

Organische Schwefelverbindungen, VIII<sup>1)</sup>

## Bildung von Thiophenen durch Pyrolyse von Dihydrothiopyranen, Reaktionen der Diels-Alder-Addukte aus Thiofluorenon und 1,3-Butadienen in der Hitze und unter Elektronenstoß

Barbara König<sup>2)</sup>, Jürgen Martens, Klaus Praefcke\*, Alexander Schönberg, Helmut Schwarz und Reinhard Zeisberg

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 18. Februar 1974

Aus Thiofluorenon (1) und 2,3-Dimethyl- bzw. 2,3-Diphenyl-1,3-butadien entstehen die Diels-Alder-Addukte **2a** bzw. **2b**, die thermisch nicht – weder in Lösung noch in Substanz –, wohl aber unter Elektronenstoß nach dem Retro-Diels-Alder-Prinzip zerfallen. Die Pyrolyse der Spiro-dihydrothiopyrane **2** in Substanz liefert die Thiophene **3** und **4**. Die Konstitutionsermittlung der neuen Verbindungen **2**, **3** und **4** beruht u. a. auf Massen-, <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

### Organosulfur Compounds, VIII<sup>1)</sup>

#### Formation of Thiophenes by Pyrolysis of Dihydrothiopyrans, Reactions of Diels-Alder Adducts from Thiofluorenone and 1,3-Butadienes under Heating and Electron-Impact Conditions

Thiofluorenone (1) reacts with 2,3-dimethyl- and 2,3-diphenyl-1,3-butadiene to give the Diels-Alder adducts **2a** and **2b** respectively. The adducts **2a** and **2b**, thermally stable either in solution or in the solid, decompose under electron-impact conditions according to the Retro-Diels-Alder principle. The pyrolysis of the spiro-dihydrothiopyranes **2** gives the thiophenes **3** and **4**. The constitution of the new compounds **2**, **3** and **4** finds confirmation from their mass, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-n.m.r. spectra.

Die durch Diels-Alder-Reaktion aus Thiofluorenon und Anthracen, Cyclopentadien sowie Tetrachlor-*o*-chinon erhältlichen überbrückten Dihydrothiopyrane zerfallen in Lösung schon bei Raumtemp. oder wenig erhöhten Temperaturen (max. etwa 50°C) nach dem Retro-Diels-Alder-Prinzip in die Ausgangskomponenten<sup>3,4)</sup>.

Im Unterschied hierzu bildet Thiofluorenon (1) mit 2,3-Dimethyl- und 2,3-Diphenyl-1,3-butadien sowohl in Lösung als auch in Substanz in exothermen Reaktionen (Schema 1) die wesentlich thermostabileren Dihydrothiopyrane **2a**<sup>3,5,6)</sup> bzw. **2b**<sup>3)</sup> in Ausbeuten über 80 %.

<sup>1)</sup> VII. Mitteil.: J. Martens und K. Praefcke, Chem. Ber. 107, 2319 (1974).

<sup>2)</sup> Deutsches Patentamt, München.

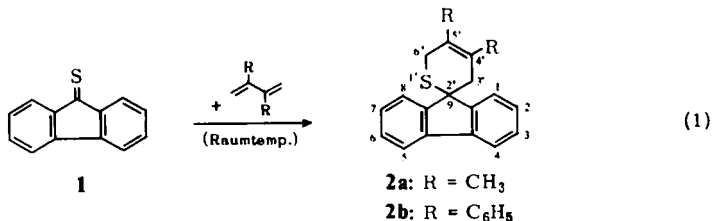
<sup>3)</sup> B. König, Teil der Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1967.

<sup>4)</sup> A. Schönberg und B. König, Chem. Ber. 101, 725 (1968).

<sup>5)</sup> A. Schönberg und B. König, Tetrahedron Lett. 1965, 3361.

<sup>6)</sup> W. J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1390 (1965).

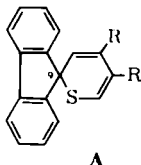
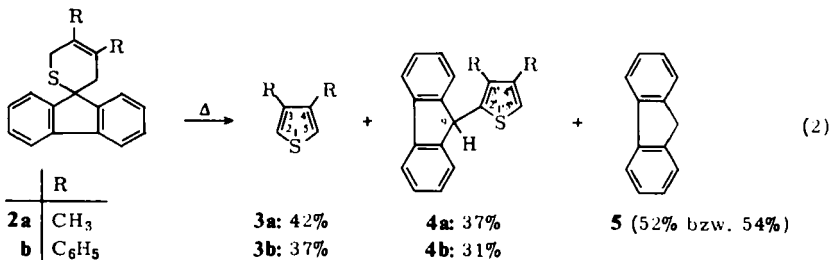
Wie an dem Ausbleiben der olivgrünen Farbe (Bildung von Thiofluorenon) zu erkennen ist, zeigen **2a** und **2b** in siedendem Benzol keine Retro-Diels-Alder-Reaktion.



Die Konstitutionszuordnung von **2a** und **2b** beruht auf Elementaranalysen, Abbaureaktionen (Chromsäureoxidation), <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Massenspektren (s. weiter unten) und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen, die durch Singulettsignale der quartären <sup>13</sup>C-9-Atome des Fluorensystems bei  $\delta_{\text{C}}$  51.2 ppm (**2a**) bzw. 51.4 ppm (**2b**) die Spiroanordnung in beiden Addukten unabhängig bestätigen.

### Pyrolyse der Diels-Alder-Addukte **2** in Substanz

Beim Überhitzen der Spiro-dihydrothiopyrane **2** im Schmelzpunktsröhrchen fällt auf, daß sich die Proben ab ca. 240°C zu zersetzen beginnen. Eine genauere Untersuchung dieses Effektes im präparativen Maßstab bei ca. 270°C unter Stickstoff hat nun ergeben, daß auch bei diesen Pyrolysen in Substanz keine Retro-Diels-Alder-Reaktionen ablaufen. Vielmehr erhält man hierbei entsprechend Schema (2) die substituierten Thiophene **3** und **4** sowie Fluoren (**5**) in den angegebenen Ausbeuten <sup>7)</sup>.



Im Unterschied zu den 3,4-disubstituierten Thiophenen **3a** und **b** sind die 2,3,4-trisubstituierten Thiophene **4a** und **b** bisher in der Literatur nicht beschrieben. Ihre Konstitution ergibt sich aus den Elementaranalysen, <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Massen-

<sup>7)</sup> Bei der Pyrolyse von **2a** isoliert man außerdem eine vierte Verbindung, die sich durch NMR-Vergleich als 2,3-Dimethyl-2-buten erwiesen hat; s. Versuchsteil.

spektren (s. weiter unten) und vor allem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen, die für die C-Atome in Position 9 des Fluorensystems Dublettresonanzen bei  $\delta_{\text{C}}$  48.4 ppm (**4a**) bzw. 48.8 ppm (**4b**) ergeben haben. Hiermit ist belegt, daß diese C-Atome je ein Wasserstoffatom tragen, wie im vergleichsweise vermessenen 9-Phenylfluoren mit einer  $^{13}\text{C}$ -Dublettresonanz von C-9 bei  $\delta_{\text{C}}$  54.5 ppm<sup>8)</sup>.

Aus diesem Grunde scheidet die alternative, durch einfache Dehydrierung von **2** denkbare Struktur eines Spiro-thiopyrans **A** für das zweite Pyrolyseprodukt (**4a** resp. **4b**) eindeutig aus, da die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von C-9 in **A** ein Singulett geben sollte.

Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Pyrolyseproduktes **4a** — eine Methylgruppe erscheint als Singulett (Position C-3'), die zweite als Dublett (Position C-4') — stützt Struktur **4a**. Die Singulettresonanz in **4a** bei  $\delta_{\text{H}}$  5.35 ppm wird von dem Proton in Position 9 des Fluorensystems hervorgerufen und taucht auch in **4b** bei  $\delta_{\text{H}}$  5.44 ppm auf, womit gezeigt ist, daß **4a** und **4b** 9-Thienylfluorene sind.

Die Positionen der Substituenten in 3- und 4-Stellung (**3a** und **3b**) bzw. in 2'-, 3'- und 4'-Stellung (**4a** und **4b**) ergeben sich klar aus den chemischen Verschiebungen der Thiophen-Protonenresonanzen. Im Falle **3a** und **3b** beobachtet man erwartungsgemäß nur eine Resonanz bei  $\delta_{\text{H}}$  6.79 ppm bzw. 7.29 ppm, die mit nur geringer Abweichung ebenfalls in **4a** und **4b** bei  $\delta_{\text{H}}$  6.69 ppm bzw. 7.19 ppm auftritt.

Die Massenspektren der neuen Thiophene **4a** und **4b** stehen im Einklang mit den sowohl durch  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie belegten Strukturen (MS-Daten s. Tab. 1).

Tab. 1<sup>a)</sup>. Auszug aus den Massenspektren von **3a**<sup>9)</sup>, **4a**, **4b** und 9-Phenylfluoren

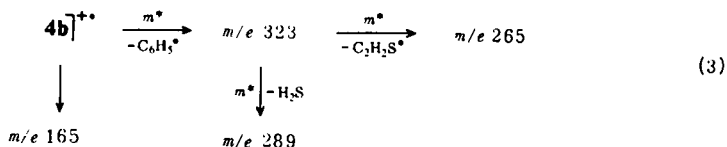
<i>m/e</i>	<b>3a</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>	9-Phenylfluoren
400 (M <sup>+</sup> )			100	
323			20	
289			10	
276 (M <sup>+</sup> )		80		
275		14		
265			14	
261		100		
242 (M <sup>+</sup> )				100
241				50
239				25
165		15	22	17
112 (M <sup>+</sup> )	70			
111	100			
97	45			

<sup>a)</sup> Die Intensitäten sind auf die Basispeaks  $\cong 100\%$  bezogen.

<sup>8)</sup> Die Differenz von etwa 6 ppm zwischen den  $^{13}\text{C}$ -9-Verschiebungen in **4a** und **4b** einerseits und 9-Phenylfluoren andererseits entspricht auch in der Richtung derjenigen zwischen Alkylthiophenen (2-Methyl- bzw. 2,5-Dimethylthiophen) und *meta*- bzw. *para*-Xylol; vgl. J. B. Stothers, „Carbon-13 NMR Spectroscopy“, Organic Chemistry, a series of monographs, Vol. 24, Hrsg.: A. T. Blomquist und H. Wasserman, Tab. 7.8, S. 253, und Tab. 5.61, S. 202, Academic Press, New York und London 1972. Dieses charakteristische Unterscheidungsmerkmal zwischen derart C-substituierten Thiophenen und Benzolderivaten betrachten wir als weiteren Beleg für die Formeln **4a** und **4b**.

<sup>9)</sup> Vgl. I. W. Kinney, jr. und G. L. Cook, Anal. Chem. 24, 1391 (1952).

Durch Defokussierungsaufnahmen bzw. Übergangssignale wird z. B. für **4b** die im Schema (3) formulierte Zerfallssequenz belegt.

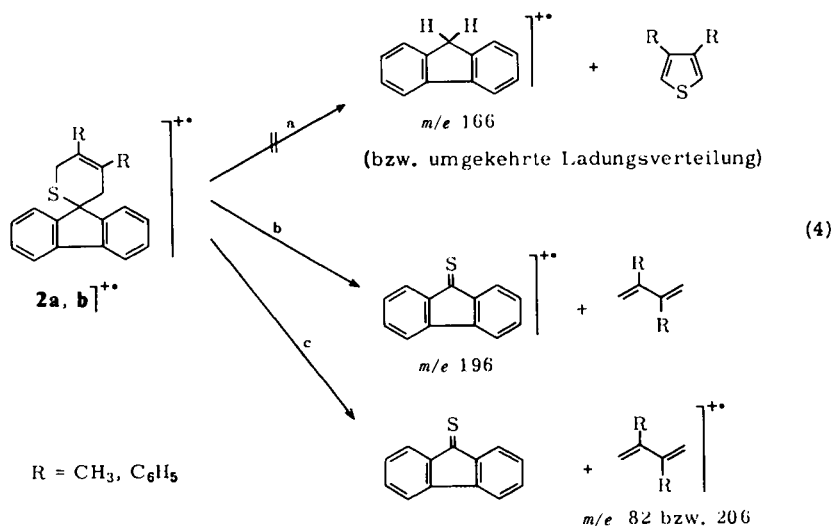


Die relative Bindungsfestigkeit der C-9–C-2'-Bindung in **4a** und **4b**, die sich wie bei 9-Phenylfluoren in der großen Intensität der Molekülionen bzw. der geringen des Bruchstückes  $m/e\ 165$  (Fluorenyl-Kation<sup>10</sup>) manifestiert, bestimmt das massenspektrometrische Verhalten (vgl. Tab. 1).

### Verhalten der Diels-Alder-Addukte **2** unter Elektronenstoß

Das ungewöhnliche thermische Verhalten der Diels-Alder-Addukte **2** einerseits und andererseits die Tatsache, daß es in der Literatur kontroverse Ansichten gibt bezüglich gemeinsamer Mechanismen von thermisch und elektronenstoßinduzierten Retro-Diels-Alder-Reaktionen<sup>11</sup>), veranlaßte uns zu einer genauen massenspektrometrischen Untersuchung der neuen Verbindungen **2a**<sup>3,5,6</sup>) und **2b**<sup>3</sup>).

**2a** und **2b** liefern bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung keine Ionen, die den Bruchstücken der thermischen Spaltung entsprechen (Schema 4, Weg a).



Alle Signale, die auf die direkte Bildung von Fluoren bzw. disubstituierten Thio-phenen hinweisen, fehlen in den Massenspektren. Wichtig ist, daß dieser Befund bei

<sup>10</sup>) J. H. Bowie, P. F. Donaghue, H. J. Rodda und B. K. Simons, *Tetrahedron* **24**, 3965 (1968)-

<sup>11</sup>) <sup>11a</sup>) H. Budzikiewicz, J. I. Braumann und C. Djerassi, *Tetrahedron* **21**, 1855 (1965). —

<sup>11b</sup>) R. C. Dougherty, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5780, 5788 (1968). — <sup>11c</sup>) A. Karpati, A. Rove, J. Deutsch und A. Mandelbaum, *ebenda* **95**, 4244 (1973). — <sup>11d</sup>) S. Hammerum und C. Djerassi, *ebenda* **95**, 5806 (1973), und weitere Literaturzitate dort.

einer Variation der Verdampfungstemperatur der Probe von +30°C bis +250°C nicht verändert wird. Hingegen werden in den Massenspektren von **2a** und **2b** Ionen aufgefunden, die als Produkte einer normalen elektronenstoßinduzierten Retro-Diels-Alder-Reaktion aufgefaßt werden müssen (Schema 4, Wege b und c, vgl. Tab. 2).

Tab. 2<sup>a)</sup>. Auszug aus den Massenspektren von **2**

<i>m/e</i>	Zusammen- setzung <sup>b)</sup>	Fehler <sup>c)</sup>	<b>2a</b>	<b>2b</b>
402 (M <sup>++</sup> )	C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> S <sup>++</sup>	2.9		32
278 (M <sup>++</sup> )	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> S <sup>++</sup>	0.3	28	
206	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> <sup>1+</sup>	0.6		72
196	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> S <sup>++</sup>	0.8	100	100
163	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> <sup>++</sup>	2.2	2	7
152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> <sup>++</sup>	0.6	16	32
82	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> <sup>++</sup>	1.2	8	

a) Die Intensitäten der Signale sind auf die Basispeaks  $\cong 100\%$  bezogen.

b) Die Elementarzusammensetzungen sind durch Hochauflösung bestimmt worden.

c) Der Betrag der Massenfeinbestimmungen ist in Millimassen angegeben.

Die Daten der Tab. 2 belegen außerdem, daß der Reaktionsweg c nur bei **2b** mit b konkurrieren kann (s. Schema 4). Die Ursache für die stark unterschiedliche Verteilung der Ladung auf die Bruchstücke hängt sicher mit der Stabilisierung des ionisierten Butadiens durch die beiden Phenylgruppen zusammen. Das nach Weg b im Schema (4) gebildete Radikalkation *m/e* 196 sollte die Struktur eines ionisierten Thiofluorenon besitzen, da die Sekundärerfallsreaktionen von *m/e* 196 vollkommen mit den für das Thiofluorenon bereits beschriebenen<sup>12)</sup> Reaktionen übereinstimmen.

## Experimenteller Teil

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ( $\delta$ -Skala, TMS als Referenz) wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem Varian A 60 gemessen. Die <sup>13</sup>C-NMR-FT-Spektren wurden mit dem Varian XL 100 in Deuteriochloroform (**4b** in Hexadeuterioaceton) gegen TMS als Referenz aufgenommen ( $\delta$ -Skala). Die Ermittlung der <sup>13</sup>C-9-Multiplizitäten erfolgte bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis durch partielle Entkopplung mit Hilfe der Off-Resonance-Technik.

Die Aufnahme der Massenspektren (in Klammern ist die Verdampfungstemperatur angegeben) erfolgte mit dem CH 7 der Varian MAT, Bremen, bei 70 eV Ionisierungsenergie, einem Emissionsstrom von 300  $\mu$ A und einer Temperatur der Ionenquelle von 260°C. Die Substanzen wurden über den Direkteinlaß zugeführt. Die Hochauflösungen und Defokusierungsaufnahmen wurden mit dem CH 711/SS 100 der gleichen Firma bei folgenden Bedingungen durchgeführt: Auflösungsvermögen 10<sup>4</sup> (10% Tal-Definition), Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 800  $\mu$ A, Temperatur der Ionenquelle 260°C.

Die Schmelzpunkte, im Kupferblock bestimmt, sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen verdanken wir Frau Dr. U. Faass in unserem Institut.

### 4',5'-Dimethyl-3',6'-dihydrofluoren-9-spiro-2'-(2'H)-thiopyran (**2a**)

a) *Darstellung in Lösung*<sup>3)</sup>: 3.92 g (0.02 mol) Thiofluorenon (**1**) wurden, in 50 ml Benzin (60–70°C) suspendiert, mit 3 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Nach ca. 15 min war

<sup>12)</sup> D. Schumann, E. Frese und A. Schönberg, Chem. Ber. **102**, 3192 (1969).

alles **1** umgesetzt; es hatte sich als Bodensatz farbloses **2a** abgeschieden. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde abfiltriert und das Kristallinat mit wenig Benzin ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ) gewaschen. Ausb. 5.12 g (92%) farbloses, analysenreines **2a** als Nadeln. Schmp.  $120-121^{\circ}\text{C}$  (gelbe Schmelze, die sich ab  $240^{\circ}\text{C}$  zersetzt), Lit.<sup>6)</sup> Schmp.  $125^{\circ}\text{C}$ .

MS ( $50^{\circ}\text{C}$ ): s. allg. Teil; —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Ar-H m 7.23–7.87 (8H), S-CH<sub>2</sub> breites s 3.44 (2H), CH<sub>2</sub> breites s 2.65 (2H), 2CH<sub>3</sub> 2 breite s 1.95 (3H) und 1.78 ppm (3H).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>S (278.4) Ber. C 81.97 H 6.51 S 11.52 Gef. C 82.00 H 6.58 S 11.51

b) *Darstellung ohne Lösungsmittel*<sup>3)</sup>: 3.92 g (0.02 mol) **1** wurden mit 10 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien übergossen, wobei eine sehr heftige exotherme Reaktion eintrat (starkes Schäumen). Aus der noch heißen, schwach gelben Lösung kristallisierte nach wenigen Minuten farbloses **2a** in Nadeln aus. Ausb. nach Waschen mit wenig Äther 4.06 g (73%) **2a**.

*Chromsäureoxidation von 2a*: 1.0 g **2a** wurden mit 10 g Natriumdichromat in 150 ml Eisessig 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Absaugen des Eisessigs, Versetzen des Rückstandes mit Wasser, Extraktion mit Benzol, sowie Neutralisation der Benzolextrakte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Trocknung mit Calciumchlorid und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man nach Umlösen aus Äthanol 0.52 g (80%) Fluorenon, Schmp.  $84^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>13)</sup>  $83.5-84^{\circ}\text{C}$ ), Mischprobe.

#### Pyrolyse von **2a**

1) *Isolierung von 3,4-Dimethylthiophen (3a)*: 46.0 g **2a** wurden 30 min unter leichtem Stickstoffstrom auf  $270-280^{\circ}\text{C}$  (Badtemp., vorgeheiztes Metallbad) erhitzt. Während dieser Zeit destillierten 8.95 g einer farblosen Flüssigkeit in eine gekühlte Vorlage über.

Die fraktionierte Destillation dieses flüssigen Pyrolyseproduktes lieferte zwei Fraktionen: a) 0.44 g 2,3-Dimethyl-2-buten, Sdp.  $69-74^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>14)</sup>  $73^{\circ}\text{C}$ ,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): CH<sub>3</sub> s 1.65 ppm (authent. Material: CH<sub>3</sub> s 1.64 ppm<sup>15)</sup>); b) 7.71 g (42%) **3a**, Sdp.  $143-144^{\circ}\text{C}/760$  Torr (Lit.<sup>16)</sup> Sdp.  $144-146^{\circ}\text{C}/762$  Torr,  $n_D^{25}$  1.5175 (Lit.<sup>17)</sup>  $n_D^{25}$  1.5187; MS (Raumtemp.): s. allg. Teil;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Thiophen-H s 6.79, CH<sub>3</sub> s 2.13 ppm, Protonenverhältnis 1:3; **3a** lieferte die charakteristische tiefblaue Ammonium-Cer(IV)-nitrat-Reaktion<sup>18)</sup>, das 2-Monoquecksilberchlorid-Derivat vom Schmp.  $132-133^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>19)</sup>  $137-138^{\circ}\text{C}$ ) und eine positive Indophenin-Reaktion<sup>20)</sup>.

2) *Isolierung von 2-(9-Fluorenyl)-3,4-dimethylthiophen (4a) und Fluoren (5)*: Der feste Pyrolyserückstand wurde zerkleinert und mit Wasserdampf destilliert. Dabei wurden 14.1 g (52%) Fluoren (**5**) erhalten, Schmp.  $115^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>21)</sup>  $114^{\circ}\text{C}$ ), Mischprobe. Der getrocknete, braune Rückstand (21.3 g) der Wasserdampfdestillation wurde durch Chromatographie an 500 g neutralem Aluminiumoxid gereinigt; mit Benzin ( $90-100^{\circ}\text{C}$ )/Benzol (5:1) wurden 17.02 g (37%) **4a** in langen, farblosen Nadeln (aus Benzin  $90-100^{\circ}\text{C}$ ) vom Schmp.  $150-151^{\circ}\text{C}$  (gelbe Schmelze) erhalten. — MS ( $110^{\circ}\text{C}$ ): s. allg. Teil;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): Ar-H m 7.17 bis 7.83 (8H), 5'-H s (verbreitert) 6.69 (1H), tert. H an C-9 s (verbreitert) 5.35 (1H), 3'-CH<sub>3</sub> s 2.03 (3H), 4'-CH<sub>3</sub> d 2.13 ppm (3H,  $J \approx 1$  Hz).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>S (276.4) Ber. C 82.56 H 5.84 S 11.60 Gef. C 82.53 H 5.82 S 11.72

<sup>13)</sup> R. Fittig und E. Ostermayer, Liebigs Ann. Chem. **166**, 361 (1873).

<sup>14)</sup> D. Pawlow, Liebigs Ann. Chem. **196**, 122 (1879).

<sup>15)</sup> J. Martens und K. Praefcke, unveröffentl. Resultate.

<sup>16)</sup> N. Zelinsky, Ber. Deut. Chem. Ges. **21**, 1835 (1888).

<sup>17)</sup> A. F. Shepard, A. L. Henne und T. Midgley jr., J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1355 (1934).

<sup>18)</sup> H. D. Hartough, Anal. Chem. **20**, 860 (1948).

<sup>19)</sup> W. Steinkopf und M. Bauermeister, Liebigs Ann. Chem. **403**, 50 (1914).

<sup>20)</sup> W. Steinkopf, Liebigs Ann. Chem. **403**, 11 (1914).

<sup>21)</sup> R. Weissgerber, Ber. Deut. Chem. Ges. **34**, 1659 (1901).

Die Trennung von **4a** und **5** wurde auch säulenchromatographisch erreicht. Aus dem Pyrolyserückstand von 10.0 g **2a** wurden an 500 g neutralem Aluminiumoxid durch Elution mit Benzin (40–60°C) zunächst 3.23 g (54%) **5** (Schmp. und Mischprobe) und anschließend mit Benzin (100–140°C) 3.68 g (38%) **4a** erhalten, Schmp. und Mischprobe.

*Chromsäureoxidation von 4a:* 0.5 g **4a** lieferten entsprechend der Chromsäureoxidation von **2a** nach Umlösen aus Äthanol 0.27 g (82%) Fluorenol, Schmp. 84°C, Mischprobe.

*4',5'-Diphenyl-3',6'-dihydrofluoren-9-spiro-2'-[2'H]-thiopyran (2b):* 2.06 g (0.01 mol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien wurden mit 50 ml Benzin (60–70°C) übergossen und mit 1.96 g (0.01 mol) Thiofluorenol (**1**) versetzt. Nach etwa 4 h war die Reaktion beendet. Man ließ noch einige Stunden bei –20°C stehen, filtrierte, wusch das farblose Kristallisat mit wenig Benzin (40–60°C) und erhielt so 3.66 g (91%) farbloses, analysenreines **2b** als Nadeln vom Schmp. 231.5–233°C (gelbe Schmelze, die sich ab 240°C zersetzt).

MS (120°C): s. allg. Teil; – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Ar–H m 6.02–6.88 (18H), S–CH<sub>2</sub> m 3.93 (2H), CH<sub>2</sub> m 3.15 ppm (2H).

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>S (402.6) Ber. C 86.53 H 5.51 S 7.96 Gef. C 86.54 H 5.54 S 7.95

*Chromsäureoxidation von 2b:* 0.81 g **2b** lieferten entsprechend der Chromsäureoxidation von **2a** nach Umlösen aus Äthanol 0.3 g (84%) Fluorenol, Schmp. 84°C, Mischprobe.

#### *Pyrolyse von 2b*

1) *Isolierung von Fluoren (5):* 4.02 g (0.01 mol) **2b** wurden erhitzt, wie bei der Pyrolyse von **2a** beschrieben. Die Schmelze wurde anschließend i. Vak. sublimiert. Das Sublimationsprodukt lieferte nach Umlösen aus Äthanol 0.9 g (54%) **5**, Schmp. 116°C, Mischprobe.

2) *Isolierung von 3,4-Diphenylthiophen (3b) und 2-(9-Fluorenyl)-3,4-diphenylthiophen (4b):* Der Sublimationsrückstand wurde an 500 g neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Die Elution mit Benzin (40–60°C) lieferte 0.88 g (37%) **3b**, Schmp. 114°C (Lit.<sup>22)</sup> 114°C), positive Indophenin-Reaktion<sup>22</sup>. – MS (Raumtemp.): *m/e* 236 (100%, M<sup>+</sup>), 235 (40%), 234 (20%); – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Ar–H s 7.21, Thiophen-H s 7.29 ppm (Protonenverhältnis 5:1).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S (236.3) Ber. C 81.31 H 5.12 S 13.57 Gef. C 81.56 H 5.10 S 13.38

Anschließende Elution mit Benzin (90–100°C)/Benzol (4:1) und Umlösen aus Benzin (100–140°C) lieferte 1.24 g (31%) **4b** als farblose Kristalle, Schmp. 235–236°C (gelbe Schmelze). – MS (110°C): s. allg. Teil; – <sup>1</sup>H-NMR (HA 100, Hexadeuterioacetone): Ar–H m 7.10–7.45 (18H), 5'-H s 7.19 (1H), tert. H an C-9 s 5.44 ppm (1H).

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>S (400.5) Ber. C 86.97 H 5.03 S 8.00 Gef. C 86.93 H 5.08 S 7.70

*Chromsäureoxidation von 4b:* 0.4 g **4b** lieferten entsprechend der Chromsäureoxidation von **2a** nach Umlösen aus Äthanol 0.16 g (87%) Fluorenol, Schmp. 84°C, Mischprobe.

<sup>22)</sup> O. Hinsberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **48**, 1611 (1915).