

PHOTO-DIMERISIERUNG DES DIPHENYLCYCLOPROPENTHIONS

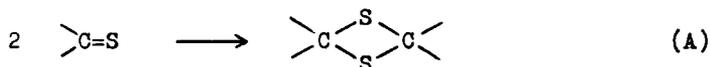
ZU EINEM THIOPHENDERIVAT

Alexander Schönberg und Mugahed Mamluk

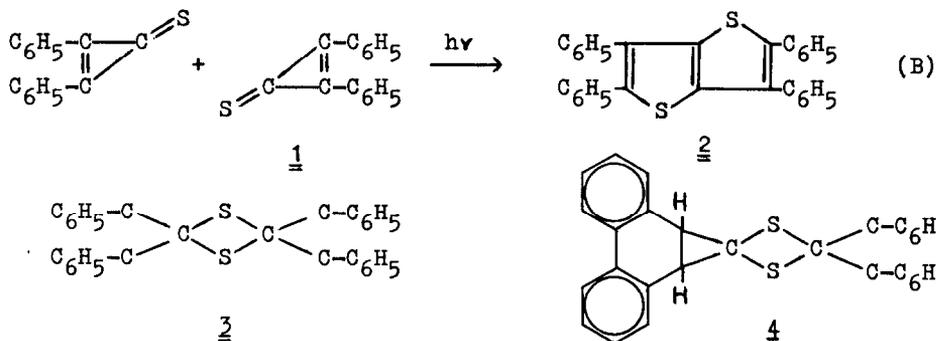
Technische Universität Berlin

(Received in Germany 18 November 1971; received in UK for publication 30 November 1971)

Es ist bekannt, daß eine Anzahl Thioketone gemäß (A) Dimere bilden, z.B. das Cyclohexanthion¹⁾.



Eine durch UV-Licht bewirkte Dimerisierung eines Thioketons scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein. Wir fanden eine solche bei der Bestrahlung²⁾ von Diphenylcyclopropenthion (1) in Benzol; es entstand 2.3.5.6-Tetraphenyl-thieno[3.2-b]thiophen (2). Die Isolierung von 2 erfolgte durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid, neutral. 2 entsteht formal nach Schema (B):



Eine Formulierung des Photoproduktes gemäß 3 oder 4 oder ähnliche Formulierungen sind auszuschliessen, da das IR-Spektrum von 2 keine Bande zwischen 1 620 und 2 500/cm zeigt³⁾⁴⁾ und das NMR-Spektrum nur Signale

für aromatische Protonen aufweist.

2 ist im Gegensatz zu 1 farblos, thermisch sehr beständig und sublimierbar, Schmp. 274 - 277° (aus viel Äther). Es ist beständig beim Kochen mit Zink und konz. Salzsäure in Eisessig, dies schliesst eine Formulierung des Photodimeren als Thioketon oder als 1.2-Disulfid oder als 1.3-Disulfid, vgl. (A), aus.

Analyse und massenspektrometrisch bestimmtes Mol.-Gewicht (Hochauflösung) sind im Einklang mit 2.

Herrn Dr.E.Singer danken wir für anregende Diskussionen.

1) A.R.Katritzky, R.Mayer, J.Morgenstern und M.J.Sewell, J. chem. Soc. [London] 1965, 5953.

2) Tauchlampe mit einem Quecksilber-Hochdruck-Brenner in einem Mantel aus Pyrex-Glas.

3) R.Breslow und P.Dowd, J. Amer. chem. Soc. 85, 2729 und zwar 2732 (1963).

Eine ziemlich starke Bande bei 5,5 μ wird hier als charakteristisch für eine Cyclopropen-Doppelbindung mit zwei Phenylgruppen angegeben.

4) R.Breslow, J.Lockhart und H.W.Chang, J. Amer. chem. Soc. 83, 2375 (1961).