

Organische Photochemie XI¹⁾

EINE UNGEWÖHNLICHE BILDUNG DES FLUORANTHEN-RINGSYSTEMS

K. Praefcke* und Ch. Weichsel

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

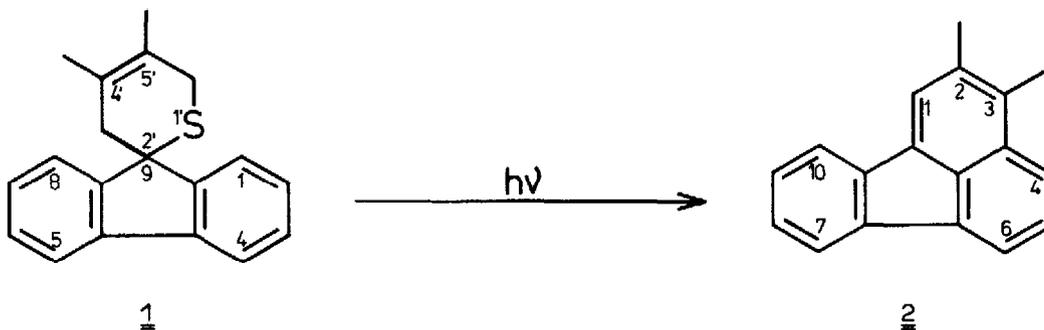
D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

(Received in Germany 23 March 1976; received in UK for publication 8 April 1976)

Das durch Diels-Alder-Reaktion aus Thiofluorenon und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien synthetisierte Spiro-dihydrothiopyran²⁻⁴⁾ 1 zeigt bereits in der Hitze und unter Elektronenstoß bemerkenswertes Reaktionsverhalten⁴⁾.

Während bei der Pyrolyse von 1 durch Fragmentierung und Umlagerung Fluoren und Thiophene entstehen, tritt nur unter Elektronenstoß Retro-Diels-Alder-Reaktion ein (Basispeak: m/e 196, Thiofluorenon)⁴⁾.

Eine neue und ebenfalls überraschende Reaktionsmöglichkeit von 1 haben wir nun im Licht gefunden. Erste Photolyse-Versuche⁵⁾ haben neben viel undefiniertem Material in 11%-iger Ausbeute 2,3-Dimethyl-fluoranthren⁶⁾ (2) ergeben, dessen Konstitution durch Pikrat-Bildung⁷⁾, ¹H-, ¹³C- und Massenspektren⁸⁾ sowie oxidativen Abbau mit Natriumdichromat in Eisessig zu Fluorenon-1-carbonsäure⁹⁾ neben 1-Acetyl-fluorenon¹⁰⁾ eindeutig belegt wird.



Die Untersuchungen über diese komplexe, unter formaler Eliminierung von CH₄S und CC-Verknüpfung verlaufende Umlagerung werden fortgesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Förderung gedankt.

Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) Gleichzeitig XX. Mitteilung über Organische Schwefelverbindungen. X. Mitteilung: K. Praefcke und H. Simon, Chem. Ber. 109 (1976), z. Druck eingereicht.
- 2) Systematische Benennung: 4',5'-Dimethyl-3',6'-dihydrofluoren-9-spiro-2'-(2'H)-thiopyran, s. loc. cit.⁴).
- 3) W.J. Middleton, J. Org. Chem. 30, 1390 (1965).
- 4) B. König, J. Martens, K. Praefcke, A. Schönberg, H. Schwarz und R. Zeisberg, Chem. Ber. 107, 2931 (1974).
- 5) UV-Bestrahlung 0.01 M benzolischer Lösung mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W während 27 h durch Quarz nach Spülung mit Reinst-Stickstoff unter N₂-Atmosphäre. Isolierung mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Ø 0.20 bis 0.30 mm) durch Elution mit Petroläther (30-70°).
- 6) Schmp. 82-3° C; vgl. Schmp. 83-5° C des früher 3.4-bezifferten Dimethylfluoranthens in H.W.D. Stubbs und S.H. Tucker, J. Chem. Soc. 1954, 227. Bezüglich der neuen Nummerierung in 2 vgl. D. Hellwinkel, "Die systematische Nomenklatur der Organischen Chemie, eine Gebrauchsanweisung", S. 15, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1974.
- 7) Schmp. 176-180° C; vgl. loc. cit.⁶): Schmp. 181-2° C.
- 8) ¹H-NMR (Varian HA 100, CDCl₃, TMS, δ-Skala): (C-1)-H s 7.67, Ar-H m 7.17 bis 7.94, (C-2)-CH₃ s 2.50, (C-3)-CH₃ s 2.61 ppm, H-Verhältnis 1:7:3:3. ¹³C-NMR (Varian GFT 20, C₆D₆ resp. CDCl₃, δ-Skala): 8 quart., aromat. C-Atome 8 s bei 140.10, 137.50, 134.96, 134.85, 132.36, 131.92, 130.92, 128.68, 2 CH₃ 2 q bei 20.84, 13.85 sowie 8 nur in CDCl₃ voneinander abgesetzte Signale tert., aromat. C-Atome 8 d bei 127.50, 127.31, 126.92, 123.43, 123.34, 121.38, 120.99 und 118.80 ppm; die ¹³C-Multiplizitäten wurden bei ausreichendem Signal-Rausch-Verhältnis durch Off-Resonance-Technik ermittelt. MS (Varian MAT CH 7, Verdampfungstemp.: 55° C): m/e 230 (100 %, M⁺), 229 (21 %, M⁺-H), 215 (63 %, M⁺-CH₃), kein weiteres Fragment mit einer Intensität größer 13 %; Hochauflösung des Molpeaks mit einem Varian MAT 711/Spectrosystem 100 MS: ber. 230.1095 amu, gef. 230.1094 amu. Für die NMR- und MS-Messungen danken wir den Herren Dr. R. Zeisberg resp. G. Bieshalski und Dr. G. Höhne in unserem Institut.
- 9) Schmp. 192° C, Misch-Schmp. mit authentischem Material 193° C; vgl. Schmp. 191-2° C in R. Fittig und F. Gebhard, Ber. Deut. Chem. Ges. 10, 2141 (1877).
- 10) Schmp. 112-3° C; IR (CHCl₃): ν_{C=O} 1710 und 1690 (Schulter) cm⁻¹; ¹H-NMR (Varian EM 360, CDCl₃, δ-Skala): Ar-H m 7.10 bis 7.83, Acetyl s 2.73 ppm, H-Verhältnis 7:3; vgl. Schmp. 114-6° C in H. France, S.H. Tucker und J. Forrest, J. Chem. Soc. 1945, 7.