

PHOTODESULFURIERUNG, VINYLOGE PUMMERER-REAKTION UND RINGKONTRAKTION  
VON SPIRO-THIOPYRAN-DERIVATEN <sup>1)</sup>

K. Praefcke\* und Ch. Weichsel

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
D 1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

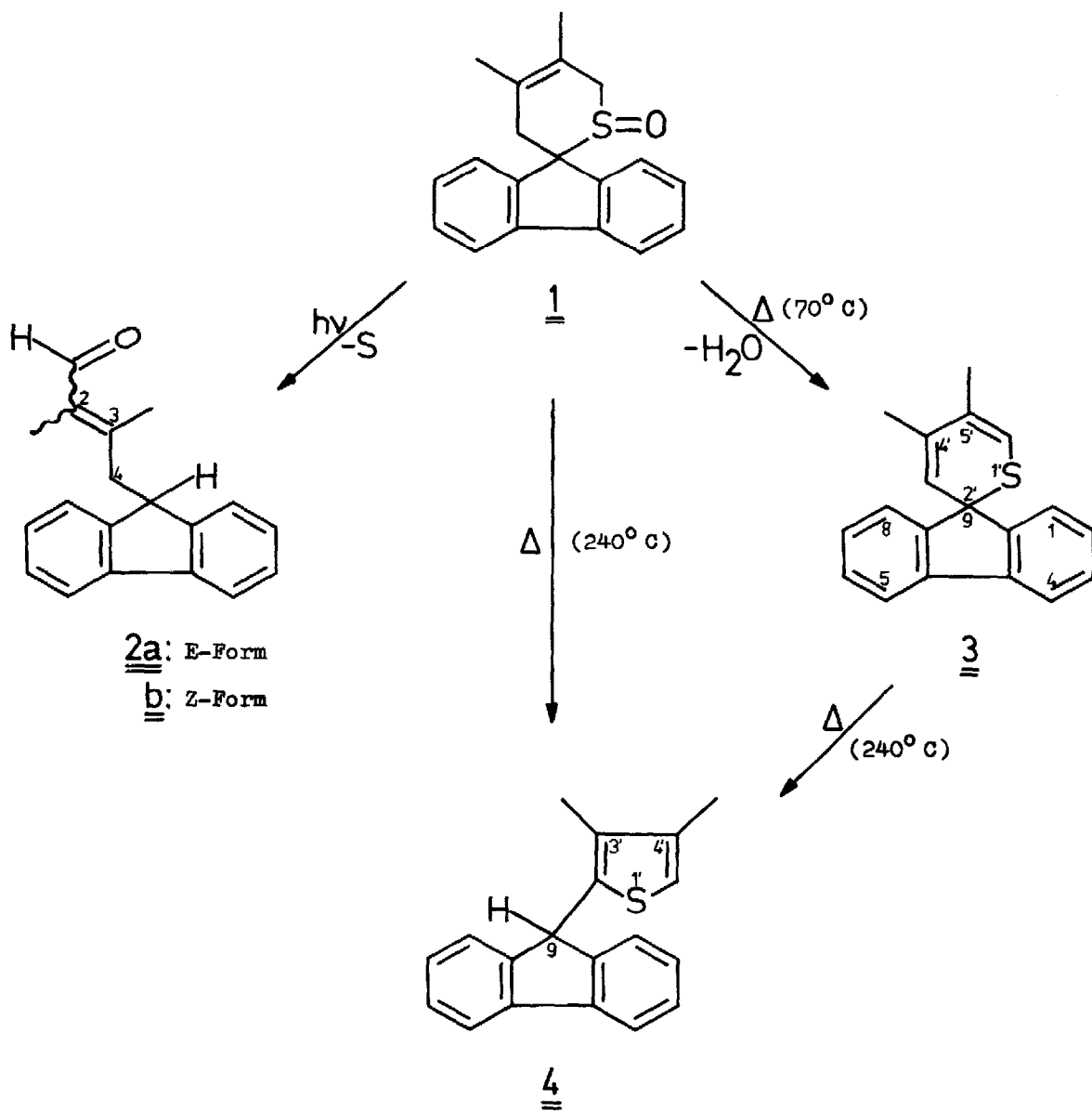
(Received in Germany 26 April 1976; received in UK for publication 13 May 1976)

Das Interesse am photochemischen Verhalten von Sulfoxiden besteht noch nicht lange, hat aber in den letzten Jahren stark zugenommen<sup>2,3)</sup>.

Von einigen cyclischen, benzoannelierten Sulfoxiden ist berichtet worden, daß bei UV-Bestrahlungen zwar keine SO-Eliminierungen jedoch ungewöhnliche Entschwefelungen unter Umlagerungen zu Carbonylverbindungen über cyclische Sulfensäureester-Zwischenstufen eintreten<sup>4)</sup>. Die bei diesen Photoreaktionen homolytisch gespaltenen C-S-Bindungen sind, von einer Ausnahme abgesehen<sup>4d)</sup>, solche des Schwefels zu aliphatischen C-Atomen benzyllischen Charakters; in einem Beispiel ist das C-Atom sogar aromatischer Natur<sup>4d)</sup>.

Bei UV-Bestrahlung<sup>5)</sup> des Spirodihydrothiopyran-S-oxides 1<sup>6)</sup> mit der SO-Funktion zwischen einem allyllischen und einem benzyllischen C-Atom haben wir gefunden, daß Entschwefelung und Umlagerung zum farblosen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyd: 2,3-Dimethyl-4(9-fluorenyl)-2-butenal (2) erfolgt, der als Isomerengemisch im E/Z-Verhältnis 7:4 (15 resp. 26 %) erhalten worden ist; 2a<sup>7)</sup>: Schmp. 87-88° C, 2b<sup>7)</sup>: Schmp. 90-91° C [beide aus Benzin (30-70°)], Mischschmp. 81-84° C.

Die Umsetzung<sup>8)</sup> von 1 mit Essigsäureanhydrid zwischen Raumtemp. und 70° C ergibt in einer Art vinylogen Pummerer-Reaktion<sup>9)</sup> in 99-proz. Ausbeute 4',5'-Dimethyl-fluoren-9-spiro-2'-[2'H]-thiopyran<sup>7)</sup> (3) in Form hellgelber Kristalle mit dem Schmp. 105-106° C (aus Methanol). Damit ist die Synthese des in einer früheren Publikation<sup>10)</sup> alternativ zum Thiophen 4 diskutierten Thiopyrans 3 gelungen. Darüberhinaus haben wir gefunden, daß sich 1 und 3 ebenso wie die



Desoxy-Verbindung<sup>10)</sup> von **1** bei kurzem Erhitzen auf  $240^\circ\text{C}$  unter Stickstoff in **4** umlagert<sup>11)</sup> [Ausbeuten: 39 % aus **1** und 25 % aus **3** neben Fragmentierungsprodukten wie Fluoren, 3,4-Dimethylthiophen und Wasser (aus **1**); Schmp. und Mischschmp. mit authentischem **4**<sup>10)</sup>:  $150\text{--}151^\circ\text{C}$ ].

Wir halten es für möglich, daß 3 die Zwischenstufe bei den Ringkontraktionen von 1 und dessen Desoxy-Verbindung<sup>10)</sup> unter Bildung von 4 darstellt.

Weitere Untersuchungen über die hier beschriebenen Reaktionen, deren Übertragung auf andere Systeme und Markierungsversuche zur Klärung der Mechanismen sind im Gange.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Förderung gedankt.

#### Literaturverzeichnis und Anmerkungen

- 1) 21. Mitteil. Organische Schwefelverbindungen, 20. Mitteil.: K. Praefcke und Ch. Weichsel, Tetrahedron Lett. 1976, im Druck; gleichzeitig 12. Mitteil. Organische Photochemie, 11. Mitteil.: loc. cit.
- 2) Übersichten siehe: a) E. Block, Quart. Rept. Sulfur Chem. 4, 237 (1969), dort Seite 315; b) J.D. Reid und K.E. Davis, Int. J. Sulfur Chem. 8, 217 (1973); c) H. Dürr in E. Müller (Hrsg.), "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 4/5b (Photochemie, Teilband II), Seite 1032-1038, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1975; d) J.D. Coyle, Chem. Soc. Rev. 4, 531 (1975).
- 3) K. Gollnick und H.-U. Stracke, Pure Appl. Chem. 33, 217 (1973).
- 4) a) A.G. Schultz, C.D. DeBoer und R.H. Schlessinger, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5314 (1968); b) A.G. Schultz und R.H. Schlessinger, Chem. Commun. 1969, 1483 und c) ebenda 1970, 1051; d) I.W.J. Still und M.T. Thomas, Tetrahedron Lett. 1970, 4225; e) A.G. Schultz und R.H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 3605.
- 5) UV-Bestrahlung 0.01 M benzolischer Lösung mit einer Quecksilberhochdrucklampe Philips HPK 125 W bei 15-20° C während 21 Stdn. durch Quarz nach Spülung mit Reinst-Stickstoff unter stationärer N<sub>2</sub>-Atmosphäre. Isolierung und Trennung des Isomergemisches durch Säulen- bzw. präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Ø 0.20 bis 0.30 mm) mit einem Lösungs-

mittelgemisch aus Benzin (30-70°)/Benzol.

- 6) B. Zwanenburg, L. Thijs, J.B. Broens und J. Strating, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 443 (1972).
- 7) Von dieser neuen Verbindung liegt eine korrekte Elementaranalyse vor. Die Konstitution bzw. Konfiguration beruht auf IR-, MS-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-spektroskopischen Daten.
- 8) Ein 0.04 M Ansatz in 70 ml Essigsäureanhydrid wird zunächst 50 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 1 Stde. bei 70° C gerührt. Das nach Einengen erhaltene braune Material wird mittels Säulenchromatographie an 2 Kg Kieselgel (Ø 0.20 bis 0.30 mm) durch Elution mit Benzin (30-70°) gereinigt.
- 9) H. Krauch und W. Kunz, "Reaktionen der Organischen Chemie", Seite 479, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg 1966.  
Bezüglich der bei dieser Umlagerung auch eintretenden Bildung von Vinylthioäthern aus Dialkylsulfoxiden siehe L. Horner und P. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 626, 19 (1959); vgl. auch A.G. Schultz und R.H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 4791 sowie loc. cit. 11b).
- 10) B. König, J. Martens, K. Praefcke, A. Schönberg, H. Schwarz und R. Zeisberg, Chem. Ber. 107, 2931 (1974).
- 11) Thermische bzw. photoinduzierte Ringkontraktionen von Benzothiopyran-Derivaten in Benzothiophene siehe a) R.A. Archer und B.S. Kitchel, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3462 (1966); b) R.B. Morin, D.O. Spry und R.A. Mueller, Tetrahedron Lett. 1969, 849; c) H. Hofmann, H. Westermacher und H.-J. Haberstroh, Chem. Ber. 106, 349 (1973); d) A.G. Schultz und R.H. Schlessinger, Tetrahedron Lett. 1973, 4787.