

2,3-Dihydro-2,3-dimethylthiophen, Dihydrocyclobutathiophen und die gegenseitige Umwandlung beider Verbindungen¹⁾

Norbert Münzel und Armin Schweig*

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

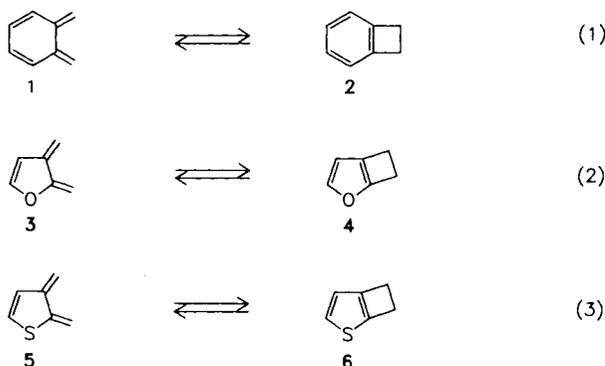
Eingegangen am 2. November 1987

2,3-Dihydro-2,3-dimethylenethiophene, Dihydrocyclobutathiophene and the Mutual Interconversion of Both Compounds¹⁾

The title compounds 2,3-dihydro-2,3-dimethylenethiophene (**5**) and 1,2-dihydrocyclobuta[b]thiophene (**6**), are generated and characterized by UV-photoelectron (**5**) and UV/VIS-absorption (**5** and **6**) spectroscopy. The gas-phase equilibrium $5 \rightleftharpoons 6$ is discussed. According to the photoelectron (gas phase) and UV/VIS-absorption (argon matrix) spectroscopic product analyses only **5** is present in the gas phase. The interconversion of **5** and **6**, however, is possible in an argon matrix by irradiating with light of appropriate wavelengths.

Im Gasphasengleichgewicht (1) von *o*-Chinodimethan (1) und 1,2-Dihydrocyclobutabenzol (2) überwiegt die geschlossene Verbindung **2** [Gleichgewichtskonstante $K_{581\text{C}} = 20.8$ (gemessen²⁾) und $K_{800\text{C}} \approx 4$ (abgeschätzt³⁾], wohingegen das entsprechende Gleichgewicht (2) von 2,3-Dihydro-2,3-dimethylenfuran (3) und 1,2-Dihydrocyclobuta[b]furan (4) ganz auf der Seite der offenen Verbindung **3** liegt [$K_{200\text{C}} = 10^{-13}$ und $K_{800\text{C}} = 10^{-7}$ (Schätzwerte³⁾]. Offensichtlich kann die in **4** (gegenüber **2**) erhöhte Ringspannung nicht mehr durch die in **4** (gegenüber **2**) verminderte Resonanzenergie ausgeglichen werden. Nach diesen Ergebnissen stellt sich die Frage, welche der beiden bisher unbekanntten Verbindungen 2,3-Dihydro-2,3-dimethylthiophen (**5**) und 1,2-Dihydrocyclobuta[b]thiophen (**6**) im thermischen Gleichgewicht (3) bevorzugt ist. Nach gängigen chemischen Vorstellungen nimmt Thiophen eine Mittelstellung zwischen Benzol und Furan ein, so daß danach sowohl **5** als auch **6** bei höheren Temperaturen vorliegen könnten. Neben dieser theoretischen Fragestellung, verbunden mit ersten Synthesen von **5** und **6**, sind vergleichende Betrachtungen der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften der beiden Verbindungsserien **1**, **3** und **5** sowie **2**, **4** und **6** von Interesse.

Eine auf MNDO⁴⁾-Rechnungen⁵⁾ und experimentelle Daten des Gleichgewichts (1)⁵⁾ zurückgreifende Abschätzung³⁾ von K der Gleichgewichtsreaktion (3) ergibt $K_{600\text{C}} = 10^{-6}$ und $K_{800\text{C}} = 6 \cdot 10^{-6}$. Sollten diese Ergebnisse verlässlich sein, dann ist das



Gleichgewicht (3) – wie erwartet – zwar zwischen (1) und (2) einzuordnen, jedoch nach der Gleichgewichtskonstanten (2) wesentlich ähnlicher als (1), so daß nur die offene Verbindung **5** thermisch zugänglich sein sollte.

Es gelang, **5** in thermischen Strömungsreaktoren⁶⁾ durch 1,4-Eliminierung von HCl aus 2-(Chlormethyl)-3-methylthiophen⁷⁾ bei Temperaturen oberhalb von 600°C im Druckbereich von 10^{-2} bis 10^{-3} mbar nahezu quantitativ zu erzeugen und dessen Struktur eindeutig massenspektrometrisch, photoelektronen- und absorptionspektroskopisch abzusichern.

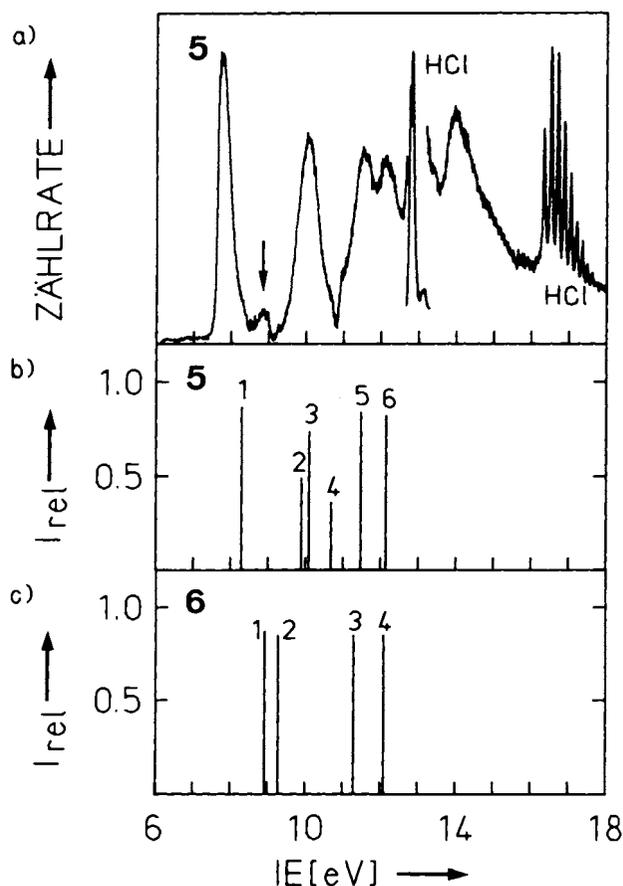


Abb. 1. a) Hochtemperatur-He-I-Photoelektronenspektrum (Zählrate gegen Ionisierungsenergie IE [eV]) von **5** nach Subtraktion des Edukt [2-(Chlormethyl)-3-methylthiophen]-Restspektrums; es verbleibt ein Rest des Eduktspektrums (mit ↓ gekennzeichnet); für die ersten vier Banden: Zuordnung, gemessene vertikale Ionisierungsenergie [eV]: $^2A''(\pi)$, 7.74; $^2A''(\pi)$, 10.04; $^2A'(\sigma)$, 11.50; $^2A'(\sigma)$, 12.12. – b) MNDO-PERTCI-Ionisierungsspektrum von **5** (relative Intensität I_{rel} gegen IE [eV]); für die ersten sechs Ionisierungen: Zuordnung, berechnete vertikale IE [eV] (I_{rel}): $^2A''(\pi)$, 8.29 (0.87); $^2A''(\pi)$, 9.89 (0.49); $^2A''(\pi)$, 10.09 (0.74); $^2A''(\pi)$, 10.68 (0.36); $^2A'(\sigma)$, 11.47 (0.84); $^2A'(\sigma)$, 12.14 (0.82). – c) MNDO-PERTCI-Ionisierungsspektrum von **6**; für die ersten vier Ionisierungen: $^2A(\pi)$, 8.93 (0.87); $^2A(\pi)$, 9.29 (0.85); $^2A(\sigma)$, 11.30 (0.85); $^2A(\sigma)$, 12.10 (0.85)

Abb. 1 zeigt das HeI-Photoelektronen(PE)-Spektrum von **5** (Abb. 1a) zusammen mit dem MNDO-PERTCI⁹⁾-Ionisierungsspektrum von **5** (Abb. 1b) und zum Vergleich auch mit dem MNDO-PERTCI-Ionisierungsspektrum von **6** (Abb. 1c). Die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und berechneten Spektrum von **5** ist ausgezeichnet, während die Struktur des berechneten Spektrums von **6** nicht zum gemessenen Spektrum von **5** paßt. Nach der Rechnung ist die zweite PE-Bande das Ergebnis zweier (Ionisierung 2 und 3) oder gar dreier Ionisierungen (Ionisierung 2 bis 4), wobei zwei der drei Ionisierungen intensitätsreduziert sind. Diese Struktur kommt durch eine außergewöhnlich starke Wechselwirkung zweier Koopmans-Konfigurationen über die HOMO-LUMO-Konfiguration zustande. Da die den beiden Koopmans-Ionisierungen zugrundeliegenden MOs unterschiedlich stark am S-Atom lokalisiert sind, läßt sich Ionisierung 2 im HeI-PE-Spektrum als Schulter (bei 9.7 eV) neben Ionisierung 3 (bei 10.0 eV) beobachten⁹⁾. Dieses experimentelle Ergebnis bestätigt das Vorliegen eines Nicht-Koopmans-Ionisierungsbereiches. Es stellt daneben aber auch einen zusätzlichen Beweis für die Richtigkeit der Struktur der thermisch erzeugten Verbindung **5** dar.

Der formale Ersatz einer C=C-Doppelbindung durch ein S-Atom in einem konjugierten System hat in der Regel kaum Einfluß

auf die vertikalen Ionisierungsenergien (IE_v). Ein Paradebeispiel für diese Regel – und damit ein weiterer PE-spektroskopischer Strukturbeweis für **5** – ließ sich in der fast quantitativen Übereinstimmung sowohl der theoretischen als auch experimentellen IE_v von **1**¹⁰⁾ und **5** finden. Nach der PE-spektroskopischen Gasphasenproduktanalyse ist also – in Übereinstimmung mit den semiempirischen Schätzwerten für die Gleichgewichtskonstante des Gasphasengleichgewichts $5 \rightleftharpoons 6$ – ausschließlich **5** in der Gasphase vorhanden.

Dieses Ergebnis wird durch das Elektronenanregungsspektrum (UV/VIS-Absorptionsspektrum) von **5** bestätigt. Zu diesem Zweck wurde das Reaktorgas zusammen mit einem großen Überschuß an Argon auf einen NaCl-Träger bei 16 K kondensiert. Abb. 2b zeigt das UV/VIS-Spektrum von **5** im Vergleich mit den bekannten Elektronenanregungsspektren von **1**^{11,12)} (Abb. 2a) und **3**³⁾ (Abb. 2c). Die Ähnlichkeit des Spektrums von **5** mit den Spektren der Verbindungen **1** und **3** bestätigt die bereits PE-spektroskopisch bewiesene Struktur von **5**. Nach CNDO/S^{13,14)}-SECI¹⁴⁾-Rechnungen werden alle Absorptionsbanden in Abb. 2 als $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von **5** wiedergegeben; insbesondere die erste Absorptionsbande bei $\Delta E_{\max} = 3.59$ eV ($\lambda_{\max} = 345.0$ nm) entspricht im wesentlichen der HOMO \rightarrow LUMO-Elektronenanregung [zum Vergleich die entsprechenden Bandenmaxima $\Delta E_{\max}(\lambda_{\max})$ für **1** 3.40 eV (364.8 nm)¹²⁾

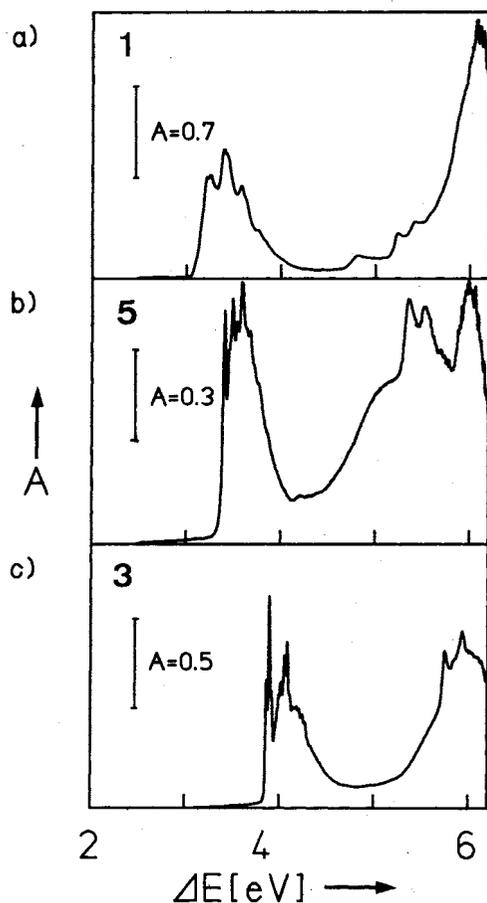


Abb. 2.a) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum (Absorptionsvermögen A gegen Anregungsenergie ΔE [eV]) von **1** in Argon-Matrix bei 16 K nach 25 min Bestrahlung (Quecksilberhochdrucklampe 450 W, Interferenzfilter 300 nm, Halbwertsbreite 10 nm) von 5,6-Dimethylenbicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-on mit Licht der Energie 4.13 eV¹²⁾. – b) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum von **5** nach Isolierung des Reaktorgases (650 °C) von 2-(Chlormethyl)-3-methylthiophen in einer Argon-Matrix bei 16 K. – c) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum von **3** in Argon-Matrix bei 16 K³⁾

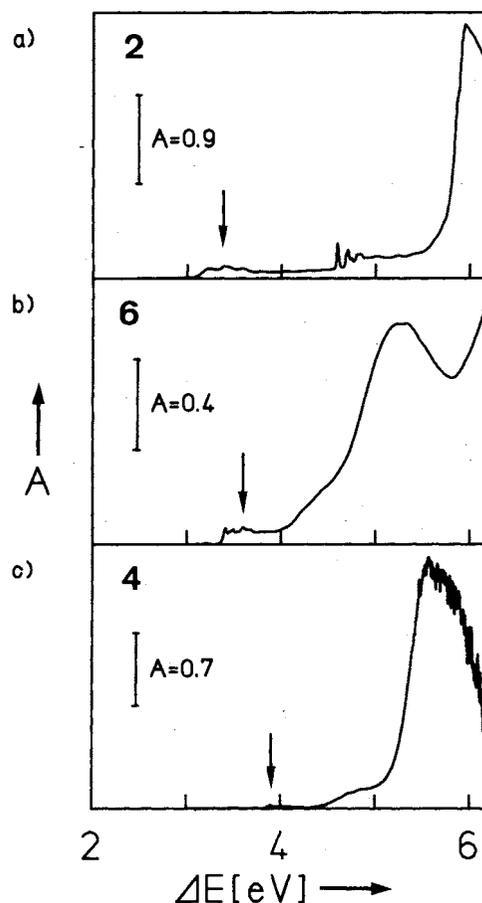


Abb. 3. a) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum (Absorptionsvermögen A gegen Anregungsenergie ΔE [eV]) von **2** nach 18stdg. Bestrahlung mit UV-Licht der Energie 3.52 eV von in Argon-Matrix isoliertem **1**¹²⁾. – b) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum von **6** nach Isolierung des Reaktorgases (650 °C) von 2-(Chlormethyl)-3-methylthiophen in einer Argon-Matrix bei 16 K und 62stdg. Bestrahlung wie bei a). – c) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum von **4** in einer Argon-Matrix bei 16 K³⁾

und für **3** 3.89 eV (318.7 nm³¹). Abb. 2 und diese Daten lassen erkennen, daß **5** hinsichtlich Elektronenanregung eine Mittelstellung zwischen **1** und **3** einnimmt.

Die spektroskopische Ähnlichkeit der beiden Verbindungen **1** und **5** setzt sich nicht in gleicher Weise bei thermischen Reaktionen fort. Anders als **1** cyclisiert **5** nicht, noch geht es — wie das System $1 \rightleftharpoons 2$ zu Styrol¹⁵ — im Temperaturbereich von 650 bis 950 °C eine radikalische Folgereaktion zu 2-Vinyl- oder 3-Vinylthiophen ein.

Wieder ganz ähnlich wie **1**¹¹) und **3**³⁾ läßt sich **5** jedoch photochemisch cyclisieren. So setzt sich in einer Argon-Matrix isoliertes **5** beim Einstrahlen mit Licht der Energie 3.52 eV ($\lambda = 352$ nm) in die erste Absorptionsbande in einer relativ langsamen Photoreaktion zu **6** um^{16a)}. Abb. 3 gibt das UV/VIS-Spektrum von **6** zusammen mit den Vergleichsspektren von **2**^{11,12)} und **4**³⁾ wieder. Alle drei Spektren enthalten noch eine geringfügige Restabsorption (durch Pfeil markiert) der jeweiligen Photoedukte **1**, **5** oder **3**. Beim Benzolderivat **2** folgen dann die intensitätsschwache Absorption bei $\Delta E_{\max} = 4.60$ eV ($\lambda_{\max} = 270$ nm) zum ¹L_b (¹B_{2u} bei Benzol)-Zustand und die intensivere Absorption bei $\Delta E_{\max} = 6.05$ eV ($\lambda_{\max} = 205$ nm) zum ¹L_a (¹B_{1u} bei Benzol)-Zustand. Die wenig intensiven Schultern (Vorbanden) bei **6** [ΔE_{\max} ca. 4.4 eV (λ_{\max} ca. 280 nm)] und **4** [ΔE_{\max} ca. 4.8 eV (λ_{\max} ca. 257 nm)] sind wahrscheinlich Photonebenprodukten (vgl. nachstehend) zuzuordnen. Es folgt dann die von Thiophen bzw. Furan her bekannte intensive erste Absorptionsbande mit $\Delta E_{\max} = 5.22$ eV ($\lambda_{\max} = 242$ nm) beim Thiophenderivat **6** bzw. $\Delta E_{\max} = 5.54$ eV ($\lambda_{\max} = 224$ nm) beim Furanderivat **4**. Für **6** und **4** weisen CNDO/S-SECI-, LNDO/S¹⁷⁾-PERTCI- sowie HAM/3-CI¹⁸⁾-Rechnungen den HOMO → LUMO-Elektronenübergang zum ¹A (¹B₂ bei Thiophen und Furan)-[$\pi\pi^*$]-Zustand als energieärmste Absorption aus. Die analoge photochemische Reaktionsweise von **1**, **3** und **5** sowie die Ähnlichkeit der Elektronenanregungsspektren von **4** und **6** sind gute Hinweise für die Dihydrocyclobutathien-Struktur des Photoprodukts **6**.

Ein zusätzlicher Beweis für die Photocyclisierung zu **6** konnte durch Nachweis der Umkehrbarkeit dieser Photoreaktion erbracht werden. Wird in die Argon-Matrix, in der **6** isoliert vorliegt, mit Licht hoher Intensität der Energie 4.89 eV^{16b)} kurzzeitig eingestrahlt, so nimmt die Intensität der schwingungsaufgelösten Photoeduktbande mit $\Delta E_{\max} = 3.59$ eV ($\lambda_{\max} = 345$ nm) stark zu (betrifft die mit einem Pfeil gekennzeichnete Bande in Abb. 3b). Im Gegensatz zur photochemischen Ringöffnung $2 \rightarrow 1$ ^{11,12)} verläuft die photochemische Rückreaktion $6 \rightarrow 5$ nicht einheitlich. Maximal konnten nur ca. 50% der anfänglich vorhandenen Menge an **5** durch die kurzzeitige Bestrahlung zurückerhalten werden. Bei Bestrahlungsverlängerung entsteht aus der voranstehend erwähnten Schulter bei $\Delta E_{\max} = 4.43$ eV ($\lambda_{\max} = 280$ nm) im Spektrum der Abb. 3b eine ausgeprägte Bande mit unverändertem Absorptionsmaximum. Natur und Struktur dieses Photofolgeprodukts sind noch ungeklärt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

CAS-Registry-Nummern

5: 99646-78-3 / **6**: 111999-57-6 / Ar: 7440-37-1

- ¹⁾ Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 113. Mitteilung. — 112. Mitteilung: R. Schulz, A. Schweig, *UV Photoelectron Spectroscopy and Matrix Isolation — A Combined Approach to the Study of Reactive Species in Molecular Structure and Energetics* (J. F. Liebman, A. Greenberg, Ed.), Vol. V, VCH Publishers, Inc., Deerfield Beach, Florida, im Druck.
- ²⁾ W. R. Roth, M. Biermann, H. Decker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3892; W. R. Roth, B. P. Scholz, *ibid.* **114** (1981) 3741.
- ³⁾ N. Münzel, A. Schweig, *Angew. Chem.* **99** (1987) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 471.
- ⁴⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899.
- ⁵⁾ MNDO-Daten: Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{25}^{\circ}(\mathbf{5}) = 191.3$, $\Delta_f H_{25}^{\circ}(\mathbf{6}) = 227.7$ kJmol⁻¹; korrigierte³⁾ Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H_{25}^{\circ}(\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{6}) = 60.6$ kJmol⁻¹; Meßergebnisse²⁾: Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_{300-600}^{\circ}(\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{2}) = -43.1$ Jmol⁻¹K⁻¹.
- ⁶⁾ Thermische Reaktoren: In Verbindung mit dem Photoelektronenspektrometer: Edelstahl 200 × 4 mm, Druck, ca. 10⁻² mbar, Kontaktzeit ca. 10⁻¹ s; in Verbindung mit dem Kryostaten: Korundrohr 180 × 3 mm, Druck 10⁻³ mbar, Kontaktzeit 10⁻² s.
- ⁷⁾ H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1428.
- ⁸⁾ H. L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **48** (1978) 47.
- ⁹⁾ P. Dechant, A. Schweig, W. Thiel, *Angew. Chem.* **85** (1973) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 308; A. Schweig, W. Thiel, *Mol. Phys.* **27** (1974) 265; A. Schweig, W. Thiel, *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **3** (1974) 27.
- ¹⁰⁾ J. Kreile, N. Münzel, R. Schulz, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **108** (1984) 609.
- ¹¹⁾ K. L. Tseng, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4840; C. R. Flynn, J. Michl, *ibid.* **96** (1974) 3280.
- ¹²⁾ Die in Abb. 2a und 3a dargestellten Spektren sowie die im Text angegebenen Absorptionsmaxima beruhen auf eigenen Messungen. **1** wurde photochemisch aus 5,6-Dimethylenbicyclo-[2.2.1]hept-2-en-7-on²⁾ erzeugt. N. Münzel, R. Schulz, A. Schweig, unveröffentlicht.
- ¹³⁾ H. H. Jaffé, *Acc. Chem. Res.* **2** (1969) 136.
- ¹⁴⁾ K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* **33** (1974) 19; K.-W. Schulte, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1977.
- ¹⁵⁾ O. L. Chapman, U.-P. E. Tsou, J. W. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 553, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} Strahlungsquelle: Quecksilberhochdrucklampe 450 W, Interferenzfilter 352 nm, Halbwertsbreite 10 nm; Bestrahlungszeit: 62 h. — ^{16b)} Strahlungsquelle: Quecksilberniederdrucklampe, 40 mm NaCl; Bestrahlungszeit: 5 min.
- ¹⁷⁾ G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 4925.
- ¹⁸⁾ L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* **52** (1977) 63, 69, 72.

[299/87]