

Darstellung von Deuteriothiophenen durch Wasserstoffaustausch.

Von
H. Schreiner.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Einleitung.

Die Darstellung von Deuteriumverbindungen des Thiophens, insbesondere des Tetradeuteriothiophens, ist für die Strukturaufklärung dieses heterocyclischen fünfgliedrigen Dienringes wichtig. Bei der Substitution des Wasserstoffs im Thiophenmolekül durch Deuterium, das heißt durch Verdoppelung der Masse der Substituenten, wird das Schwingungsspektrum in bestimmter Weise beeinflusst. Die ramanspektroskopische Untersuchung gestattet den Frequenzübergang zu deuten und damit Aussagen über die Molekülstruktur zu machen (vgl. K. W. F. Kohlrausch und H. Schreiner¹).

W. Steinkopf und M. Boetius² beschreiben die Darstellung des Tetradeuteriothiophens aus Tetrachlormercurithiophen und Deuteriumchlorid. Für die Zersetzung von $C_4S(HgCl)_4$ wird 18%ige schwere Salzsäure verwendet. Dieser Darstellungsweg wurde mit leichter Salzsäure überprüft und eine Wasserstoffbilanz aufgestellt (vgl. Tabelle 1).

0,25 g HCl, das sind 6,6% und 1,09 g H_2O , das sind 3,3% gehen bei der Rückgewinnung verloren. Wenn z. B. 35 g schweres Wasser zur Verfügung stehen, so können bei dreimaliger Wiederholung der Zersetzungsreaktion mit schwerer Salzsäure 5,8 g Tetradeuteriothiophen erhalten werden. Jedoch muß die schwere Salzsäure von 10,26% wieder auf 18% gebracht werden. Die Salzsäure wurde in einer Ganzglas-

¹ Acta phys. Austriaca 1, 373 (1948).

² Liebigs Ann. Chem. 546, 208 (1941).

apparatur dargestellt (vgl. *A. Smits, G. J. Muller* und *F. A. Kröger*³). Das nach diesem Darstellungsverfahren erhaltene Thiophen zeigt sich wegen seiner nachträglich nicht mehr zu beseitigenden Fluoreszenz zur spektroskopischen Verwendung ungeeignet.

Tabelle 1.

Vor dem Versuch	Verbrauch	Nach dem Versuch
40,4 g HCl (18%ig)	3,41 g HCl	35,65 g HCl (10,26%ig)
7,32 g HCl		3,655 g HCl
33,08 g H ₂ O		31,99 g H ₂ O

M. Koizumi und *T. Titani*⁴ beschreiben einen katalytischen Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und schwerem Wasser bei 150° C mit Platinschwamm, wobei angeblich 2,8 der 4 Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden. Diese Angabe ist fraglich, da der Schluß nur indirekt aus dem verbrauchten schweren Wasser gezogen wird und eine erhebliche Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat.

Die Anwendung pyrogener Synthesen ist prinzipiell möglich, indem z. B. Dideuteroacetylen bei 300° über Pyrit geleitet wird. Wie *W. Steinkopf* und *G. Kirchhoff*⁵ gezeigt haben, bildet sich bei dieser Temperatur kein Benzol, jedoch sind in dem anfallenden öligen Reaktionsprodukt neben Thiophen eine Reihe von Verbindungen enthalten, die einen Deuteriumverlust bedeuten. Bei der gebotenen Sparsamkeit mit schwerem Wasser besitzen derartige Darstellungsverfahren in diesem Zusammenhang nur geringeres Interesse.

In der vorliegenden Arbeit wurden Tetradeuteriothiophen und teilweise deuterierte Thiophene durch Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure dargestellt.

Schüttelt man leichtes Thiophen mit 69%iger schwerer Schwefelsäure, so findet schon bei Zimmertemperatur ein Wasserstoffaustausch statt, wobei das Austauschgleichgewicht nach etwa 100 Stdn. nahezu erreicht wird. Die Säurekonzentration wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen mit 69% gewählt, da in diesem Fall die Sulfurierungsgeschwindigkeit des Thiophens vernachlässigbar klein ist. Es wurde auch leichtes Thiophen mit schwerem Wasser geschüttelt, doch konnte bei Temperaturen von 100° C und längerer Schütteldauer mit Hilfe der Dichtebestimmung kein Wasserstoffaustausch nachgewiesen werden. Falls es zu einem Austausch kommt, ist er jedoch so gering, daß er mittels der Dichtebestimmung nicht erfaßbar ist.

³ Z. physik. Chem., Abt. B **38**, 178 (1938).

⁴ Bull. chem. Soc. Japan **13**, 95 (1938); Chem. Zbl. 1938 II, 42.

⁵ Liebigs Ann. Chem. **403**, 1 (1914).

Der oben beschriebene Wasserstoffaustausch findet bei allen ähnlichen Substitutionen statt. Bei niederen Konzentrationen sind die H^+ - bzw. D^+ -Ionen, welche sich in der Nähe des Wasserstoffatoms des Ringes befinden, zum direkten Austausch befähigt. Bei höheren Konzentrationen wird einerseits der Wasserstoffaustausch rascher verlaufen, andererseits bestehen durch die Anwesenheit mehrerer sulfurierender Gruppen für eine Substitution günstige Bedingungen. Eine einmal getätigte $C-SO_3H$ -Bindung wird infolge ihrer größeren Stabilität für einen Austausch gegen H oder D nicht mehr in Frage kommen.

Man kann sich vorstellen, daß die Sulfurierung an derjenigen Stelle des Ringes vor sich geht, welche gerade am Wasserstoffaustausch beteiligt ist, es wäre aber auch denkbar, daß durch die Austauschreaktion an einer anderen Stelle des Ringes die Aktivierungsenergie für die Sulfurierung herabgesetzt wird, wodurch eine Substitution begünstigt würde.

Ganz allgemein läßt sich aussagen, daß der Wasserstoffaustausch durch die gleichen Einflüsse beschleunigt oder verzögert wird, wie die Substitution selbst (z. B. Sulfurierung).

Experimenteller Teil.

1. Ausgangsstoffe.

a) *Thiophendarstellung und Reinigung.* Das Ausgangsthiophen wurde nach C. Weygand⁶ aus Natriumsuccinat und Phosphortrisulfid synthetisiert. Das Reaktionsprodukt wurde wasserdampfdestilliert, mit KOH getrocknet und über Natriumsulfat im Stickstoffstrom 3mal fraktioniert. Diese Substanz ergab das nachfolgende Ramanspektrum (aufgenommen im Physikal. Institut der Technischen Hochschule in Graz; vgl. K. W. F. Kohlrausch und H. Schreiner, loc. cit.)

Aufnahme N 3692:

$\omega = 312$ (1 b d); 450 (4); 557 ($1\frac{1}{2}$); 604 (12); 650 (3 d); 686 (2 d); 746 (7); 834 (14); 864 ($1\frac{1}{2}$); 1032 (13); 1079 (13); 1357 (13); 1407 (14); 2090 (0); 2238 (1 b d); 3078 (1—2); 3115 (5).

Die Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen ist gut; die mit einem Ring bezeichneten Frequenzen gehören einer Verunreinigung an. Wahrscheinlich sind es ungesättigte Schwefelverbindungen, die bei der Synthese entstanden sind und durch bloße Fraktionierung nicht abtrennbar waren. An Hand der Frequenzen sind sie kaum zu identifizieren.

Eine Thiophenreinigung über die Chlormercuriverbindungen^{7, 8} und nachherige Zersetzung mit Salzsäure liefert ein Produkt, welches sich infolge Dunkelfärbens bei Belichtung für eine Ramanuntersuchung wenig eignet.

Eine völlige Abtrennung der oben beschriebenen Verunreinigungen vom Thiophen erreicht man durch Schütteln mit Schwefelsäure. Die Konzentration derselben wurde so gewählt, daß wohl die Verunreinigungen, nicht aber das

⁶ C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst. 1938.

⁷ O. Paolini und B. Silbermann, Gazz. chim. ital. 45/II, 385 (1915).

⁸ W. Steinkopf und A. Kollingstad, Liebigs Ann. Chem. 532, 288 (1937).

Thiophen davon angegriffen werden. Sie liegt bei 70%. Im folgenden ist das Spektrum eines so gereinigten Thiophens wiedergegeben:

Aufnahme N 3693:

$\omega = 448$ (4); 498 (0); 564 ($1/2$); 603 (8); 684 (2 d); 746 (6); 831 (12); 863 (2); 893 (0); 1030 (11); 1077 (11); 1356 (11); 1404 (12); 3077 (0 d); 3108 (3).

Aufnahmen A 353 und A 354:

$\omega = 453$ (3); 565 (1); 595 ($1/2$??); 606 (9); 688 (1—2 d); 750 (5 d); 824 (1); 835 (11—12); 868 (1—2); 904 (1); 1033 (10—11); 1080 (10—11); 1132 (1—2); 1348 ($1/2$); 1359 (10—11); 1390 (?); 1406 (12); 2998 (2); 3073 (8 d); 3084 (8 d); 3110 (13).

Wie das Ramanspektrum zeigt, erhält man durch die Reinigung mit Schwefelsäure ein sehr reines Thiophen; die Frequenzen, die bei der Aufnahme N 3692 verschiedenen Verunreinigungen zugeordnet wurden, treten nach der Reinigung nicht mehr auf. Dieses Präparat wurde mehrere 100 Stdn. belichtet, ohne sich zu verändern.

b) *Deuteriumoxyd*. Dieses stammt von der Norsk Hydro-Elektrisk, $\gamma_D = 0,9965$ (Atombruch, bezogen auf den Gesamtsauerstoff); $d_4^{20} = 1,10504$.

2. Darstellung der schweren Schwefelsäure.

Die Apparatur besteht aus 2 Normalschliffkölbchen, die im Abstand von zirka 20 cm mit einem Glasrohr von 10 mm innerem Durchmesser verbunden sind, zwei Vakuumhähnen, einem Manometer, Kältefalle und zwei mit

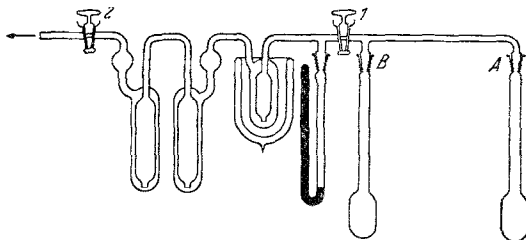


Abb. 1.

konz. Schwefelsäure gefüllten, gegeneinander geschalteten Waschflaschen (s. Abb. 1). Die Schliffe und Hähne sind mit teilweise hydratisiertem P_2O_5 gedichtet, das durch Hinzufügen desselben Wassers, welches für die Darstellung der Schwefelsäure Verwendung fand, dargestellt wurde. Die im Vak. ausgeheizte Apparatur wird durch Hahn 2 belüftet, wobei die Luft beim Passieren der Schwefelsäure-Waschflasche vorgetrocknet wird. Nach dem Durchstreichen der Kältefalle ($-78^\circ C$) enthält die einströmende Luft nach Angerer⁹ 10^{-9} mg Feuchtigkeit im Liter. An Schliff A befindet sich das SO_3 -Vorratskölbchen, an B ein leeres Kölbchen. Nach Abkühlen von A auf $-78^\circ C$ wird evakuiert und der Hahn 1 geschlossen. Darauf wird das SO_3 -Vorratsgefäß von einem zirka 50° -Wasserbad umgeben und das Kölbchen B auf $0^\circ C$ gekühlt. Ist ungefähr die gewünschte Menge SO_3 überdestilliert, so wird wieder mit trockener Luft belüftet und das Kölbchen B gewogen. Aus dem Gewicht des SO_3 wird diejenige Menge schweres Wasser weniger 0,1 bis 0,2 g in ein Kölbchen eingewogen, die mit dem ersteren die gewünschte Säurekonzentration von 69 Gew.-% ergibt. Beide Gefäße werden

⁹ E. v. Angerer, Technische Kunstgriffe, 5. Aufl., S. 80.

auf -78°C gekühlt, die Apparatur evakuiert und nach Schließen des Vakuummahnes *I* das gefrorene Wasser aufgetaut und das SO_3 auf das Wasser destilliert. Nach Wägen des Kölbchens wird das fehlende schwere Wasser hinzugewogen.

3. Wasserstoffaustausch zwischen leichtem Thiophen und schwerer Schwefelsäure.

Gewogene Mengen Thiophen und schwere Schwefelsäure (69%ig) werden bis zur Erreichung des Austauschgleichgewichtes bei Zimmertemp. heftig geschüttelt, wofür etwa 4 Tage notwendig sind. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn nach dem Versuch das Verhältnis von Protonium (H^1) zu Deuterium (H^2) sowohl im Thiophen als auch in der Schwefelsäure gleich ist. Wird der Versuch vor dem Erreichen des Gleichgewichtes abgebrochen, so wird von „Einstellung“ gesprochen. Der Deuteriumgehalt wird durch den Atombruch γ_D ausgedrückt. Es ist dies das Verhältnis Atome Deuterium zu den Gesamtwasserstoffatomen (Protium und Deuterium). Der jeweilige Deuteriumgehalt wurde aus der pyknometrisch bestimmten Dichte ermittelt (vgl. *H. Schreiner*¹⁰), unter Verwendung der linearen Beziehung zwischen dem Deuteriumgehalt und der Dichte (vgl. *Leonard, Weldon* und *Wilson*¹¹). Die Dichte des Ausgangsthiophens mit dem zwangsläufigen Isotopenanteil an Deuterium $\gamma_D = 0,00017$ ¹² wurde bestimmt, sie beträgt $d_4^{20} = 1,06462$. Für Thiophen mit einem $\gamma_D = 0$ errechnet sich daraus $d_4^{20} = 1,06461$. Die Dichte des Tetradeuterothiophens ($\gamma_D = 1$) beträgt nach *Steinkopf, Boetius*² $d_4^{20} = 1,11382$. Die Trennung des Thiophens von der Schwefelsäure wurde durch Destillation im geschlossenen evakuierten Raum in der oben beschriebenen Apparatur vorgenommen. Wenn sich das Kölbchen auf -36°C erwärmt hat, wird das Thiophen von den an der Glaswand festgefrorenen Eiskristallen durch Abgießen getrennt. Der Sulfurierungsverlust während des Austausches ist kleiner als 1%. Die Restsäure kann für die Anfangsstufe eines neuen Ansatzes Verwendung finden. Die „Einstellungen“ bei Zimmertemp. waren bei 48stündigem Schütteln 93,5%, bei 70stündigem etwa 99% des Austauschgleichgewichtes. Bei 40°C konnte schon nach 30 Stdn. Schütteldauer das Gleichgewicht zu 99% erreicht werden. Bei 4maligem Austausch wurde ein Produkt $\gamma_D = 0,967$ erhalten.

Teilweise deutierte Thiophene.

Obwohl diese Darstellungsart nur im Falle des Tetradeuterothiophens ein homogenes Reaktionsprodukt verspricht, wurden auch Zwischenprodukte mit einem γ_D von 0,25, 0,50 und 0,75 hergestellt. Ein Deuteriumgehalt von 0,25 entspricht für den Fall, daß eine reine Verbindung erhalten wird, einem Monodeuterothiophen. Der ramanspektroskopische Befund zeigt, daß diese Darstellungsart z. B. kein reines $2\text{-C}_4\text{H}_3\text{DS}$ (in jedem Thiophenmolekül ist ein Wasserstoff in α -Stellung durch Deuterium ersetzt) liefert, sondern daß es etwas $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ und $2,5\text{-C}_4\text{H}_2\text{D}_2\text{S}$ enthält. Wie beim chemischen Verhalten des Thiophens bei anderen Substitutionen, so wird auch hier bevorzugt in α -Stellungen ausgetauscht. Schon bei einem $\gamma_D = 0,36$ war ramanspektro-

¹⁰ *H. Schreiner*, Mikrochemie (im Druck).

¹¹ *L. H. P. Weldon* und *C. L. Wilson*, J. chem. Soc. London 1946, 235.

¹² *J. A. Swartout* und *M. Dole*, J. Amer. chem. Soc. 61, 2025 (1939).

skopisch kein leichtes C_4H_4S mehr nachweisbar. Obwohl man im Falle eines Produktes $\gamma_D = 0,50$ am ehesten ein homogenes $2,5-C_4H_2D_2S$ erwarten würde, wurden auch hier Mono- und Tri-deuterothiophen nachgewiesen. Absolut reine partiell deuterierte Thiophenverbindungen kann man nur über die entsprechenden Chlormercuriverbindungen und darauffolgende Zersetzung mit schwerer Salzsäure erhalten, die aber, wie oben erwähnt, eine schwer zu beseitigende Fluoreszenz zeigen und sich bei Belichtung dunkel färben. Die folgende Tabelle 2 enthält die gemessenen physikalischen Konstanten der hergestellten Deuterothiophene.

Tabelle 2.

γ_D	d_4^{20}	n_D^{20}	Kp. °C	bei mm Druck
0,00017	1,06462	1,5282	83,4	732,3
0,162	1,07257	1,5280	82,9	729,8
0,24	1,07624	1,5277	83,2	733,8
0,336	1,08114	1,5278	82,5	730,3
0,506	1,08951	1,5273	82,8	732,0
0,732	1,10062	1,5262	82,65	732,9
0,92	1,10988	1,5261	82,55	733,3
0,967	1,11220	1,5267	82,3	732,4

Zusammenfassung.

Die einzelnen Darstellungsmöglichkeiten für Tetradeuterothiophen wurden überprüft. Die Darstellung wurde schließlich durch wiederholten Wasserstoffaustausch zwischen Thiophen und 69%iger schwerer Schwefelsäure ausgeführt. Das Austauschgleichgewicht wurde anfänglich bei Zimmertemperatur und einer Schütteldauer von 100 Stdn., später bei 40° C und 30ständiger Schütteldauer nahezu erreicht. Es wurde auch die Darstellung von partiell deuterierten Thiophenen durchgeführt, doch konnten keine homogenen Reaktionsprodukte erhalten werden. So enthält z. B. ein Präparat mit einem Deuteriumgehalt entsprechend dem Dideuterothiophen auch Mono- und Trideuterothiophen.