

“ÜBER DIE REAKTIONEN VON THIOKETONEN MIT DIENEN.

EIN NEUER WEG IN DAS THIOPHENGEBIET.

Organische Schwefelverbindungen, XLVII¹⁾

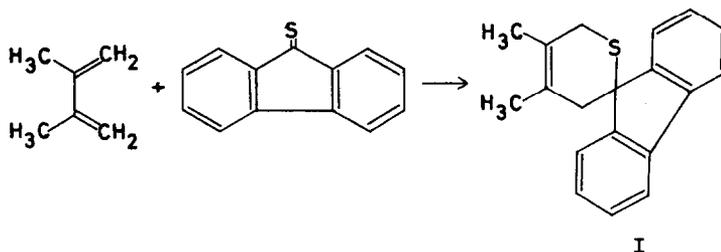
A. Schönberg und B. König

Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der
Technischen Universität Berlin

(Received 31 July 1965)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet W.J.Middle-
ton²⁾ über Thioketone als dienophile Verbindungen. Wir be-
schäftigen uns seit längerer Zeit mit demselben Problem und
haben Folgendes gefunden.

Aus Thiofluorenon und 2,3-Dimethylbutadien entsteht bei
Raumtemperatur 2-(9-Fluorenyliden)-3,6-dihydro-2H-thiopyran
(I)²⁾.



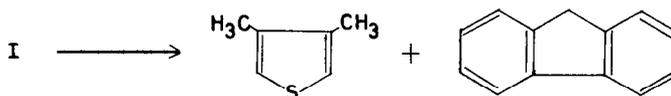
Zum weiteren Beweis der Konstitution geben wir noch folgen-
de Ergänzungen an: Mol.-Gew. Ber. 278.4 Gef. 263 (Rast),
die Chromsäure-Oxydation liefert Fluorenon und das NMR-
Spektrum zeigt a) 2 relativ scharfe Multipletts bei $\delta =$

1.77 und 1.97 ppm für jeweils 3 Wasserstoffatome. Diese Signale ordnen wir den beiden Methylgruppen in I zu.

b) 2 Multipletts bei $\delta = 2.65$ und 3.45 ppm für jeweils 2 Wasserstoffatome, die wir den beiden Methylengruppen in I zuordnen. c) ein Multiplett im Bereich von $\delta = 7.2$ bis 7.9 ppm verursacht durch die 8 aromatischen Wasserstoffatome des Fluorensystems in I.

Thermischer Zerfall von I.

Die Verbindung I zerfällt in der Wärme überraschenderweise u.a. in ca. 40 % 3.4-Dimethylthiophen (II) und ca. 60 % Fluoren.



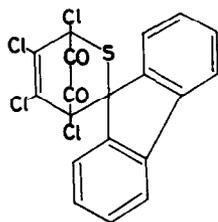
II

Zum Nachweis des 3.4-Dimethylthiophens (Kp_{760} $143.5 - 144^\circ$, Lit.³⁾ Kp_{762} $144 - 146^\circ$; n_D^{25} 1.5175 , Lit.⁴⁾ n_D^{25} 1.5187) wurde außer der Analyse, der blauen Indophenin - Reaktion⁴⁾, der charakteristischen tiefblauen Ammonium-cer(IV)-nitrat-Reaktion⁵⁾ das 2-Monoquecksilberchlorid-Derivat hergestellt, Schmp. $132 - 133^\circ$ (Lit.⁶⁾ $137 - 138^\circ$). Das IR-Spektrum entspricht dem in der Literatur angegebenen⁷⁾.

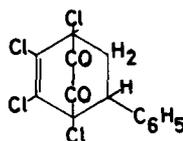
Die Einwirkung von Thiofluorenon auf Tetrachlor-o-chinon.

Aus einer ätherischen Lösung von Thiofluorenon (grün) und Tetrachlor-o-chinon (rotbraun) kristallisieren bei -5° während mehrerer Tage 82 % gelbe, analysenreine Kristalle von

III aus, Schmp. 93 - 94° (rote Schmelze), IR - Spektrum: $\nu_{\text{CO}} = 1750$ und $1765/\text{cm}$ (in KBr oder Nujol). III ist sehr unbeständig und zersetzt sich unter Rotfärbung bei Raumtemperatur besonders leicht in Lösungsmitteln. Diels-Alder - Reaktionen mit Tetrachlor-o-chinon als Dien wurden bereits früher beschrieben. So entsteht aus Tetrachlor-o-chinon und Styrol die entsprechende gelbe Additionsverbindung IV⁸⁾.



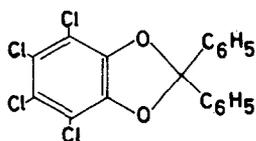
III



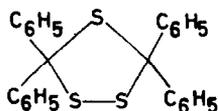
IV

Die Einwirkung von Thiobenzophenon auf Tetrachlor-o-chinon.

Thiobenzophenon und Tetrachlor-o-chinon liefern in siedendem Benzol 4.5.6.7-Tetrachlor-2.2-diphenyl-1.3-benzodioxol (V)⁹⁾. Führt man diese Reaktion in der Kälte unter Reinstickstoff durch, so fällt das thermolabile 2.2.5.5-Tetraphenyl-1.3.4-trithiacyclopentan (VI) analysenrein in ca. 50 % Ausbeute (bezogen auf Thiobenzophenon) aus.



V



VI

Diese Verbindung wurde früher auf anderem Wege erhalten¹⁰⁾¹¹⁾.
Die Verbindungen I, II, III und VI wurden außerdem durch
Analysen gekennzeichnet.

Über Einzelheiten und weitere Resultate berichten wir in einer umfangreicheren Zusammenfassung.

Literatur

1. 46.Mittteil.: A.Schönberg, E.Singer, E.Frese und K.Praefcke, Chem.Ber. im Druck.
2. W.J.Middleton, J. org. Chemistry 30, 1390 (1965).
3. N.Zelinsky, Ber.dtsch.chem.Ges. 21, 1835 (1888).
4. A.F.Shepard, A.L.Henne und Th.Midgley Jr., J.Amer.chem.Soc. 56, 1355 (1934).
5. H.D.Hartough, Analytic.Chem. 20, 860 (1948).
6. W.Steinkopf und M.Bauermeister, Liebigs Ann.Chem. 407, 50 (1914).
7. H.D.Hartough, "Thiophene and Its Derivatives" in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Interscience Publishers, Inc., New York, 1952, S. 110, 111.
8. L.Horner und H.Merz, Liebigs Ann.Chem. 570, 89 (1950).
9. A.Schönberg und E.Singer, Chem.Ber. 96, 1256 (1963).
10. A.Schönberg, O.Schütz und S.Nickel, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1375, 2175 (1928).
11. H.Staudinger und H.Freudenberger, Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1836 (1928).