

Stanisław DACKA

**Prawidłowości substytucji elektrofilowych reakcji
benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofenu. II. Kwas benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-
-karboksylowy i niektóre jego pochodne ***

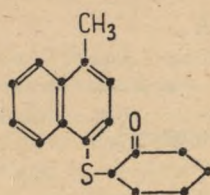
Закономерности молекулярно-электрофильных замещений реакций бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофена. II. Бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофено-5-карбоновая кислота и некоторые её производные

Electrophilic Substitution Reactions of Benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene. II. Benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene-5-carboxylic Acid and Its Derivatives

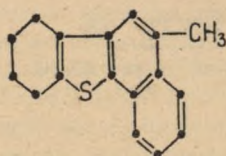
Jakkolwiek benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen był już dość dawno zsyntetyzowany, to jednak do chwili obecnej znane są tylko nieliczne jego pochodne, jak: chloro- [1], alkilo- [2], metoksy- [3] i formylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeny [4]. Dlatego też celowe było zbadanie podstawowych właściwości chemicznych wyżej wymienionego heteroarenu [5]. Rozwiązując ten problem w pierwszym etapie, opracowano jednoznaczna syntezę benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofenu podstawionego w pozycji 5 grupą karboksylową.

Przedmiotem bieżącego doniesienia są wyniki badań związanych z otrzymaniem oraz określeniem podstawowych właściwości chemicznych i fizycznych ostatnio wymienionego połączenia (6) oraz jego S,S-dwutlenopochodnej (18). Substratem w podjętych doświadczeniach był 1,4-metylonafylomerkaptocykloheksanon-2' (1), otrzymany przez kondensację 1,4-metylotionaftolu z 2-bromocykloheksanonem w środowisku zasadowym. Ketosiarczek (1) w obecności substancji odciągających wodę ulega cyklizacji do 5-metylo-7,8,9,10-tetrahydro-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofenu

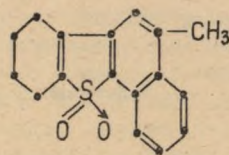
* Praca była częściowo finansowana przez PAN.



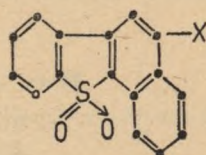
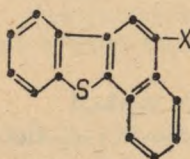
1.



2.



14.



3. $X=CH_3$
4. $X=CH_2Br$
5. $X=CHO$
6. $X=COOH$
7. $X=COOCH_3$
8. $X=COOC_2H_5$
9. $X=COOCH_2COC_6H_4Br$ (p-)
10. $X=COCl$
11. $X=CONH_2$
12. $X=CONHCH_3$
13. $X=CONHC_2H_5$

15. $X=CH_3$
16. $X=CH_2Br$
17. $X=CHO$
18. $X=COOH$

(2). Największą wydajność otrzymuje się, ogrzewając go z P_2O_5 w bezw. benzenie. Związek (2), odwodorniony w temp. 300° za pomocą selenu, przechodzi w 5-metylobenzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (3), który poddany bromowaniu za pomocą N-bromoimidu kwasu bursztynowego tworzy z dobrą wydajnością 5-bromometylobenzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (4). Bromek (4) poprzez sól z urotropiną przekształca się w 5-formylobenzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (5). Aldehyd (5) udało się utlenić podbrominem sodowym do poszukiwanego kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksyłowego (6). W celu bliższego scharakteryzowania kwasu karboksylowego (6) przyrządzono niektóre jego pochodne, jak: ester metylowy (7), etylowy (8), p-bromofenacylowy (9), chlorek kwasowy (10), amid (11), N-metyloamid (12) i N-etyloamid (13).

W następnym etapie badań opracowano syntezę kwasu S,S-dwutleno-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksyłowego (18). Produktem wyjściowym był S,S-dwutleno-5-metylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (15) otrzymany przez utlenienie metylozwiązku (3) nadtlaniem wodoru. Sul-

fon (15) przeprowadzono za pomocą N-bromoimidu kwasu bursztynowego w chloroformie z dobrą wydajnością w S,S-dwutleno-5-bromometylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (16). Bromek (16) przekształcono przy pomocy urotropiny w S,S-dwutleno-5-formylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (17), którego utlenianie prowadzi do kwasu S,S-dwutleno-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksyowego (18). Utleniając w warunkach drastycznych nadtlutkiem wodoru formylo- (5) i karboksy-związek (6) otrzymuje się również wyżej wymieniony kwas (18). Potwierdziły to widma w podczerwieni oraz wyniki analizy termicznej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Widma IR wykonano za pomocą spektrofotometru UNICAM SP-200. Związki analizowano w postaci wypraski z KBr. Widma NMR wykonano na aparacie TESLA-80.

1. 1,4-Metylnaftylomerkaptocykloheksanon-2' (1)

174 g (1 mol) 1,4-metylotionaftolu wkroplono do 120 ccm 35% NaOH, następnie wkroplono, energicznie mieszając, 177 g (1 mol) 2-bromocykloheksanonu, utrzymując cały czas temp. 20°. Mieszaninę rozcieńczono 1 l wody i ekstrahowano eterem. Eterowy roztwór przemyto wodą, wysuszono Na₂SO₄, oddestylowano rozpuszczalnik, a pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Jasnożółty olej o t. wrz. 196—199°C (3 mm Hg). Wyd. 222 g (81%).

2. 2,4-Dwunitrofenylohydrazon-1,4-metylnaftylomerkaptocykloheksanonu-2'

1,35 g (0,005 mola) związku (1) w 20 ccm metanolu i 0,99 g (0,005 mola) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny w 50 ccm metanolu i 1 ccm H₂SO₄ zmieszano i ogrzewano 5 min. Po oziębieniu odsączono wydzielony osad, który krystalizowano z mieszaniny benzen—heksan (1:2 v/v). Pomarańczowe igły o t.t. 190—192°. Wyd. 1,6 g. Hydrazon dobrze rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru C₂₃H₂₂N₄O₄S (450,52) obliczono: 12,44% N;
otrzymano: 12,19% N.

3. 5-Metylo-7,8,9,10-tetrahydro-benzo-[b]-nafto- -[2,1-d]-tiofen (2)

a) 40 g (0,147 mola) związku (1) rozpuszczono w 800 ccm benzenu, dodano 120 g P_2O_5 i ogrzewano do wrzenia 1 godz. Benzenowy roztwór zdekantowano znad osadu, a osad przemyto 300 ccm wrzącego benzenu. Połączone roztwory benzenowe przemyto wodą, wysuszono Na_2SO_4 i oddestylowano rozpuszczalnik. Pozostałość po zakrzepnięciu krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 35 ccm rozpuszczal.). Płytki o t.t. 76—77°. Wyd. 30 g (81%). Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i heksanie, miernie w metanolu i etanolu.

b) 40 g związku (1) i 120 g P_2O_5 ogrzewano 45 min. w temp. 170—180°. Osad wyrzucono na drobno tłuczony lód i ekstrahowano eterem. Dalszy tok postępowania jak w metodzie a). Wyd. 12 g (32%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{16}S$ (252,38) obliczono: 80,91% C, 6,39% H;

otrzymano: 81,01% C, 6,57% H.

IR (cm^{-1}): 718 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 750, 968, 990, 1020, 1080, 1130, 1150, 1240 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 850, 870, 900 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1440, 1505, 1599 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 1325 δ_{CH_2} ; 1388 $\delta_s CH_3$; 2920 $\nu_{asCH_2(CH_3)}$; 3050 ν_{asCH_2} .

NMR 1H (δ ppm w CCl_4) 1,77—2,12 m 4H[8,9(CH_2)₂]; 2,65 s 3H(CH_3); 2,65—3,12 m 4H[7,10(CH_2)₂]; 7,25—7,50 m 3H(2,3,6-H); 7,75—8,02 m 2H(1,4-H).

4. 5-Metylo-7,8,9,10-tetrahydro-benzo-[b]-nafto- -[2,1-d]-tiofenopikrynian

1,26 g (0,005 mola) związku (2) w 35 ccm etanolu i 1,15 g (0,005 mola) kwasu pikrynowego, w 15 ccm metanolu, zmieszano i ogrzewano 5 min. Wydzielony osad odsączono i krystalizowano z etanolu (1 g subst. z 50 ccm rozpuszczal.). Ciemnopomarańczowe igły o t.t. 171—172°. Wyd. 1,5 g (62%). Pikrynian łatwo rozpuszcza się w chloroformie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{19}N_3O_7S$ (481,49) obliczono: 8,73% N;

otrzymano: 8,62% N.

5. 5-Metylobenzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (3)

50,47 g (0,2 mola) związku (2) i 39,5 g (0,5 mola) selenu ogrzewano 24 godz. w temp. 300—320°. Po oziębieniu produkt reakcji rozpuszczono we wrzącym benzenie (1200 ccm), przesączono, oddestylowano rozpusz-

czalnik i krystalizowano z etanolu (1 g subst. z 30 ccm rozpuszczal.). Płytki o t.t. 96—97° (lit. [2, 4] t.t. 97°, 94°). Wyd. 30 g (61%). Metylozwiązek łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w heksanie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{12}S$ (248,35) obliczono: 82,22% C, 4,87% H;
otrzymano: 82,50% C, 5,14% H.

IR (cm^{-1}): 720 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 740, 970, 990, 1030, 1055, 1155, 1240 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 870 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1440, 1510, 1605 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$, 1380 $\delta_s CH_3$; 2960 $\nu_{as} CH_3$.

NMR 1H (δ ppm w CCl_4) 2,67 s 3H(CH_3); 7,22—8,07 m 9H (aromat.).

6. 5-Metylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-
-tiofenopikrynian

1,24 g (0,005 mola) związku (3) i 1,15 g (0,005 mola) kwasu pikrynowego przerobiono jak w pkt 4. Czerwone słupki o t.t. 161—162° (lit. [2] t.t. 161°) z etanolu (1 g subst. z 61 ccm rozpuszczal.). Wyd. 1,6 g (66%). Pikrynian łatwo rozpuszcza się w benzenie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{15}N_3O_7S$ (477, 46) obliczono: 8,80% N;
otrzymano: 8,92% N.

7. 5-Bromometylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-
-tiofen (4)

12,41 g (0,05 mola) związku (3) rozpuszczono w 200 ccm CCl_4 i dodano 9,07 g (0,051 mola) N-bromoimidu kwasu bursztynowego. Mieszaninę ogrzewano do wrzenia 7 godz., przesączono, a osad przemyto 150 ccm wrzącego CCl_4 . Z połączonych roztworów po zateżeniu do objętości 150 ccm i oziębieniu odsączono wydzielony bromek. Związek (4) (15 g) krystalizowano z benzenu (225 ccm). Igły o t.t. 184—185°. Wyd. 11,5 g (70%). Związek (4) miernie rozpuszcza się w chloroformie i cykloheksanie, trudno w etanolu i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{11}BrS$ (327,25) obliczono: 62,39% C, 3,39% H;
otrzymano: 62,10% C, 3,22% H.

IR (cm^{-1}): 720 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 665 ν_{C-Br} ; 740, 970, 1050, 1100, 1150, 1240 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 850, 890 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1435, 1515, 1610 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 1470 $\delta_s CH_2$.

NMR 1H (δ ppm w $CDCl_3$) 5,00 s 2H(CH_2Br); 7,30—8,37 m 9H (aromat.).

8. 5-Formylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (5)

6,54 g (0,02 mola) bromku (4) rozpuszczono w 120 ccm chloroformu i wkroplono podczas łagodnego wrzenia roztwór 3,34 g (0,024 mola) urotropiny w 24 ccm chloroformu. Wrzenie kontynuowano jeszcze 30 min., następnie oziębiono i odsączono wydzielony osad o t.t. 194—195° z rozkł. Wyd. 9 g. 9 g soli uroniowej zawieszono w 45 ml 50% kwasu octowego, ogrzewano do wrzenia 2 godz., a następnie dodano 10 ccm stęż. HCl i ogrzewanie kontynuowano jeszcze 5 min. Po oziębieniu rozcieńczono 70 ccm wody i odsączono wydzielony osad, który krystalizowano z cykloheksanu. Jasnożółte igły o t.t. 158—159° (lit. [4] t.t. 153—154°). Wyd. 4,1 g. (78%). Aldehyd łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{10}OS$ (262,33) obliczono: 77,84% C, 3,84% H;
otrzymano: 77,81% C, 3,73% H.

IR (cm^{-1}): 720 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 745, 980, 1030, 1060, 1145, 1245 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 890 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1440, 1515, 1585 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 1190, 1290, 1405 $\delta_{C-H(CHO)}$; 1690 $\nu_{C=O(CHO)}$.

NMR 1H (δ ppm w $CDCl_3$) 7,37—8,22 m 7H (aromat.); 8,35 s 1H(6-H); 9,17—9,42 m 1H(7-H); 10,31 s 1H(CHO).

9. 2,4-Dwunitrofenylohydrazon 5-formylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofenu

1,31 g (0,005 mola) aldehydu (5) w 120 ccm etanolu i 0,99 g 2,4--dwunitrofenylohydrazyny w 50 ccm etanolu przerobiono jak w pkt 2. Związek przemyto 20 ccm metanolu i 100 ccm cykloheksanu. Czerwone igły o t.t. 309—310° z rozkł. Wyd. 1,5 g (65%). Hydrazon miernie rozpuszcza się w metanolu, etanolu, benzenie i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{14}N_4O_4S$ (442,46) obliczono: 12,66% N;
otrzymano: 12,64% N.

10. Kwas benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksyłowy (6)

Do roztworu podbrominu sodowego przygotowanego z 9 g bromu i 6 g NaOH, wkroplono 5,2 g (0,02 mola) aldehydu (5) w 400 ccm dioksanu i mieszano 30 godz. w temp. 18°. Poreakcyjną mieszaninę rozcieńczono 300 ccm wody, osad odsączono, a przesącz wyekstrahowano eterem. Alka-

liczną wodną ciecz zakwaszono stęż. HCl i odsączono wydzielony osad, który krystalizowano z mieszaniny tetrahydrofuran—benzen (1:2 v/v) (1 g subst. z 40 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 311—312°. Wyd. 1 g (18%). Kwas miernie rozpuszcza się w tetrahydrofuranie i dioksanie, trudno w metanolu, benzenie i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{10}O_2S$ (278,33) obliczono: 73,36% C, 3,62% H;
otrzymano: 73,30% C, 3,59% H.

IR (cm^{-1}): 720 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 740, 960, 1010, 1030, 1140, 1250 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 860 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1455, 1515, 1585 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 910, 1308, 1405 δ_{OH} i $\nu_{C-O(COOH)}$; 2900, $\nu_{OH(COOH)}$; 1680 $\nu_{C=O(COOH)}$.

11. Ester metylowy kwasu benzo-[b]-nafto-
-[2,1,-d]-tiofeno-5-karboksyłowego (7)

2 g (0,007 mola) kwasu (6) zawieszono w 30 ccm benzenu i dodano eterowy roztwór dwuazometanu do uzyskania trwałego żółtego zabarwienia. Całość ogrzewano do wrzenia 30 min., przesączono, odpędzono rozpuszczalnik pod zm. ciśn., a pozostały osad krystalizowano z metanolu (1 g subst. z 250 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 163—164°. Wyd. 1,7 g (81%). Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{12}O_2S$ (292,36) obliczono: 73,95% C, 4,14% H;
otrzymano: 73,90% C, 4,03% H.

12. Ester etylowy kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-
-tiofeno-5-karboksyłowego (8)

2 g (0,007 mola) kwasu (6) zawieszono w 50 ccm benzenu i dodano eterowy roztwór dwuazoetanu. Dalszy tok postępowania jak w pkt 11. Etyloester po krystalizacji z heksanu (1 g subst. z 50 ccm rozpuszczal.) przedstawiał słupki o t.t. 131—132°. Wyd. 1,6 g (72%). Związek łatwo rozpuszcza się w benzenie i cykloheksanie, miernie w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{14}O_2S$ (306,39) obliczono: 74,48% C, 4,61% H;
otrzymano: 74,55% C, 4,78% H.

NMR 1H (δ_{ppm} w CCl_4) 1,32—1,60 m 3C(CH_3); 4,25—4,60 m 2H(CH_2); 7,15—8,10 m 7H (aromat.); 8,56 s 1H(6-H); 8,90—9,15 m 1H(7-H).

13. Ester p-bromofenacylowy kwasu benzo-[b]-
-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksylowego (9)

1 g (0,0035 mola) kwasu (6) zawieszono w 15 ccm wody i zobojętniono 5% NaOH do $pH=8$. Ciecz zadano 1 g bromku p-bromofenacylowego rozpuszczonego w 20 ccm etanolu i ogrzewano 1 godz. do wrzenia. Wydzielony osad odsączono na zimno i krystalizowano z acetonu (1 g subst. z 60 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 169—170°. Wyd. 1,3 g (72%). Ester łatwo rozpuszcza się w benzenie i chloroformie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{25}H_{15}BrO_3S$ (475,37) obliczono: 63,17% C, 3,18% H;
otrzymano: 62,94% C, 3,01% H.

14. Chlorek kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-
-5-karboksylowego (10)

3 g (0,011 mola) kwasu (6) zawieszono w 50 ccm $SOCl_2$ i ogrzewano do całkowitego rozpuszczenia się osadu (1 godz.). Nadmiar chlorku tionylu odciągnięto pod zm. ciśn., a suchą pozostałość krystalizowano z bezw. benzenu (1 g subst. z 50 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 176—177°. Wyd. 2,8 g (88%). Chlorek łatwo rozpuszcza się w chloroformie i dioksanie, trudno w heksanie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_9ClOS$ (296,78) obliczono: 68,80% C, 3,06% H;
otrzymano: 68,88% C, 2,95% H.

15. Amid kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-
-5-karboksylowego (11)

1 g (0,003 mola) chlorku (10) zawieszono w 50 ccm 30% amoniaku i wytrząsano 1 godz. Osad odsączono, przemyto wodą i krystalizowano z mieszaniny tetrahydrofuran—cykloheksan (1:2 v/v) (1 g subst. z 200 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 316—317°. Wyd. 0,8 g (86%). Amid łatwo rozpuszcza się w tetrahydrofuranie i acetonie, trudno w benzenie i metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{11}NOS$ (277,35) obliczono: 5,05% N;
otrzymano: 4,74% N.

16. N-metyloamid kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-
-tiofeno-5-karboksylowego (12)

1 g (0,003 mola) chlorku (10) zawieszono w 30 ccm 20% metyloaminy. Dalszy tok postępowania jak w pkt 15. Związek po krystalizacji z chlo-

roformu (1 g subst. z 80 ccm rozpuszczal.) przedstawiał dobrze wykształcone igły o t.t. 284—285°. Wyd. 0,8 g (82%). Metyloamid łatwo rozpuszcza się w tetrahydrofuranie, trudno w metanolu, etanolu i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{18}H_{13}NOS$ (291,37) obliczono: 4,81% N;
otrzymano: 4,58% N.

17. N-etyloamid kwasu benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-
-tiofeno-5-karboksylowego (13)

1 g (0,003 mola) chlorku (10) i 50 ccm 25% N-etyloaminy przerobiono jak w pkt 15. Związek krystalizowano z benzenu (1 g subst. z 30 ccm rozpuszczal.). Igły o t.t. 250—251°. Wyd. 0,85 g (82%). Etyloamid łatwo rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i etanolu, trudno w heksanie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{19}H_{15}NOS$ (305,40) obliczono: 4,59% N;
otrzymano: 4,60% N.

18. S,S-dwutleno-5-metylo-7,8,9,10-tetrahydro-
-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofen (14)

1 g (0,004 mola) związku (2) zawieszono w 50 ccm kwasu octowego, dodano 10 ccm 30% H_2O_2 i ogrzewano 1 godz. w temp. 100°. Roztwór zadano 70 ccm wody i odsączono wydzielony osad, który krystalizowano z metanolu. (1 g subst. ze 100 ccm rozpuszczal.). Prostokątne płytki o t.t. 202—203°. Wyd. 0,98 g (87%). Sulfon łatwo rozpuszcza się w chloroformie i acetonie, trudno w heksanie i cykloheksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{16}O_2S$ (284,38) obliczono: 71,80% C, 5,67% H;
otrzymano: 71,68% C, 5,59% H.

IR (cm^{-1}): 725 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 1142, ν_{SO_2} ; 1295 ν_{asSO_2} ; 765, 785, 975, 1025, 1190 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 875, 885 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1470, 1528, 1600 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 1400, 1430, 1445 δ_{CH_2} ; 1378 δ_{CH_3} ; 2940 ν_{asCH_3} .

NMR 1H (δ ppm w $CDCl_3$) 1,70—2,00 m 4H(8,9-[CH_2] $_2$); 2,40—2,55 m 4H(7,10-[CH_2] $_2$); 2,60 s 3H(CH_3); 7,10 s 1H(7-H); 7,37—7,62 m 2H(2,3-H); 7,80—8,00 m 1H(4-H); 8,15—8,37 m 1H(1-H).

19. S,S-dwutleno-5-metylo-benzo-[b]-nafto-
-[2,1-d]-tiofen (15)

Do 10 g (0,035 mola) metylozwiązku (3) rozpuszczonego w 300 ccm kwasu octowego, dodano 50 ccm 30% H_2O_2 i ogrzewano do wrzenia 1 godz.

Wydzielony żółty osad odsączono na zimno, rozpuszczono w chloroformie i przepuszczono przez słupek z Al_2O_3 . Sulfon po krystalizacji z acetonu (1 g subst. z 70 ccm rozpuszczal.) przedstawiał żółtozielone płytki o t.t. 256—257°. Wyd. 9 g (77%). Związek trudno rozpuszcza się w chloroformie, metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (280,35) obliczono: 72,83% C, 4,31% H;
otrzymano: 72,78% C, 4,12% H.

IR (cm^{-1}): 710 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}}$; 1150 ν_{SO_2} ; 1290 ν_{asSO_2} ; 755, 970, 1030, 1045, 1120, 1210 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2); 870 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1460, 1518, 1587 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$; 1385, 1478 δ_{CH_3} .

20. S, S - dwutleno - 5 - bromometylo - benzo - [b] -
- nafto - [2, 1 - d] - tiofen (16)

5,6 g (0,02 mola) związku (15) w 600 ccm CCl_4 , 3,56 g (0,02 mola) N-bromoimidu kwasu bursztynowego i 0,1 g nadtlenu benzoilu przerobiono jak w pkt 7. Związek (6 g) krystalizowano z benzenu (180 ccm). Dobrze wykształcone igły o t.t. 242—243°. Wyd. 5,2 g (73%). Bromek miernie rozpuszcza się w chloroformie, trudno w metanolu i etanolu.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}_2\text{S}$ (359,25) obliczono: 56,84% C, 3,09% H;
otrzymano: 56,98% C, 2,93% H.

IR (cm^{-1}): 715 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}}$; 1150 ν_{SO_2} ; 1295 ν_{asSO_2} ; 675 $\nu_{\text{C}-\text{Br}}$; 760, 980, 1050, 1120, 1220, 1245 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2); 885 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1450, 1520, 1600 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$; 1370, 1470 δ_{CH_2} .

21. S, S - dwutleno - 5 - formylo - benzo - [b] - nafto -
- [2, 1 - d] - tiofen (17)

3,59 g (0,01 mola) bromku (16) w 150 ccm chloroformu i 1,67 g (0,012 mola) urotropiny przerobiono jak w pkt 8. Związek po krystalizacji z 50% mieszaniny benzen—cykloheksan (1 g subst. z 50 ccm rozpuszczal.) przedstawiał żółte igły o t.t. 249—250°. Wyd. 2,8 g (95%). Aldehyd łatwo rozpuszcza się w benzenie, trudno w metanolu, etanolu i chloroformie.

Analiza:

Dla wzoru $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{S}$ (294,33) obliczono: 69,37% C, 3,42% H;
otrzymano: 69,49% C, 3,57% H.

IR (cm^{-1}): 725 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{S}}$; 1145 ν_{SO_2} ; 1290 ν_{asSO_2} ; 748, 800, 970, 1050, 1115 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2); 880 $\delta_{\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1460, 1515, 1615 $\nu_{\text{C}_{\text{Ar}}=\text{C}_{\text{Ar}}}$; 1195, 1415 $\delta_{\text{C}-\text{H}(\text{CHO})}$; 1690 $\nu_{\text{C}=\text{O}(\text{CHO})}$.

22. 2,4-Dwunitrofenylohydrazon S,S-dwutleno-5-formylo-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofenu

1,47 g (0,005 mola) aldehydu (17) i 0,99 g (0,005 mola) 2,4-dwunitrofenylohydrazyny przerobiono jak w pkt 9. Czerwone igły o t.t. 327—328° z rozkł. Wyd. 1,5 g (63%). Hydrazon trudno rozpuszcza się w metanolu, etanolu, chloroformie i benzenie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{23}H_{14}N_4O_6S$ (474,46) obliczono: 11,81% N;
otrzymano: 11,87% N.

23. Kwas S,S-dwutleno-benzo-[b]-nafto-[2,1-d]-tiofeno-5-karboksyłowy (18)

1 g (0,0035 mola) kwasu (6) lub 1 g (0,0038 mola) formylozwiązku (5) zawieszono w 50 ccm kwasu octowego, dodano 8 ccm H_2O_2 i ogrzewano 1 godz. do wrzenia. Po oziębieniu rozcieńczono 50 ccm wody i odsączono wydzielony osad, który krystalizowano z metanolu (1 g subst. ze 180 ccm rozpuszczal.). Słupki o t.t. 304—305°. Wyd. 0,95 g (85%). Związek miernie rozpuszcza się w tetrahydrofuranie i dioksanie, trudno w benzenie i heksanie.

Analiza:

Dla wzoru $C_{17}H_{10}O_4S$ (310,33) obliczono: 65,80% C, 3,25% H;
otrzymano: 65,77% C, 3,34% H.

IR (cm^{-1}): 720 $\nu_{C_{Ar}-S}$; 1150 ν_{SO_2} ; 1300 ν_{asSO_2} ; 750, 1005, 1025, 1045, 1190 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2); 870 $\delta_{C_{Ar}-H}$ (subst. 1, 2, 3, 4, 5); 1460, 1515, 1575 $\nu_{C_{Ar}=C_{Ar}}$; 908 $\delta_{OH(COOH)}$; 1250, 1400 δ_{OH} i $\nu_{C-O(COOH)}$; 3050 $\nu_{OH(COOH)}$; 1680 $\nu_{C=O(COOH)}$.

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi zw. Drowi Marianowi Janczewskiemu za cenne uwagi dotyczące wykonywania pracy.

PIŚMIENNICTWO

1. Rabindram K., Tilak B.: Proc. Indian. Acad. Sci. 37A, 557 (1953).
2. Carruthers W., Steward K.: J. Chem. Soc. 1965, 6221.
3. Nasipuri D., De Dalal Ila, Ghosh S.: Synthesis 1977, 59.
4. Buu-Hoi M., Croisy A., Jauquignon B.: J. Chem. Soc. C 1969, 339.
5. Dacka S., Janczewski M.: Polish J. Chem. 54, 863 (1980).

РЕЗЮМЕ

Так как бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен был уже значительно давно синтезирован, однако до настоящего времени известны только незначительные его производные, а именно: хлор-[1], алкил-[2], метокси-[3] и формил-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофены-[4]. Поэтому в данной работе представлено результаты исследований связанные с получением и определением основных химических и физических свойств бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофено-5-карбоновой кислоты (6), а также её S,S-двуокиси (18). Субстратом в этих опытах был 1,4-метилонфтиломеркапто-циклогексанон-2 (1), полученный в реакции конденсации 1,4-метилотионафтола с 2-бромциклогексаноном в щелочной среде. Кетон (1) в присутствии отягивающих воду веществ, подвергается циклизации, переходя в 5-метило-7,8,9,10-тетрагидробензо-[b]-нафто-[2,1-d]-теофен (2). Самую большую эффективность можно достичь, если кетон подогревается с P_2O_5 в безводном бензене. Дегидрированное соединение (2) в темп. 300° при помощи селена, переходит в 5-метило-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (3), который поддан бромированию при помощи N-бромсукцинимид образует с хорошей производительностью бромометилбензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (4). Бромид (4) через соль с уротропином переходит в 5-формило-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (5). Альдегид (5) окислено при помощи NaBrO и получено бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофено-5-карбоновую кислоту. Кислота (6) была охарактеризована при помощи метилового (7), этилового (8) и p-бромфенацилового (9) эфиров, а также хлоргидрата кислоты (10), амида (11), N-метилоамида (12), N-этиламида (13).

Следующий этап исследований — это разработка синтеза S,S-двуокисьбензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофено-5-карбоновой кислоты (18). Исходным продуктом был S,S-двуокись-5-метило-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (15), получен в процессе окисления при помощи H_2O_2 метилового соединения (3). Сульфон (15) при помощи N-бромсукцинимид переходил с хорошей производительностью в S,S-двуокись-5-бромометило-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (16). Бромид (16) при помощи уротропина переходил в S,S-двуокись-5-формило-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофен (17). Окисление альдигида (17) даёт S,S-двуокись-бензо-[b]-нафто-[2,1-d]-тиофено-5-карбоновую кислоту (18). Окисляя в сильнодействующих условиях формило- (5) и кислоту (6) при помощи H_2O_2 , получено также вышепредставленную кислоту (18). Об этом свидетельствуют инфракрасные спектры и результаты термического анализа.

SUMMARY

Though benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene was synthesized a long time ago, only some of its derivatives such as chloro-[1], alkyl-[2], methoxy-[3], as well as formylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d] thiophene-[4] have been known so far. The aim of this communication is to present the results of studies on the preparation and determination of basic chemical and physical properties of benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene-5-carboxylic acid (6) as well as S,S-dioxy derivative (18). The starting compound was 1,4-methylnaphthylmercaptocyclohexanone 2' (1) prepared by condensation of 1,4-methylthionaphthol and 2-bromocyclohexanone in the basic medium. Ketone (1) in the presence of condensing agent undergoes cyclization to 5-methyl-7,8,9,10-tetrahydrobenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (2). The greatest yield is achieved by its heating with P_2O_5 in dry benzene. Tetrahydromethyl compound

(2) dehydrogenated at 300° by selenium forms 5-methylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (3), which after bromination by N-bromosuccinimide gives 5-bromomethylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (4), in a good yield. Bromide (4) through the salt with urotropine was transformed into 5-formylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (5). Aldehyde (5) was oxidized by NaBrO into the required benzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene-5-carboxylic acid (6). To characterize the carboxylic acid (6) some of its derivatives have been prepared: methyl ester (7), ethyl ester (8), p-bromophenacyl ester (9), acid chloride (10), amide (11), N-methyl amide (12), and N-ethyl amide (13).

In further studies the synthesis of S,S-dioxybenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene-5-carboxylic acid (18) has been carried out. The initial product S,S-dioxy-5-methylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (15) was obtained by oxidation of methyl compound (3) by H_2O_2 . Sulfone (15) was transformed into S,S-dioxy-5-bromomethylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (16) in a good yield by N-bromosuccinimide in chloroform. Bromide (16) was converted by urotropine into S,S-dioxy-5-formylbenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene (17), which after oxidation formed S,S-dioxybenzo-[b]-naphtho-[2,1-d]-thiophene-5-carboxylic acid (18). By oxidizing formyl (5) and carboxy compound (6) under the extreme conditions by H_2O_2 , the above mentioned acid (18) has also been obtained. Its structure has been confirmed by infrared spectra and thermal analysis results.

