylmethylester des Thialens. Im I.R.-

⁶ V. Hanuš und V. Čermák, Coll.Czech.Chem.Comm. 24, 1602 (1959).

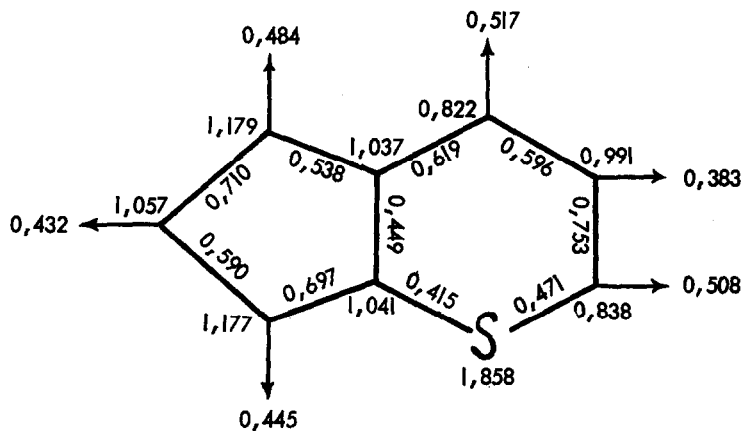
⁷ R. Pettit, Tetrahedron Letters No. 23, 11 (1960).

⁸ vgl. R. Kotva, Diplomarbeit Karls-Universität Prag (1957); O. Khek, Diplomarbeit Karls-Universität Prag (1958).

Spektrum liegt die der Ketogruppe zuzuordnende Bande bei 1620 cm^{-1} , die der Ester-CO-Gruppe entsprechende Bande bei 1732 cm^{-1} . Das möglicherweise vorliegende Isomerengemisch liess sich bisher noch nicht trennen.

Ein Gemisch von zwei isomeren Mononitro-thialenen wurde durch Umsetzung von I mit Tetranitromethan erhalten. Hier gelang es, das in der Chromatographiersäule schneller laufende Isomere in schönen orangen Nadeln zu isolieren (Schmp. $181,5\text{--}182^{\circ}$) (Gef. für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$: N, 7,88).

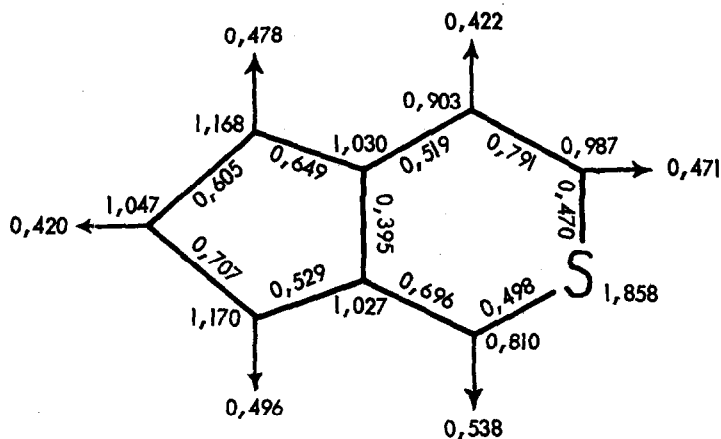
Das Thialen I und das Isothialen II sind mit dem Azulen isoelektronisch. Die Berechnung³ ergibt unter Verwendung der Orbitalenergien und Koeffizienten⁹ für Azulen¹⁰ in I und II für die Positionen 1 und 3 eine etwa gleiche maximale Elektronendichte:



Werte I.

⁹ H. C. Longuet-Higgins, *Trans.Faraday Soc.* **45**, 173 (1949);
C. A. Coulson, H. C. Longuet-Higgins, *Proc.Roy.Soc. A* **191**, 39 (1947).

¹⁰ C. A. Coulson and R. Daudel, *Dictionary of Values of Molecular Constants*, Vol. III (Erster Teil), S. 28. Centre National de la Recherche Scientifique.



Werte II.

Da beim Azulen und auch beim Isothialen (II)¹¹ in Übereinstimmung mit den Berechnungen elektrophile Substitutionen in 1 und 3 ablaufen und die Produkte strukturell gesichert sind, dürfen wir auch beim Thialen I eine elektrophile Substitution in 1' oder 3' erwarten. Nach den Berechnungen sind Positionen 7 (5) bei I bzw. 4 bei II nucleophilen bzw. radikalischen Substitutionen zugänglich.

Die Untersuchungen werden fortgeführt.

¹¹ A. G. Anderson, Jr. und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters No. 2, 11 (1960).