

THIENO [b] THIAPYRYLIUM-IONEN ALS NEUE 10- $\pi$ -ELEKTRONENSYSTEME <sup>†</sup>)

J. Fabian und Horst Hartmann

Sektion Chemie, Institut für Organische Chemie, TU Dresden, DDR

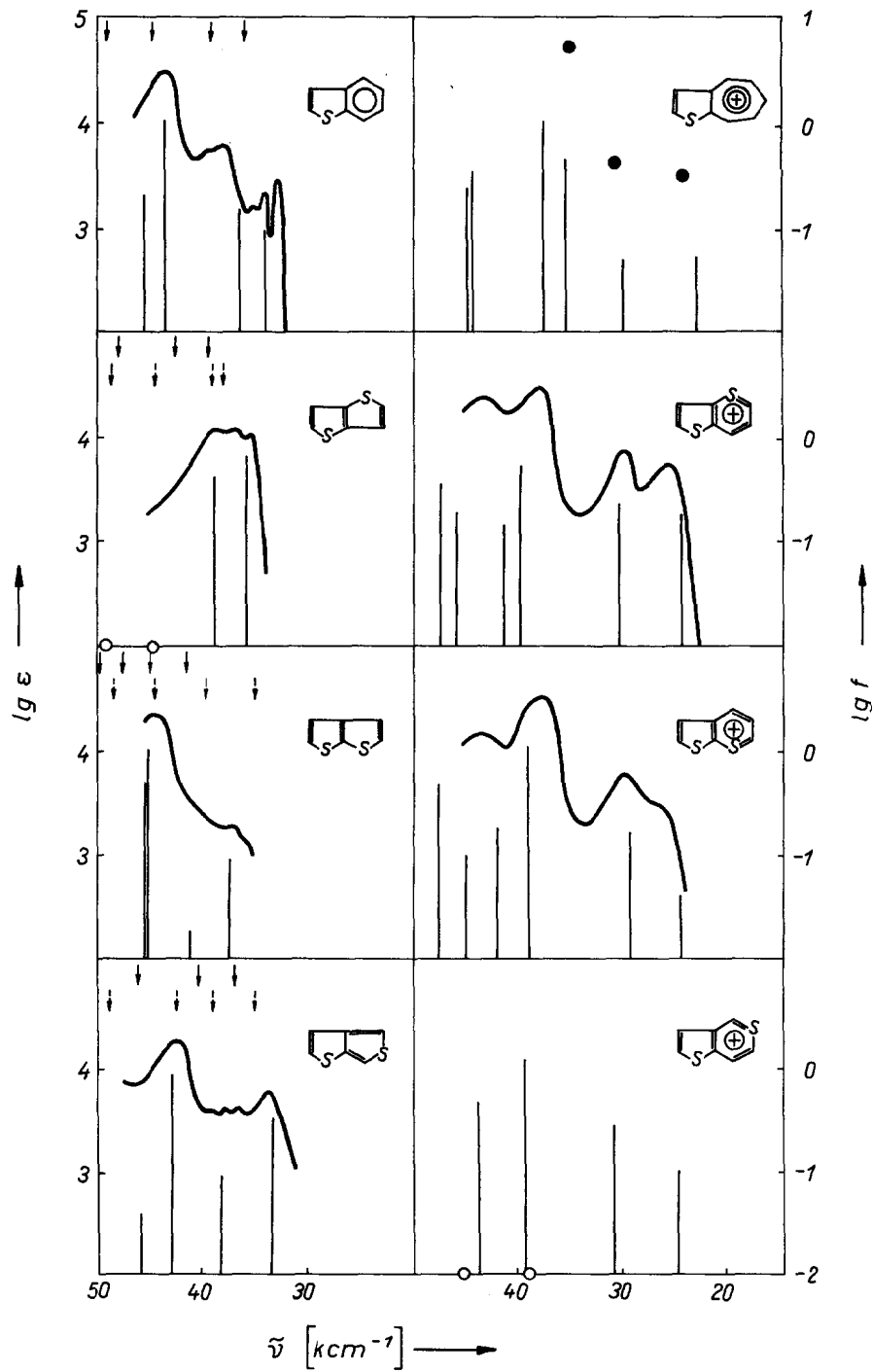
(Received in Germany 2 December 1968; received in UK for publication 12 December 1968)

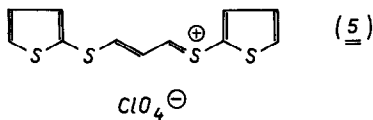
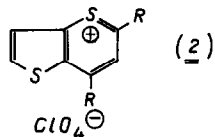
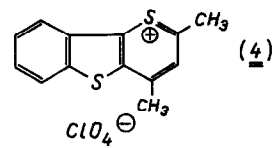
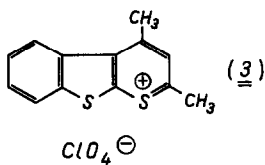
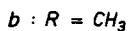
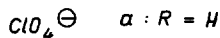
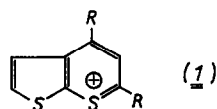
Eine Veröffentlichung von Degani und Mitarb.<sup>2)</sup> über die Synthese der Thieno [2,3-b] thiapyrylium- (1a) und Thieno [3,2-b] thiapyrylium-perchlorate (2a) ist Anlaß, unsere Untersuchungen über Thieno [b] thiapyrylium-ionen bekanntzugeben.

Anders als Degani gelang uns die Synthese von Thieno [b] thiapyrylium-salzen durch Umsetzung von Mercapto-thiophenen mit  $\beta$ -Diketonen. So entsteht beispielsweise aus Acetylaceton und 2- oder 3-Mercapto-thiophen das 2,4-Dimethyl-thieno [2,3-b] thiapyrylium-perchlorat (1b) (Fp. 120-123°C; Ausb. 85% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  231 nm (log  $\epsilon$  4,19), 264 (4,53), 333 (3,79), 369sh (3,57); Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}_2$ : S 22,86, Cl 12,68; gef. S 22,52, Cl 13,02) bzw. das 2,4-Dimethyl-thieno [3,2-b] thiapyrylium-perchlorat (2b) (Fp. 163-165°C; Ausb. 90% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  230 nm (log  $\epsilon$  4,38), 262 (4,50), 329 (3,88), 381 (3,75); Anal. gef. S 22,98, Cl 13,10), wenn ein äquimolares Gemisch der jeweiligen Komponenten in Acetanhydrid unter Zutropfen von  $\text{HClO}_4$  zur Reaktion gebracht und anschließend das gebildete Salz durch Zugabe von Äther ausgefällt wird. Bei Verwendung von 2- bzw. 3-Mercapto-thionaphten anstelle der Mercapto-thiophene entstehen in entsprechender Weise das 2,4-Dimethyl-thionaphteno [2,3-b] thiapyrylium-perchlorat (3) (Fp. 233-238°C (Zers.); Ausb. 70% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  248 nm, 274, 303sh, 309, 365, 416; Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ClO}_4\text{S}_2$ : S 19,39, Cl 10,72; gef. S 19,27, Cl 11,07) bzw. das 2,4-Dimethyl-thionaphteno [3,2-b] thiapyrylium-perchlorat (4) (Fp. 222-225°C; Ausb. 80% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  261 nm (4,07), 301 (3,98), 382 (4,09), 435sh (3,46); Anal. gef. S 18,95, Cl 10,67).

Versuche, die Grundkörper (1a) und (2a) durch eine analoge Umsetzung mit  $\beta$ -Äthoxy-acrolein-

<sup>†</sup>) 21. Mitteilung über: LCAO-MO-Berechnungen an schwefelhaltigen  $\pi$ -Systemen. 20. Mitt.<sup>1)</sup>



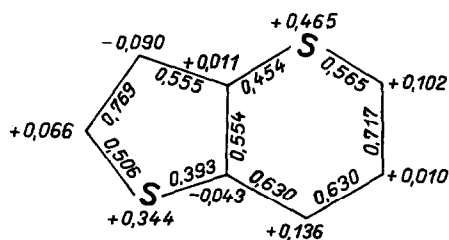
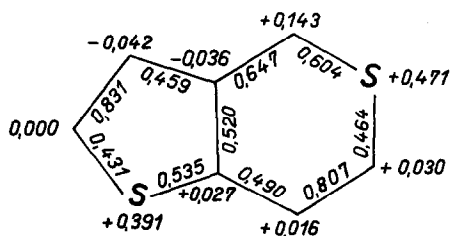
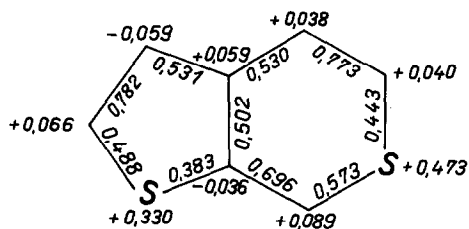
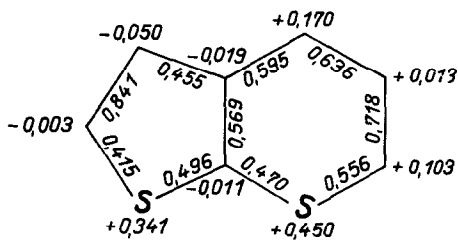


diäthylacetal zu erhalten, waren nicht erfolgreich. Dabei verfärbt sich die Reaktionsmischung rasch dunkel, und es ließen sich nur Schmierer ausfällen. Im Falle des 2-Mercapto-thiophens konnte daraus in geringer Menge ein Salz isoliert werden, doch erwies sich dieses anhand von Analyse und Spektrum als das 1,3-Bis-( $\alpha$ -thienylmercapto)-trimethinium-perchlorat (5) (Fp. 137-139°C; Ausb. 10% d. Th.;  $\lambda_{\text{max}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$  259sh (log  $\epsilon$  4,12), 295 (3,66), 411 (3,59); Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}_4$ : S 34,75, Cl 9,62; gef. S 34,66, Cl 10,15).

Anlaß zu unseren präparativen Untersuchungen waren theoretische Studien an schwefelhaltigen 10- $\pi$ -Systemen.<sup>3,4</sup>) Halbempirische SCF-LCI-Rechnungen führten zu Aussagen über die spektralen Absorptionen dieser Verbindungstypen, und es ergab sich, daß die sich durch verschiedene Molekülsymmetrie auszeichnenden neutralen 10- $\pi$ -Systeme Benzo[b]thiophen (6), Thieno[2,3-b]thiophen (7), Thieno[3,2-b]thiophen (8) und Thieno[3,4-b]thiophen (9) unterschiedliche Spektren aufweisen sollten, während die isomeren Thieno[b]thiapyrylium-ionen sowie das Thieno[b]tropylium-ion (10) eine weitgehend ähnliche Absorptionscharakteristik besitzen sollten. Für die neutralen Systeme wurde diese Aussage durch das Experiment bestätigt; doch auch die nun ermittelten Spektalkurven der kationischen Systeme stehen im Einklang mit den Erwartungen (vgl. Abb. und Lit.<sup>2</sup>).

Den Thiapyrylium-charakter dieser Ionen unterstreichen die durch SCF-Rechnungen ermittelten  $\pi$ -Elektronenverteilungen (vgl. Moleküldiagramme).

Erläuterungen zur Abb.: Es bedeuten: Senkrechte Linien - Übergangsenergien und Logarithmen der Oszillatorenstärke; (o) - Übergänge mit log f < -2; (†) - berechnete Übergangsenergien nach Lit.<sup>5,6</sup>, (‡) - nach Lit.<sup>7</sup>; (●) - Absorptionsmaxima für (10) nach Lit.<sup>8</sup>; Spektalkurven für (6) aus Lit.<sup>9</sup>, für (7), (8) und (9) aus Lit.<sup>10</sup>



#### Literatur

- 1) J. Fabian, K. Fabian und H. Hartmann, Theoret. chim. Acta (Berl.), im Druck.
- 2) I. Degani, R. Fochi und G. Spunta, Ann. Chimica 58, 263 (1968).
- 3) J. Fabian, A. Mehlhorn und R. Zahradnik, J. physic. Chem., im Druck.
- 4) J. Fabian, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5) N. Trinajstić und A. Hinchliffe, Croat. chem. Acta 39, 119 (1967).
- 6) N. Trinajstić und A. Hinchliffe, Z. physik. Chem /Frankfurt/M./ 59, 271 (1968).
- 7) D. T. Clark, J. molecular Spectroscopy 26, 181 (1968).
- 8) D. Sullivan und R. Pettit, Tetrahedron Letters 401 (1963).
- 9) L. Lang, Absorptions Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Vol. 1, Publ. House Hung. Acad. Sc., Budapest (1959).
- 10) H. Wynberg und D. J. Zwanenburg, Tetrahedron Letters 761 (1967).