

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE DIENSYNTHESEN MIT THIOPHEN

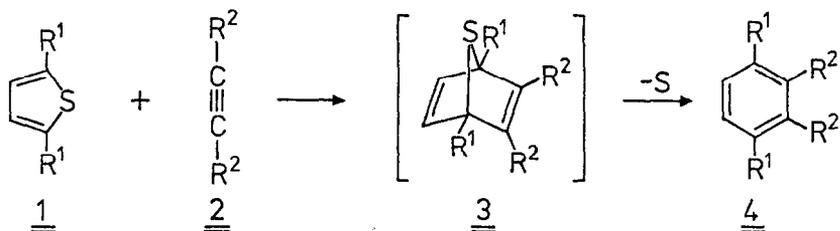
Hans Jochen Kuhn und Klaus Gollnick

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, D-433 Mülheim/Ruhr,

Stiftstraße 34-36

(Received in Germany 24 March 1972; received in UK for publication 30 March 1972)

Der bisherigen Literatur zufolge¹⁾ können Thiophen oder niedrig substituierte Thiophene im Gegensatz zu Furan oder Thiophendioxid²⁾ und dessen Homologen³⁾ nicht als Diene in eine Diels-Alder-Reaktion eintreten⁴⁾, obwohl dies nach MO-Studien⁵⁾ erlaubt ist.



R ¹	R ²	Reaktions- temp. [°C]	a) dauer[h]	Ausbeuten an <u>4</u> ^{b)} [%]	Nebenprodukte ^{b)} [%] nach GC und GC-MS
<u>1 a</u> : H	<u>2 a</u> : COOCH ₃	160-168	24	56	Thiophendicarbonsäuredimethylester ^{f, g} [11]
H	<u>2 b</u> : C ₆ H ₅	200-280	44	38	Diphenylthiophen ^{f, g} , Diphenyläthan [27], cis- und trans-Stilben [26]
H	<u>2 c</u> : CH ₃	200-300	44	e)	m- und/oder p-Xylol
<u>1 b</u> : CH ₃	<u>2 a</u> : COOCH ₃	180	24	42	
CH ₃	<u>2 a</u> : COOCH ₃	165	48 ^{c)}	14	
CH ₃	<u>2 b</u> : C ₆ H ₅	250	24	-	Addukt C ₂₀ H ₁₈ S ^{g)} , cis- u. trans-Stilben
CH ₃	<u>2 c</u> : CH ₃	300	24 ^{d)}	2	Addukt C ₁₀ H ₁₄ S ^{g)} , 1. 2. 3. 5- und 1. 2. 4. 5-Tetramethylbenzol [100:3:1]
CH ₃	<u>2 c</u> : CH ₃	330-350	70 ^{d)}	e)	1. 2. 3. 5- u. 1. 2. 4. 5-Tetramethylbenzol

- a) im evakuierten Bombenrohr; b) gaschromatographisch ermittelte Flächenprozentage;
 c) in Anisol unter Rückfluß; d) unter den Reaktionsbedingungen reagiert 1. 2. 3. 4-Tetramethylbenzol zu einem Gemisch mit seinen Isomeren; e) identifiziert, aber nicht quantitativ bestimmt; f) Stellung der Substituenten nicht nachgewiesen; g) bisher nur massenspektrometrisch nachgewiesen.

Eine soeben erscheinende Arbeit⁶⁾ über thermische Diensynthesen von Thiophenen mit Dicyanoacetylen veranlaßt uns, eigene Ergebnisse über thermische (s. Tabelle) und photochemische Diensynthesen von Thiophenen mit Acetylenverbindungen vorzulegen, die wir demnächst ausführlich publizieren werden⁷⁾.

So erhielten wir durch Erhitzen von $\underline{1} \underline{a}$ und $\underline{2} \underline{a}$, die bis ca. 115° nur spurenweise miteinander reagieren, im Bombenrohr (24 h) bei 160-168° unter 99 proz. Umsatz von $\underline{2} \underline{a}$ ein Gemisch aus Phthalsäuredimethylester, Thiophendicarbonsäuredimethylester^{f)} und unidentifizierten Stoffen. $\underline{1} \underline{b}$ und $\underline{2} \underline{a}$ (Umsatz 100 %) lieferten bei 180° 3,6-Dimethylphthalsäuredimethylester⁸⁾, der in geringer Ausbeute auch durch Erhitzen in Anisol unter N₂ dargestellt wurde. Mischungen aus $\underline{1} \underline{a}$ und $\underline{2} \underline{b}$ bleiben bis etwa 150° unverändert, ergaben jedoch zwischen 200 und 280° bei völligem Umsatz von $\underline{2} \underline{b}$ unmittelbar o-Diphenylbenzol neben Diphenylthiophen^{f)}, während $\underline{1} \underline{b}$ mit $\underline{2} \underline{b}$ (Umsatz 35 %) so zu einem 1:1-Addukt (C₂₀H₁₈S) reagierte, dessen Nachweis uns mit Hilfe der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Kopplungsanalyse⁹⁾ gelang und an dessen Isolierung wir zur Zeit arbeiten. Noch drastischere Bedingungen waren notwendig, um $\underline{1} \underline{a}$ mit $\underline{2} \underline{c}$ zu einem Gemisch der isomeren Xylole und $\underline{1} \underline{b}$ mit $\underline{2} \underline{c}$ zu einem Gemisch aus dem Addukt C₁₀H₁₄S mit den isomeren Tetramethylbenzolen umzusetzen. Mit schwächer werdendem elektrophilem Charakter der Substituenten R² an der Acetylenbindung sind also steigende Reaktionstemperaturen notwendig.

Der massenspektroskopische Nachweis der 1:1-Addukte aus $\underline{1} \underline{b}$ und $\underline{2} \underline{b}$ bzw. $\underline{2} \underline{c}$ sowie die Bildung von Thiophendicarbonsäuredimethylester und Diphenylthiophen als Nebenprodukten aus $\underline{1} \underline{a}$ und $\underline{2} \underline{a}$ bzw. $\underline{2} \underline{b}$, die wir als Indiz für den Retrodienzerfall des Diels-Alder-Addukts ansehen, zeigen, daß bei der thermischen Reaktion zwischen einfachen Thiophenen und Acetylenkomponenten offenbar primär das thermisch labile 7-Thiabicyclo[2, 2, 1]hepta-2, 5-dien-system¹⁰⁾ des Diels-Alder-Addukts vom Typ $\underline{3}$ gebildet wird. Der Zerfall von $\underline{3}$ unter Eliminierung von Schwefel kann als einfache Darstellungsmethode für substituierte Benzole ausgenutzt werden. Bisher waren nur 7,7-Dioxe von $\underline{3}$ durch Diensynthese mit dem schwer zugänglichen Thiophen-1,1-dioxyd darstellbar^{2, 3)}.

Im Hinblick auf photochemische Cycloadditionen an die Dreifachbindung nimmt das Thiophensystem eine interessante Mittelstellung zwischen Furan und Pyrrol ein. Die Diensynthese von 2,5-Dimethylfuran mit Acetylendicarbonsäuredimethylester ist, wie wir entgegen der Annahme anderer Autoren¹¹⁾ fanden, durch Belichtung nicht zu beeinflussen. Pyrrol dagegen, dessen Neigung zur 1,4-Addition von Dienophilen gering ist¹⁾, geht in Gegenwart von Triplettsensibilisatoren eine Photoreaktion mit 2 a ein¹²⁾, die - wahrscheinlich über ein primäres 1,2-Cycloaddukt - zu 1H-3,4-Dicarbomethoxyazepin führt.

Gegenüber 2 b und 2 c erwiesen sich nun Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen als unfähig zur Photocycloaddition. Dagegen lassen sie sich sowohl unsensibilisiert wie - mit wesentlich höheren Ausbeuten - in Gegenwart von hochenergetischen Triplettsensibilisatoren an Acetylendicarbonsäuredimethylester photoaddieren⁷⁾. Dabei entstehen keine Cyclobutenverbindungen wie im Falle des Benzo[c]thiophens¹³⁾, sondern direkt und ausschließlich Phthalsäure- bzw. 3,6-Dimethylphthalsäuredimethylester. Aus der unterschiedlichen Abhängigkeit der Produktausbeute (bis zu 6 bzw. 40 %) dieser Photoreaktionen von der Triplettenenergie (E_T) der verwendeten Sensibilisatoren sowie aus Photopinakolisierungs-Hemmversuchen mit Acetylenen und Thiophenen schließen wir, daß es sich bei der photochemisch reagierenden Spezies um Triplet-angeregte Thiophene handelt. Die E_T -Werte für Thiophen und 2,5-Dimethylthiophen, deren direkte Bestimmung aus Phosphoreszenz- oder Absorptionsmessungen nicht gelang, konnten wir so indirekt auf ca. 70 bzw. 62 kcal/Mol abschätzen. Weder bei tiefen Temperaturen noch bei kleinen Umsätzen ließ sich irgendein anderes Produkt nachweisen als die Phthalester 4. Wir sehen die Photoreaktion deshalb als eine 1,4-Cycloaddition an, die jedoch nicht synchron wie die thermische Diensynthese, sondern mehrstufig über biradikalische Zwischenprodukte verläuft. Beim Ringschluß des primär aus Triplet-Thiophen und 2 a gebildeten Adduktbiradikals entsteht entweder zunächst das bisher nicht gefaßte labile 1,4-Cycloaddukt 3 oder aber unmittelbar unter Schwefelabspaltung der Phthalester 4. Weitere Versuche werden zeigen, ob sich durch die Wahl geeigneter Substituenten eine Photosynthese des 7-Thiabicyclo[2,2,1]hepta-2,5-diensystems (3) verwirklichen läßt.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) A. S. Onishchenko, Diene Synthesis, Jerusalem 1964, S. 580
J. Sauer, Angew. Chem. 78, 233 (1966), S. 244
A. Wassermann, Diels-Alder-Reactions, Elsevier, Amsterdam 1965, S. 11
R. Fuks und H. G. Viehe, S. 493 in H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Dekker, New York 1969
- 2) W. J. Bailey und E. W. Cummins, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1940 (1954)
- 3) J. L. Melles, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 71, 869 (1952)
H. Bluestone, R. Bimber, R. Berkey und Z. Mandel, J. Org. Chem. 26, 346 (1961)
- 4) Diensynthesen mit Acetylenverbindungen waren jedoch bisher nur wenig untersucht. Vgl. aber: D. D. Callander, P. L. Coe und J. C. Tatlow, Chem. Comm. 1966, 143
- 5) P. W. Lert und C. Trindle, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6392 (1971)
- 6) R. Helder und H. Wynberg, Tetrahedron Letters 1972, 605
- 7) H. J. Kuhn und K. Gollnick, Publikation in Vorbereitung
- 8) Schmp. 77-78^o, Anhydrid Schmp. 142-43^o; identisch mit authentischem Material nach M. S. Newman und B. T. Lord, J. Amer. Chem. Soc. 66, 733 (1944)
- 9) Wir danken Herrn Dr. D. Henneberg und Mitarb. für diese Messungen
- 10) Der gesättigte Grundkörper 7-Thiabicyclo[2.2.1]heptan ist bekannt: E. J. Corey und E. Block, J. Org. Chem. 34, 1233 (1969). 7-Oxa- und 7-Aza-norbornadiene sind von H. Prinzbach (Pure Appl. Chem. 16, 17 (1968) und spätere Arbeiten) ausführlich untersucht worden. Über 7-Silanorbornadiene vgl. H. Gilman, S. G. Cotts und W. H. Atwell, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1596 (1964); R. Maruca, J. Org. Chem. 36, 1626 (1971)
- 11) S. -P. Mannsfeld, Dissertation, Universität Göttingen 1963. Zur Reaktion von Furan mit 2 a unter Belichtung vgl. R. P. Gandhi und V. K. Chadha, Chem. Comm. 1968, 552
- 12) R. P. Gandhi und V. K. Chadha, Indian J. Chem. 9, 305 (1971). 1.3-Dimethylindol reagiert mit 2 a thermisch in Gegenwart von BF₃-Ätherat analog zum entsprechenden Benzazepin: F. Fried, J. B. Taylor und R. Westwood, Chem. Comm. 1971, 1226
- 13) D. C. Neckers, J. H. Dopfer und H. Wynberg, Tetrahedron Letters 1969, 2913
W. H. F. Sasse, P. J. Collin und D. B. Roberts, *ibid.* 1969, 4791
J. H. Dopfer und D. C. Neckers, J. Org. Chem. 36, 3755 (1971)