

4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan

Axel Schöning^a, Tony Debaerdemaeker^b, Maximilian Zander^c und Willy Friedrichsen^{*a}

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel^a,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm^b,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Rütgerswerke AG^c,
D-4620 Castrop-Rauxel

Eingegangen am 16. Dezember 1988

Key Words: Thieno[2,3-*c*]furan / Luminescence spectra / AM1 calculations

Das Oxazoliniumiodid **9** reagiert mit Phenylmagnesiumbromid zu 4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**5b**). Es werden einige Reaktionen mit **5b**, die Röntgenstrukturanalyse, Lumineszenzspektren und theoretische Untersuchungen beschrieben.

4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan

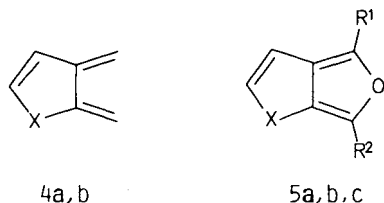
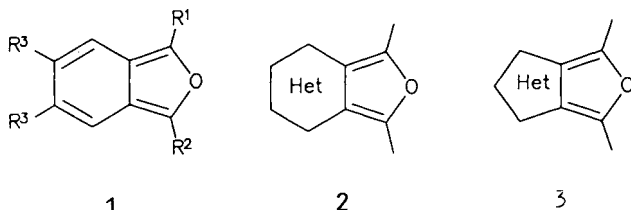
The oxazolinium iodide **9** reacts with phenylmagnesium bromide to give 4,6-diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**5b**). Some reactions, the X-ray structure analysis, luminescence spectra, and theoretical investigations are described.

Isobenzofurane (Benzo[*c*]furane, **1**)^{1,2)} stellen in mehrfacher Hinsicht eine besondere Stoffklasse dar. Einerseits eignen sie sich wegen ihrer ausgeprägten Reaktivität ausgezeichnet als Abfangreagenzien für instabile Homo- und Heteroolefine. Zum anderen sind durch inter- und intramolekulare^{3,4)} Cycloadditionen mit komplexen ungesättigten Verbindungen auf einfachem Wege polycyclische Systeme zugänglich. Aus diesem Grunde besteht Interesse an heteroanalogen Verbindungen von **1**. Während mittlerweile eine Reihe heteroatomsubstituierter „Isobenzofurane“ vom Typ **2** bekannt geworden ist (Fuopyridine, Fuopyridazine, Fuopyrimidine etc.)^{1,5)}, sind fünfiringanellierte Vertreter (**3**) bislang kaum⁶⁾ beschrieben worden. Verbindungen dieses Typs sind insofern von Interesse, als in ihnen Syntheseäquivalente der sehr reaktiven *o*-Chinodimethan-Analoga (Beispiele **4a**⁷⁾, **4b**^{8–10)}) vorliegen. In dieser Arbeit wird über

die Synthese eines Vertreters, des Thienofurans **5b**, berichtet¹¹⁾.

Präparative Ergebnisse

In Analogie zu einer Synthese des 1,3-Diphenylisobenzofurans (**1**; R¹ = R² = Ph, R³ = H)¹²⁾ war zu erwarten, daß das bekannte¹³⁾ Lacton **11** mit Phenylmagnesiumhalogenid in einer invers durchzuführenden Grignardreaktion nach saurer Aufarbeitung **5b** liefern würde. Wird das aus **6a** zugängliche Säurechlorid einer Vorschrift¹³⁾ zur Darstellung von **11** folgend mit 2-Amino-2-methyl-1-propanol umgesetzt, so entsteht neben **6b** auch das Esteramid **6c**. Es ist deshalb vorteilhafter, das Säurechlorid zu überschüssigem Aminopropanol zu geben; dabei erhält man **6b** in 88proz. Ausbeute. Daraus ist dann **7** in der üblichen Weise zugänglich. Das Oxazolin wurde – wiederum von den Literaturvorschriften¹³⁾ abweichend¹⁴⁾ – in das Lacton **11** übergeführt und dieses in der angegebenen Weise mit Phenylmagnesiumbromid in Ether umgesetzt. Dabei entstand allerdings – über **13** (s. dazu Theoretische Untersuchungen und exp. Teil) – nur wenig **5b**, welches mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (DMAD) zu **14** abgefangen werden konnte; als Hauptprodukt wurde **16** isoliert, welches wahrscheinlich über **15** gebildet wird¹⁶⁾. Auch bei der Reaktion in THF konnte **5b** nur in geringer Menge erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde das Oxazoliniumiodid **9** nach den Angaben von Meyers¹⁷⁾ mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt; nach saurer Aufarbeitung ließ sich 4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**5b**) in 85proz. Ausbeute isolieren. Dieser Reaktionsverlauf ist insofern überraschend, als Arylmagnesiumhalogenide im allgemeinen nicht reagieren¹⁷⁾; es ist jedoch denkbar, daß sich die Umsetzung nicht nur nach Weg (a), sondern auch nach Weg (b) über ein Orthoesteramid vollzieht¹⁸⁾. Dieser neue Zugang zu [*c*]-kondensierten Furanen sollte sich auf andere Systeme übertragen lassen.



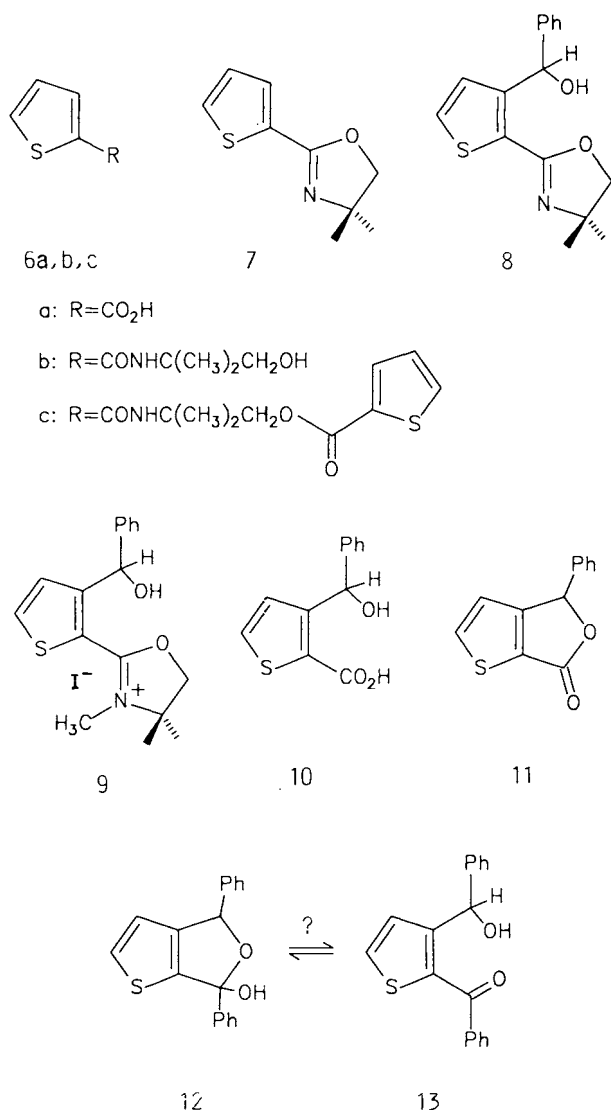
a: X=O

a: X=S; R¹=R²=H

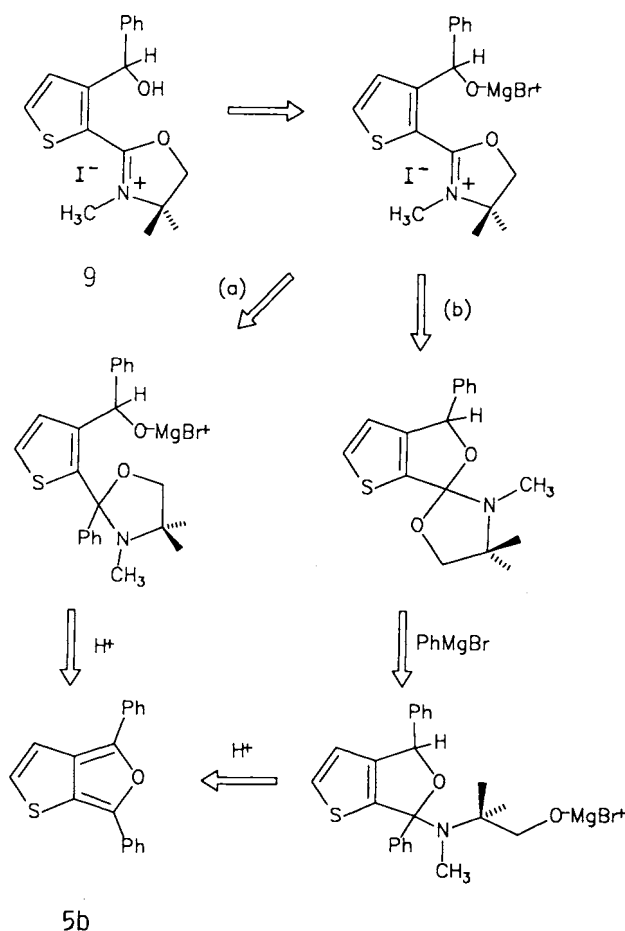
b: X=S

b: X=S; R¹=R²=Ph

c: X=O; R¹=CH=CHCN, R²=H



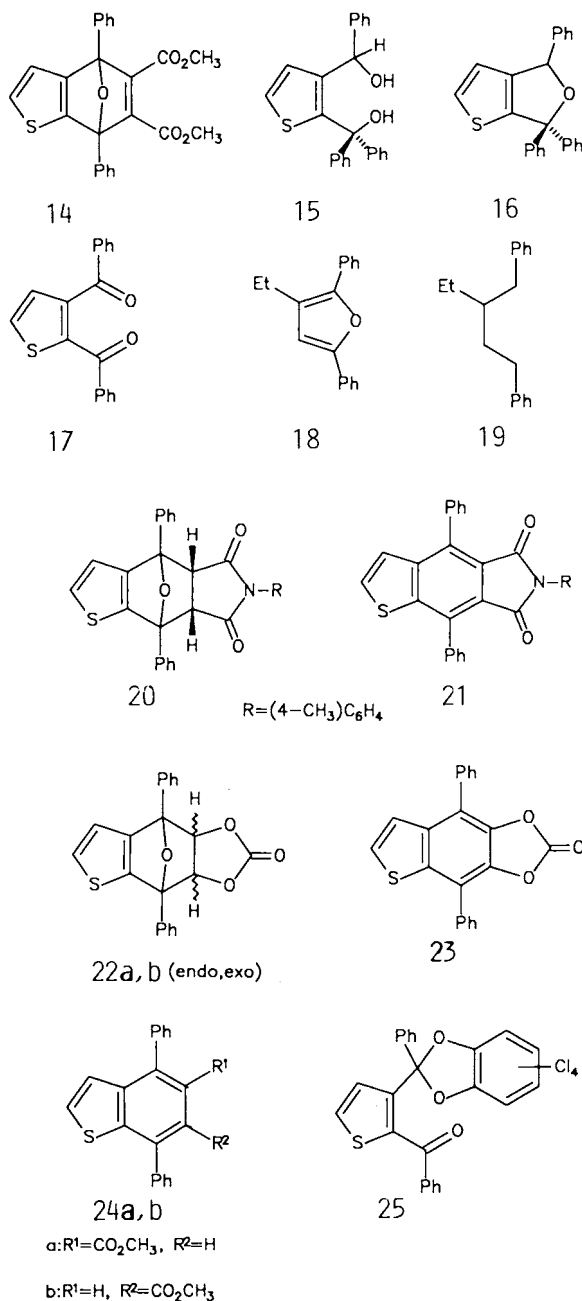
Die Reaktivität von **5b** ist der des 1,3-Diphenylisobenzofurans recht ähnlich. Mit Bleitetraacetat in THF erhält man – in einer allerdings gegenüber **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) verlangsamt Reaktion – das Diketon **17**¹⁹, aus dem erwartungsgemäß¹¹ mit Zinkstaub in methanolischer Natronlauge **5b** zurückgewonnen werden kann. Die Verbindung **5b** ist unempfindlich gegenüber Säuren und Basen. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit grünbrauner Farbe; beim Verdünnen mit Wasser verschwindet diese Färbung, und das Thienofuran **5b** kann in hoher Ausbeute zurück-erhalten werden. Mit Raney-Nickel erhält man aus **5b** 12% des Furans **18** und (vermutlich über **18** gebildet) 64% der Verbindung **19**; der Thiophenring kann also als Ethylsynthion fungieren. Mit DMAD reagiert **5b** zu **14**; die in einem Konkurrenzexperiment festgestellte gleiche Reaktivität zu **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$)^{20a} und die höhere Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln wie Kaliumdichromat oder Blei(IV)-acetat finden bereits im einfachen HMO-Modell²¹ ihre Erklärung [E_{HOMO} und $S_i^{(1)}$ als Maßzahlen; (s. Schema)]. Mit *N-p*-Tolylmaleinimid reagiert **5b** bei Raumtemperatur in 73proz. Ausbeute – in Analogie zu 1,3-Diphenylisobenzofuran^{20b} – zum *endo*-Addukt **20**; in Gegenwart von



p-Toluolsulfonsäure wird das Benzo[*b*]thiophen **21** erhalten. Vinylencarbonat als Dienophil führt zum *endo/exo*-Gemisch **22a, b** (*endo/exo* = 6:1 nach ¹H-NMR), aus dem mit Eisessig/Schwefelsäure **23** hervorgeht.

Bei der Reaktion von **5b** mit Acrylsäure-methylester konnte keine Regioselektivität beobachtet werden; in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure werden die beiden Isomeren **24a** und **24b** im Verhältnis 1:1 isoliert. Im Gegensatz zu 1,3-Diphenylisobenzofuran²² reagiert das Thienofuran **5b** nicht mit Cyclohexen²³ (**5b** in überschüssigem Cyclohexan, 1 Woche unter Rückfluß). Auch in Gegenwart von Aluminiumchlorid (3 Äquivalente, bezogen auf **5b**, 6 Tage bei Raumtemperatur in Dichlormethan) konnte kein Cycloaddukt nachgewiesen werden²⁴. Mit Tetrachlor-*o*-benzochinon erhält man – in Analogie zu Isobenzofuranen²⁵ – auf einem im einzelnen noch ungeklärten Weg (s. Theoretische Untersuchungen) ein Dioxol; wie ein Vergleich der ¹H-NMR- und UV-Spektren mit denen des 2-Benzoyl- und 3-Benzoylthiophens²⁶ zeigt, liegt von den beiden denkbaren Isomeren **25** vor (Details s. exp. Teil). Die Polarität des Lösungsmittels (Benzol, Methanol) hatte auf die Bildung von **25** keinen erkennbaren Einfluß.

Das langwellige UV-Maximum von **5b** ist erwartungsgemäß gegenüber dem des 1,3-Diphenylisobenzofurans²⁷ hypsochrom verschoben; zudem ist die Struktur des Spektrums (Abb. 1) wesentlich komplizierter. Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten von **5b** gleicht dem des 1,3-Diphenylisobenzofurans²⁸ (Details s. exp. Teil).

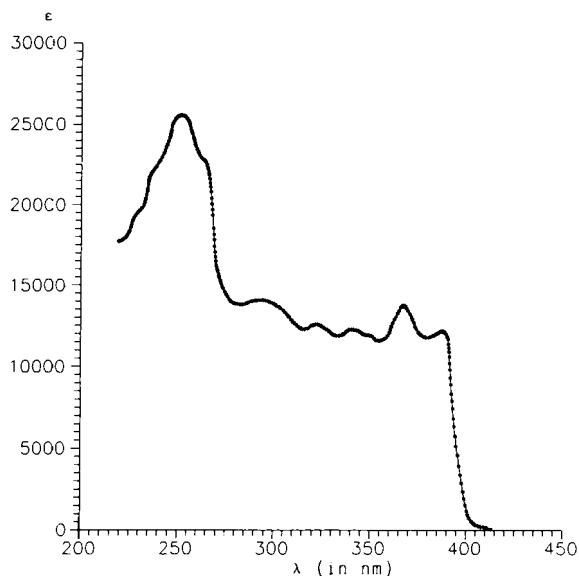
4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan

Schema

HMO-Daten a, b, c)

E_{HOMO} 0.2106	0.2151
E_{LUMO} -0.3387	-0.4659
$S_1(r)$ 1.85	1.70
$S_3(r)$ 1.85	1.56

^{a)} E -Werte in [β]. — ^{b)} Superdelokalisierbarkeit für radikalische Reaktionen. — ^{c)} Parameter: F. A. Van-Catledge, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4801.

Abb. 1. UV-Spektrum von **5b** (in Acetonitril)

Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen

4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**5b**) zeigt in fester Lösung (Ethanol) bei 77 K sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz. Die Spektren sind in Abb. 2 wiedergegeben. Aus dem Stokes-Shift (1380 cm^{-1}) der Fluoreszenz kann geschlossen werden, daß sich die Kernkonfigurationen von Grund- und 1. Singulett-Anregungszustand (S_1) nicht wesentlich unterscheiden. Das unter gleichen Bedingungen gemessene Fluoreszenzspektrum von 1,3-Diphenylisobenzofuran (gestrichelte Kurve in Abb. 2) weist eine sehr ähnliche Schwingungsstruktur wie das Spektrum von **5b** auf, doch

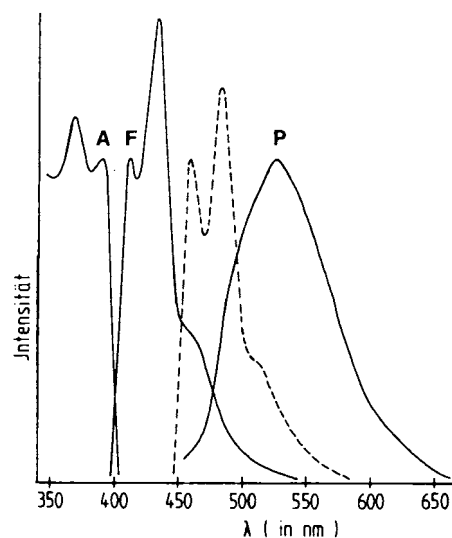


Abb. 2. Längstwellige Absorptionsbanden (A) (Raumtemperatur), Fluoreszenzspektrum (F) und Phosphoreszenzspektrum (P) (Ethanol, 77 K) von **5b**. Bandenlagen: Fluoreszenz 411, 432, \approx 460 nm (Schulter); Phosphoreszenz (spektraler Schwerpunkt) 525 nm. — Fluoreszenzspektrum von **1** ($R^1 = R^2 = Ph$, $R^3 = H$; gestrichelte Kurve) (Ethanol, 77 K). Bandenlagen: 458, 482, 515 nm (Schulter). (Alle Lumineszenzspektren wurden auf gleiche Höhe der längstwelligsten Absorptionsbande normiert.)

ist der 0,0-Übergang um 2500 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das Verhältnis der Quantenausbeuten Φ_p/Φ_f von Phosphoreszenz (Φ_p) und Fluoreszenz (Φ_f) von **5b** ist <0.03 , und die Phosphoreszenzlebensdauer τ_p beträgt 75 ms. Interessanterweise bewirken äußere Schweratom-Störer (50 Vol.-% Ethylbromid oder 1 M AgClO_4 in Ethanol) weder eine signifikante Erhöhung von Φ_p/Φ_f noch eine Verkürzung von τ_p . Eine mögliche Erklärung besteht darin, daß der mit dem Schwefelatom verbundene innere Schweratomeffekt im vorliegenden Fall deutlich größer ist als die hinzukommende Störung durch äußere Schweratomkomponenten. Ähnliche Verhältnisse wurden bei Thiophenbenzologen beobachtet²⁹.

Die Verbindungen **5b** und **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) unterscheiden sich in lumineszenzspektroskopischer Hinsicht charakteristisch dadurch, daß nur **5b** eine meßbare Phosphoreszenz aufweist. Aus Energieübertragungsexperimenten ist geschlossen worden, daß die Triplettenergie T_1 von **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) zwischen 7700 und 10000 cm^{-1} liegt^{27a}). Das Fehlen einer meßbaren Phosphoreszenz bei **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) muß auf die sehr geringe Intersystem-Crossing-Rate [$\Phi_I(\mathbf{1}) \approx 1$]³⁰ und die aufgrund des sehr kleinen Energieintervalls zwischen T_1 und Grundzustand zu erwartende hohe Geschwindigkeitskonstante der strahlungslosen Desaktivierung des T_1 -Zustandes zurückgeführt werden. Das S_1 - T_1 -Intervall bei **5b** (5280 cm^{-1}) ist um mehr als einen Faktor 2 kleiner als das S_1 - T_1 -Intervall von **1** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) (ca. $13000 \pm 1000\text{ cm}^{-1}$). Im Gegensatz zu **5b** zeigt 1,3-Diphenylisobenzofuran in Ethanol bei 77 K eine verzögerte Fluoreszenz mit einer Lebensdauer von 8 ms. Während die Spektren der prompten und verzögerten Fluoreszenz von **1** vollkommen übereinstimmen, liegt die Quantenausbeute der prompten Fluoreszenz um einen Faktor >10 höher. Die verzögerte Fluoreszenz ist in Ethanol-Ether-Glas bei 77 K schon früher beobachtet und irrtümlich als Phosphoreszenz klassifiziert worden³¹). Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse reichen nicht aus, um Aussagen über den Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz³²) zu machen. Schon aus energetischen Gründen scheiden der Mechanismus sowohl der E-Typ-verzögerten Fluoreszenz (zu großes S_1 - T_1 -Intervall) wie der der P-Typ-verzögerten Fluoreszenz [$2 \cdot (T_1 - S_0) < (S_1 - S_0)$] aus. Darüber hinaus wäre P-Typ-verzögerte Fluoreszenz nur mit der Annahme vereinbar, daß in der festen Matrix Van-der-Waals-Grundzustandsdimere oder höhere Assoziate vorliegen³³), was bei der angewandten Konzentration (10^{-3} M) und der guten Löslichkeit von 1,3-Diphenylisobenzofuran in Ethanol jedoch unwahrscheinlich ist.

Theoretische Untersuchungen³⁴)

A. Strukturen

Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist **5b** planar; die Dihedralwinkel Θ_1 ($\text{C6}-\text{C5}-\text{C50}-\text{C55}$) und Θ_2 ($\text{C2}-\text{C3}-\text{C30}-\text{C31}$) (Bezifferung wie in Abb. 3) sind im Rahmen der Meßgenauigkeit Null. Dies stimmt mit dem Ergebnis der Rechnung überein. Allerdings variiert die Gesamtenergie als Funktion dieser Verdrillungswinkel nur geringfügig: Berechnet man ΔH_f für $\Theta_1 = 0^\circ$ und

$0^\circ \leq \Theta_2 \leq 180^\circ$, so ändert sich, wie aus Abb. 4 hervorgeht, die Bildungsenthalpie lediglich um 2.1 kcal/mol . Auch Bindungswinkel und -längen werden korrekt wiedergegeben; nur $r(\text{C2}-\text{C6})_{\text{calc}}$ weicht signifikant von $r(\text{C2}-\text{C6})_{\text{exp}}$ ab ($r_{\text{calc}} = 1.475\text{ \AA}$, $r_{\text{exp}} = 1.397\text{ \AA}$). Die Gesamtenergie ändert sich jedoch in diesem Bereich nur geringfügig mit $r(\text{C2}-\text{C6})$ [$= r(\text{C3a}-\text{C6a})$; Abb. 5]; gleiches gilt für die Variation von ΔH_f mit $r(3a-4)$, $r(4-5)$ und $r(6-6a)$ (Rechnungen am Grundkörper **5a**). Bemerkenswerterweise führt auch eine Ab-initio-Rechnung nach 3-21 G nicht zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (Tab. 1). Vergleichende Untersuchungen an 1,3-Diphenylisobenzofuran (**1**, $R^1 = R^2 = \text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$) und dem dazu-

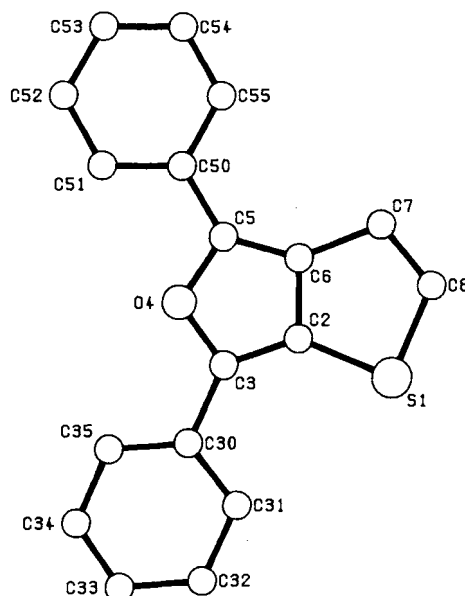


Abb. 3. Projektion des Moleküls **1** von **5b** auf die Ebene $\text{S1}-\text{O4}-\text{C7}$ (willkürliche Bezifferung)

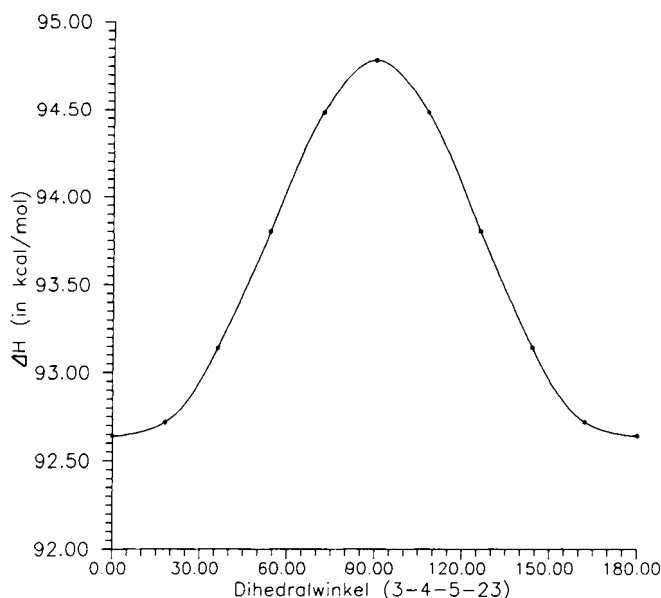


Abb. 4. Bildungsenthalpie von **5b** als Funktion des Verdrillungswinkels einer Phenylgruppe

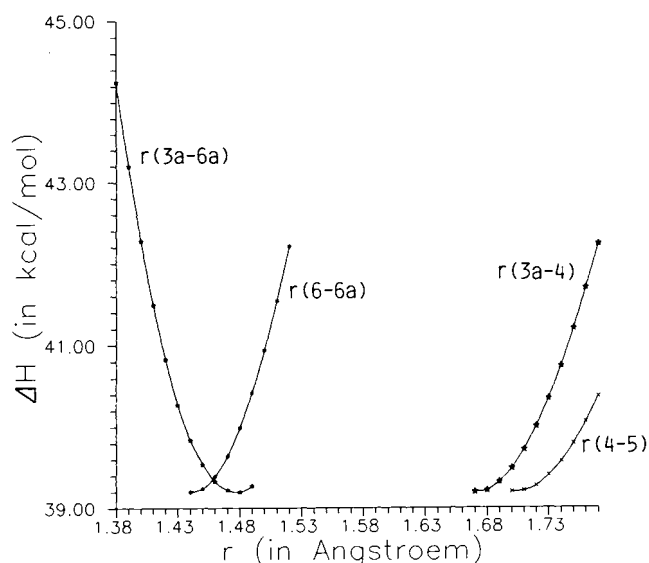


Abb. 5. Bildungsenthalpie von **5a** als Funktion von $r(3a-4)$, $r(4-5)$, $r(3a-6a)$ und $r(6-6a)$

Tab. 1. Bindungslängen in **5a** (in Å)^{a)}

<i>r</i>	AM1 ^{b)}	3-21 G	exp. ^{c)}
1-2	1.396	1.380	1.38, 1.38
1-6a	1.374	1.342	1.38, 1.40
2-3	1.400	1.387	1.34, 1.38
3-3a	1.371	1.334	1.39, 1.37
3a-4	1.671	1.801	1.77, 1.76
4-5	1.703 ^{d)}	1.841 ^{e)}	1.75, 1.78 ^{f)}
5-6	1.358 ^{d)}	1.325 ^{e)}	1.38, 1.40 ^{f)}
6-6a	1.441 ^{d)}	1.452 ^{e)}	1.54, 1.49 ^{f)}
3a-6a	1.477	1.444	1.40, 1.38
1-7	1.086	1.061	—
3-8	1.085	1.060	—
5-9	1.088 ^{d)}	1.066	—
6-10	1.092 ^{d)}	1.069	—

^{a)} Dipolmoment: $\mu = 0.926$ D (AM1); $\mu = 1.731$ D (3-21 G). —

^{b)} Keyword: PRECISE. — ^{c)} Röntgenstrukturdaten von **5b**; Werte der beiden unabhängigen Moleküle in der Elementarzelle. —

^{d)} Werte für Thiophen (gleiche Bezeichnung wie in **5a**): $r(4-5) = 1.676$; $r(5-6) = 1.367$; $r(6-6a) = 1.444$ Å. — ^{e)} Werte für Thiophen³⁶⁾ (gleiche Bezeichnung wie in **5a**): $r(4-5) = 1.797$; $r(5-6) = 1.335$; $r(6-6a) = 1.448$ Å. — ^{f)} Werte für Thiophen³⁷⁾ (gleiche Bezeichnung wie in **5a**): $r(4-5) = 1.714$; $r(5-6) = 1.378$; $r(6-6a) = 1.427$; $r(5-9) = 1.069$; $r(6-10) = 1.081$ Å.

gehörigen Grundkörper (**1**, $R^1 = R^2 = R^3 = H$) ergaben folgendes:

1. Nach der Rechnung ist **1** ($R^1 = R^2 = Ph$, $R^3 = H$) nicht völlig planar; die Verdrehungswinkel der Phenylgruppen gegenüber dem Isobenzofuransystem liegen im Bereich von ca. 30°. Auch hier ändert sich die Gesamtenergie als Funktion eines Verdrehungswinkels nur wenig.

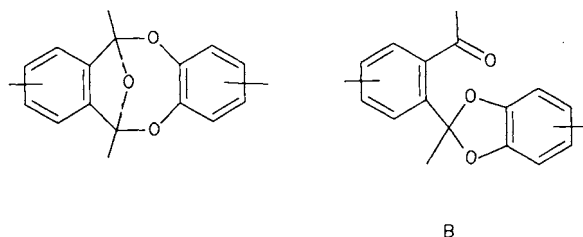
2. Für den Grundkörper errechnet man einen Bindungsabstand $r(C3a-C7a) = 1.467$ Å; für das bisher einzige röntgenographisch untersuchte Isobenzofuran **1** ($R^1 = H$, $R^2 = CN$, $R^3-R^3 = O-CH_2-O$)³⁵⁾ fand man $r(C3a-C7a) = 1.436$ Å (Mittelwert zweier unabhängiger Moleküle in der

Elementarzelle). Allerdings ändert sich auch hier ΔH_f mit $r(C3a-C7a)$ nur wenig. Dieses letztere Ergebnis steht auch mit Untersuchungen am Furo[3,4-*b*]furan **5** ($X = O$; $R^1 = R^2 = H$) in Einklang. Für den Grundkörper findet man nach AM1 $r = 1.478$ Å; auch hier weicht ΔH_f , wie bereits für **1** ($R^1 = R^2 = R^3 = H$) und **5a** gefunden, in Nachbarschaft dieses Wertes nur wenig von ΔH_f (min) ab.

Röntgenstrukturanalysen stehen für das System **5c** offenbar noch aus⁶⁰⁾. Insgesamt wird also die Geometrie der bislang untersuchten [*c*]-anellierten Furane befriedigend wiedergegeben.

B. Reaktivität

Es ist — wie auch im Abschnitt Präparative Ergebnisse erwähnt — seit langem bekannt, daß Isobenzofurane mit *o*-chinoiden Verbindungen (*o*-Benzochinonen²⁵⁾, *o*-Benzochinondiimin^{38,39)} Addukte des Typs A (formale [$\pi_4 + \pi_4$]-Cycloaddition) und B zu bilden vermögen. Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht bekannt⁴⁰⁾.



Auffallend ist, daß bei fast allen Umsetzungen dieses Typs beim Zusammengeben der Komponenten — wie auch bei manchen Diels-Alder-Reaktionen⁴¹⁾ — eine starke Farbvertiefung eintritt; dies deutet auf CT-Komplexe hin. Allerdings sind mit *o*-Chinonen⁴²⁾ bislang keine stabilen Komplexe isoliert worden. Sowohl nach MM2⁴³⁾ als auch nach AM1-Rechnungen sollten CT-Komplexe existieren. Abb. 6 zeigt das Ergebnis einer AM1-Rechnung an einem Komplex aus Thieno[2,3-*c*]furan und *o*-Benzochinon; man erhält intermolekulare C—O-Abstände (hier mit O15, O16, C6 und C8 bezeichnet) von $r(O15-C6) = 5.032$ und $r(O16-C8) = 4.646$ Å. Bemerkenswerterweise verlaufen die Flächennormalen nicht parallel, sondern bilden einen Winkel von ca. 55°. Die Bildungsenthalpie ist erwartungsgemäß sehr klein (ca. -0.25 kcal/mol); allerdings ändert sich bei einer Variation der Molekülabstände und der Verdrehungswinkel beider Moleküle gegeneinander die Gesamtenergie nur sehr wenig; auch ein in Abb. 7 angegebener Komplex (Flächennormalen nahezu parallel) stellt ein lokales Energieminimum dar. Die Potentialhyperfläche ist also in diesem Bereich, wie sich auch durch Variation der beiden genannten Abstände feststellen ließ, sehr flach. Es ist nun denkbar, daß die weitere Reaktion (in diesem Fall lediglich zu einer Verbindung vom Typ **25**) sich nach einem Radikalkettenmechanismus (Schema⁴⁴⁾) vollzieht. Dieser Reaktionstyp ist im Detail an zwei Modellsystemen, der Reaktion vom Thieno[2,3-*c*]furan **5a** mit Glyoxal (als Modell eines *o*-Chinons) und mit *o*-Benzochinon untersucht worden. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

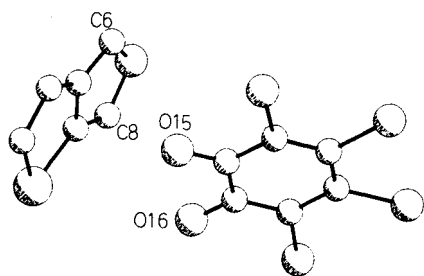


Abb. 6. Komplex 5a-o-Benzoquinon (AM1)

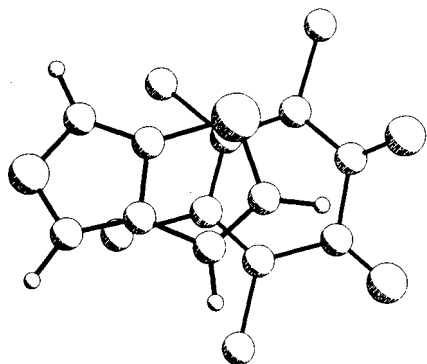


Abb. 7. Komplex 5a-o-Benzoquinon (AM1)

kels $\Theta(15-14-13-1)$ von 0 auf 45° hat eine Änderung von ΔH_f von lediglich ca. 0.5 kcal/mol zur Folge. Insgesamt stellt jedoch Glyoxal kein geeignetes Modellsystem für ein *o*-Chinon dar. Wie man fand, ist bereits bei einem Abstand von $r(C1-O13) = 2.0 \text{ \AA}$ die α -Dicarbonylverbindung stark verdreht (s. auch Abb. 8). Zudem ändert sich, wie aus einem Ausschnitt der Potentialhyperfläche hervorging, die Gesamtenergie als Funktion von $r(C1-O13)$ bei Optimierung aller weiteren Parameter im Bereich von 1.678 \AA fast sprunghaft; dies deutet auf eine Diskontinuität der Potentialkurve hin⁴⁵⁾. Aus diesen Gründen wurden die Rechnungen teilweise mit *o*-Benzoquinon wiederholt.

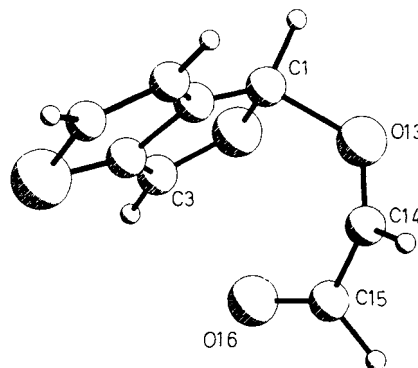


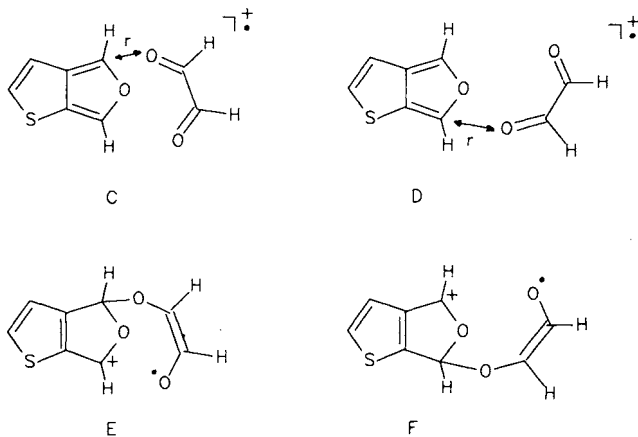
Abb. 8. Radikalkation C (Ausschnitt aus dem Reaktionsprofil; AM1-UHF)

a. Zur Reaktion von 5a mit Glyoxal

Die Radikalkationen E und F stellen nach AM1-UHF Potentialminima mit sehr ähnlicher Gesamtenergie dar (E: 158.2 kcal/mol; F: 159.0 kcal/mol). Führt man, wie in C und D angegeben, das Glyoxal aus einer Entfernung von ca. 4.0 \AA an 5a heran, so werden mit identischen Aktivierungsenthalpien unsymmetrische Übergangszustände zu E und F durchlaufen. Dies sei am Beispiel von C zu E demonstriert: Im Übergangszustand beträgt $r(C1-O13) = 1.678$ und $r(C3-O16) = 2.367 \text{ \AA}$ (Abb. 8). Allerdings ist, wie dies auch aus einem Ausschnitt der Potentialhyperfläche hervorgeht ($\langle \Delta H_f = f[r(C1-O13), r(C3-O16)] \rangle$), die Gesamtenergie kurz vor dem Erreichen des Übergangszustandes gegenüber einer Vergrößerung von $r(C3-O16)$ in einem gewissen Rahmen recht unempfindlich; eine Änderung des Dihedralwin-

b. Zur Reaktion von 5a mit o-Benzoquinon

Auch in diesem Fall stellen die Radikalkationen G und H Potentialminima dar, wobei die Gesamtenergie von G um 1 kcal/mol tiefer liegt. Die Struktur von G ist in Abb. 9 wiedergegeben. Führt man das *o*-Chinon von $r(C1-O13) = 2.4 \text{ \AA}$ (Abb. 10) auf $r = 1.3804 \text{ \AA}$ (Abb. 9) heran, so erkennt man eine fast orthogonale Annäherung der Teilchen. Der Übergangszustand ist wiederum unsymmetrisch [$r(C1-O13) = 1.800, r(C3-O16) = 2.616 \text{ \AA}$]; gleiches gilt für die Bildung von H. Die nach UHF berechneten Aktivierungsenthalpien stimmen für G und H fast überein; die Änderung der Gesamtenergien als Funktion von $r(C1-O13)$ (für G) bzw. $r(C3-O16)$ (für H) sind in Abb. 11 wiedergegeben. Man kann nun im Rahmen des o.g. Reaktionsmodells annehmen, daß aus G und H durch Ringöffnung I und J hervorgehen. Beide Radikalkationen sind wiederum von vergleichbarer Stabilität (I: 173.1 kcal/mol; J: 172.8 kcal/mol), jedoch stabiler als G (177.8 kcal/mol) und H (178.9 kcal/mol). Aus I und J können dann durch erneuten Ringschluß und anschließende Elektronenübertragung K und L entstehen. Die angegebenen Gesamtenergien machen auch verständlich, daß aus 5b und Tetrachlor-*o*-benzoquinon nur eine Verbindung vom Dioxoltyp (25, hier K), nicht hingegen – wie bei Isobenzofuranen – ein zu A analoges formales $[\pi_4 + \pi_4]$ -Cycloaddukt entsteht; in der Reihe der zu G und H analogen Addukte ist M stabiler (153.6 kcal/mol) als das mit I korrespondierende Radikalkation N (158.8 kcal/mol). Insgesamt sind also die Reaktionsprodukte von Isobenzofuranen und Thieno[2,3-*c*]fu-



ranen mit *o*-Chinonen mit der Annahme verträglich, daß Radikalkationen durchlaufen werden. Experimentelle Hinweise stehen bislang jedoch noch aus.

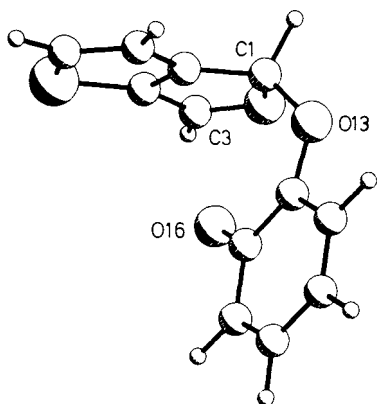
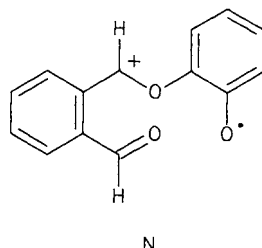
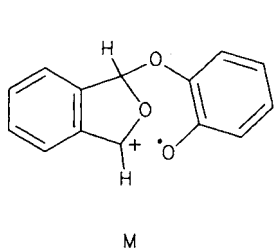
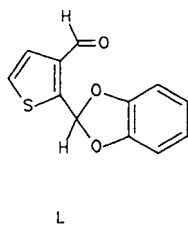
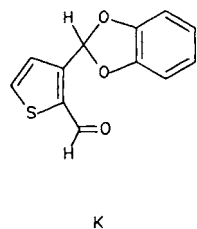
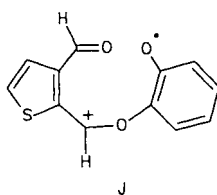
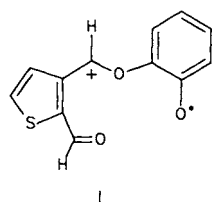
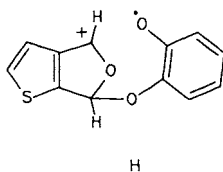
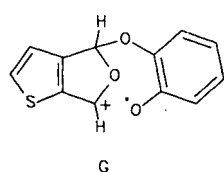
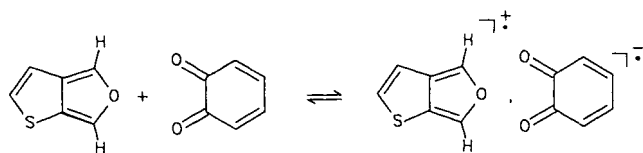


Abb. 9. Radikalkation G (AM1-UHF)

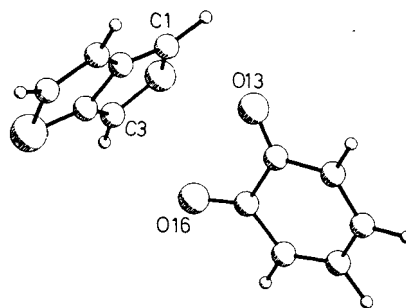


Abb. 10. Radikalkation G (Ausschnitt aus dem Reaktionsprofil; AM1-UHF)

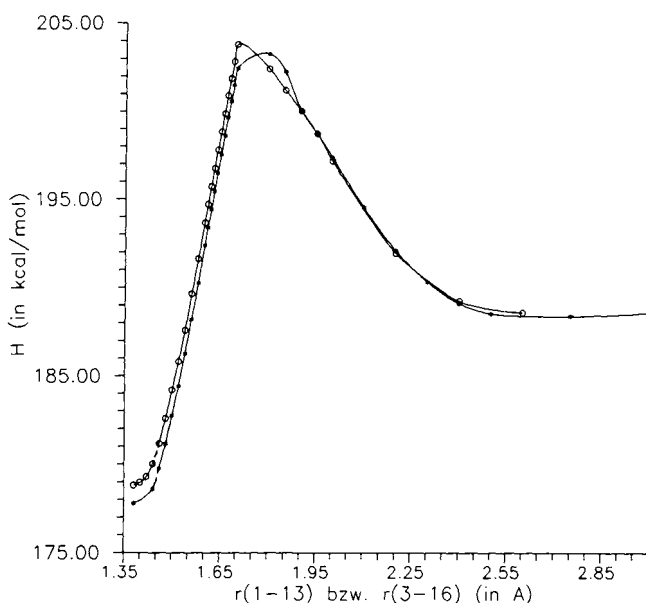
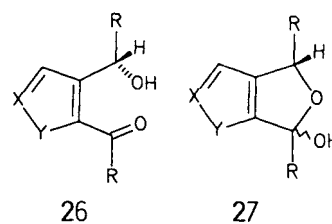


Abb. 11. Reaktionstrajektorien für die Bildung von G (**) bzw. H (oo) (AM1-UHF)

C. Zum Gleichgewicht 12/13

Abschließend sei noch auf das denkbare Gleichgewicht 12/13 eingegangen. Nach dem ^1H -NMR-Spektrum liegt ausschließlich die offene Form (13) vor. Dies steht mit semiempirischen Rechnungen in gutem Einklang: Sowohl für die Modellstrukturen 26a/27a wie auch für 12/13 (\equiv 26d/27d; 27e) findet man, daß das Carbinol gegenüber dem Lactol signifikant stabiler ist (s. Tab. 2); dies gilt übrigens auch für die Isoxazole 26b/27b (und deren Isomere). In der Reihe der Benzanaloga (26c/27c) ist das Lactol begünstigt; die Einführung zweier Phenylreste (zu 26f/27f; 27g) reduziert die Energiedifferenz. Experimentalfunde stehen mit diesen Ergebnissen in Einklang^[c].



Tab. 2. Bildungsenthalpien der Systeme **26** und **27**

	R	X	Y	$\Delta H_f^a)$	$\Delta\Delta H_f^{a,b)}$
26a	H	CH	S	-46.7	
27a	H	CH	S	-42.8	+3.9
26b	H	N	O	-37.2	
27b	H	N	O	-24.2 ^{c)}	+13.0 ^{c)}
26c	H	CH	CH=CH	-60.4	
27c	H	CH	CH=CH	-65.5	-4.9
26d	Ph	CH	S	+15.5	
27d^{d)}	Ph	CH	S	+24.1	+8.6
27e^{e)}	Ph	CH	S	+24.9	+9.4
26f	Ph	CH	CH=CH	+2.6	
27f	Ph	CH	CH=CH	+1.5	-1.1
27g^{e)}	Ph	CH	CH=CH	+3.3	-1.8

^{a)} AM1-Daten (in kcal/mol). — ^{b)} $\Delta\Delta H_f = \Delta H_f(\mathbf{27}) - \Delta H_f(\mathbf{26})$. — ^{c)} Für die Isomeren (Carbonyl- und Carbinolgruppe vertauscht) erhält man $\Delta H_f(\mathbf{27}) = -25.0$ kcal/mol, $\Delta H_f(\mathbf{26}) = -39.6$ kcal/mol ($\Delta\Delta H_f = +14.6$ kcal/mol). — ^{d)} R *trans*-ständig. — ^{e)} R *cis*-ständig.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — und dem Kultusminister des Landes Schleswig-Holstein — Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Jugend und Kultur — für die Gewährung von Sachmitteln. M. Z. dankt Herrn K. Bullik, Rütgerswerke AG, für seine Mitarbeit bei den lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian EM 390 und AM 300 der Fa. Bruker-Physik (Karlsruhe); interner Standard TMS. — IR-Spektren: Spektrometer 283 B der Fa. Perkin-Elmer. — UV-Spektren: Spektralphotometer DMR 10 (Fa. C. Zeiss, Oberkochen). — Massenspektren: MAT 8230 der Fa. Finnigan (Bremen); chemische Ionisierungen (CI) wurden mit Methangas erzeugt. — Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmessungen: Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter, Ermittlung der Phosphoreszenzlebensdauern unter Verwendung eines Oszillographen Tektronix 5403, in Ethanol (Merck Uvasol) bei 77 K. — Elementaranalysen: Firma Beller, Göttingen. — Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

AM1-Rechnungen³⁴⁾ und Ab-initio-Rechnungen; Programmsystem GAMESS⁴⁶⁾, CRAY-XMP des Rechenzentrums der Universität Kiel, MM2-Rechnungen⁴³⁾; Programm MMX (SERENA-Software, Bloomington, Indiana).

Acetonitril, Diethylether und Tetrahydrofuran wurden über Aluminiumoxid basisch (Woelm, Aktivität super) filtriert; Benzol, Cyclohexan, Hexan und Toluol wurden von Natrium/Benzophenonketyl, Dichlor- und Tetrachlormethan von wasserfreiem Kaliumcarbonat abdestilliert. Brombenzol wurde von P_2O_5 destilliert. Methanol wurde durch Auflösen von Magnesiumspänen und Destillation vom entstandenen Magnesiumalkoholat gereinigt.

2-Thiophencarbonylchlorid: Aus 2-Thiophencarbonsäure (**6a**) und Thionylchlorid⁴⁷⁾; Ausb. 97%, Sdp. 90°C/15 Torr (Lit.⁴⁷⁾ 100°C/15 Torr).

N-(2-Hydroxy-1,1-dimethylethyl)-2-thiophencarboxamid (6b**):** Eine Lösung von 22.2 g (0.151 mol) 2-Thiophencarbonylchlorid in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer 0°C gekühlten Lösung von 27.2 g (0.305 mol) 2-Amino-2-methyl-1-propanol in 50 ml wasserfreiem Dichlormethan getropft, die Mischung 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann aufgearbeitet^{47b)}.

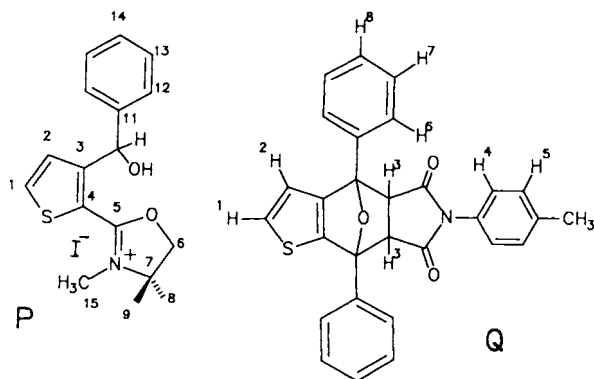
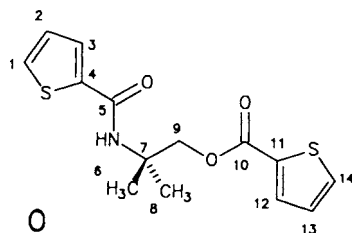
A. Schöning, T. Debaerdemaeker, M. Zander, W. Friedrichsen

Ausb. 26.5 g (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 79°C (Ether). — IR (KBr): 1615 cm^{-1} , 3250, 3300. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.40 (s, 6H, 2 CH_3), 3.67 (2H, d, J = 6 Hz, OCH_2), 4.58 (t, 1H, J = 6.3 Hz, OH), 6.35 (br. s, NH), 7.01 (1H, dd, J_1 = 6.0, J_2 = 4.8 Hz, 4-H), 7.45 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.35 (q, CH_3), 56.41 (s, NHCMe_2), 70.37 (t, CH_2OH), 127.57 (d, C-4), 128.15 (d, C-3), 130.18 (d, C-5), 139.37 (s, C-2), 162.66 (s, C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 168 (52), 111 (100); $[\text{M}^+]$ war nicht meßbar.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}$ (199.3) Ber. C 54.25 H 6.57 N 7.03 S 16.09
Gef. C 54.38 H 6.40 N 6.93 S 16.21

Wird die Acylierung nach Lit.¹³⁾ durchgeführt, erhält man **6c** als Nebenprodukt. Farblose Nadeln vom Schmp. 134°C (Ethanol). — IR (KBr): 1626 cm^{-1} , 1710, 3340. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.53 (s, 6H, 2 CH_3), 4.43 (s, 2H, OCH_2), 6.44 (s, NH), 7.1 (m, 2H), 7.4 (m, 2H), 7.57 (1H, dd, J_1 = 4.5, J_2 = 4 Hz), 7.83 (1H, dd, J_1 = 4, J_2 = 3.7 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Formel **O**): δ = 23.91 (q, C-6/C-8), 54.59 (s, C-7), 70.36 (t, C-9), 127.50 (d, C-13), 127.70 (d, C-3), 127.86 (d, C-2), 129.68 (d, C-1), 132.81 (d, C-14), 133.10 (s, C-11), 133.81 (d, C-12), 140.10 (s, C-4), 162.39/169.52 (s, C-5/C-10). — MS (70 eV): m/z (%) = 309 (2) $[\text{M}^+]$, 111 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$ Ber. 309.0493 Gef. 309.406 (MS)



4,4-Dimethyl-2-(2-thienyl)-2-oxazolin (7**):** Aus **6b** und Thionylchlorid^{13,47)}. Ausb. 82% farblose Nadeln vom Schmp. 32–33°C (Lit.^{47b)} 29–30°C), Sdp. 125°C/20 Torr (Lit.^{47b)} 120°C/15 Torr). — IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=N). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.36 (s, 6H, 2 CH_3), 4.07 (s, 2H, OCH_2), 7.06 (dd, 1H, J_1 = 5, J_2 = 6 Hz, Thienyl-4-H), 7.40 (dd, J_1 = 5.4, J_2 = 3 Hz, 1H, Thienyl-5-H⁴⁷⁾), 7.57 (dd, J_1 = 3.6, J_2 = 1.4 Hz, 1H, Thienyl-3-H).

2-[3-(α -Hydroxybenzyl)-2-thienyl]-4,4-dimethyl-2-oxazolin (8**):** Eine Lösung von 15.0 g (80 mmol) Oxazolin **7** in 320 ml wasserfreiem Ether wurde bei –78°C unter Stickstoff mit 70 ml (112 mmol) 1.6 N *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 15 min bei dieser Temp. gerührt. Anschließend wurde 20 min ohne Kühlbad gerührt, wobei die Innentemp. auf etwa –50°C anstieg. Nach erneutem Kühlen auf –65°C wurde eine Lösung von 12 ml (120 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd in 80 ml wasserfreiem Ether zugetropft, aufgearbeitet^{13,47b)}, das erhaltene gelbe Öl zur Reinigung mit ges.

4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan

NaHSO₃-Lösung 2 h bei Raumtemp. gerührt, das Gemisch mit Ether extrahiert, die Etherlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Ether über Aluminiumoxid (Akt. II–III) filtriert. Das Filtrat wurde mit kalter 2 N H₂SO₄ extrahiert, mit Ether gewaschen und die wäßrige Phase mit 2 N Na₂CO₃-Lösung alkalisch gemacht. Ausschütteln des Gemisches mit Ether, Waschen mit Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen der Lösung ergab 21.7 g (94.5%) **8** als farbloses Öl. Nach mehrwöchigem Stehenlassen schieden sich farblose Kristalle vom Schmp. 62°C ab. — IR (Film): 1639 cm⁻¹ (C=N), 3400 (OH). — IR (KBr): 1625 cm⁻¹, 3200. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.27 (s, 3H, CH₃), 1.37 (s, 3H, CH₃), 4.07 (s, 2H, OCH₂), 6.00 (s, 1H, Ph-CH), 6.68 (d, 1H, *J* = 5.4 Hz, Thienyl-4-H), 7.32 (m, 6H, Aromaten-H + Thienyl-5-H), 7.73 (s, 1H, OH).

2-[3-(*α*-Hydroxybenzyl)-2-thienyl]-3,4,4-trimethyl-2-oxazoliniumiodid (**9**): Eine Lösung von 33.0 g (116 mmol) **8** und 182 g (1.28 mol) Methyljodid in 250 ml wasserfreiem Acetonitril wurde mit einer Spatelspitze Kupferpulver versetzt und 50 h unter Rückfluß erhitzt (Intensivkühler). Nach dem Abkühlen wurde vom Cu-Pulver abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 49.0 g (98%) farblose Kristalle vom Schmp. 154–156°C (Zers.). — IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (C=N⁺), 3260 (OH). — ¹H-NMR ([D₃]Acetonitril): δ = 1.53 (s, CH₃), 1.60 (s, CH₃), 3.33 (s, 3H, ⁺NCH₃), 4.80 (s) und 4.83 (s, 2H, zusammen 2H, OCH₂), 4.90 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, OH), 6.20 (1H, d, *J* = 4.5 Hz, Ph-CH), 7.07 (1H, d, *J* = 5.4 Hz, Thienyl-4-H), 7.37 (s, 5H, Ar-H), 7.95 (1H, d, *J* = 5 Hz, Thienyl-5-H). — ¹³C-NMR ([D₃]Acetonitril, Formel **P**): δ = 23.81/24.33 (q, C-8/C-9), 31.89 (q, C-10), 69.04 (s, C-7), 71.62 (d, C-11), 82.91 (t, C-6), 126.63 (s, C-4), 127.73 (d, C-13), 128.76 (d, C-15), 129.42 (d, C-14), 130.13 (d, C-2), 136.20 (d, C-1), 143.68 (s, C-12), 154.72 (s, C-3), 156.80 (s, C-5).

C₁₇H₂₀INO₂S (429.3) Ber. C 47.56 H 4.70 N 3.26 S 7.47
Gef. C 47.38 H 4.83 N 3.31 S 7.54

3-(*α*-Hydroxybenzyl)-2-thiophencarbonsäure (**10**): Eine Lösung von 15.0 g (35 mmol) **9** in einer Lösung von 30 g Natriumhydroxid in 250 ml Methanol/Wasser (3:1) wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die danach klare Lösung wurde noch 45 min unter Rückfluß erhitzt und dann i. Vak. eingengt. Die verbliebene Lösung wurde unter Kühlung im Eisbad mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Ether extrahiert, die Etherlösung mit 2 N Na₂CO₃-Lösung ausgeschüttelt, die wäßrige Phase angesäuert, erneut mit Ether extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 7.9 g (94%) farblose Kristalle vom Schmp. 194°C (Zers.) (Ethanol). — IR (KBr): 1680 cm⁻¹, 3380. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.47 (s, 1H, Ph-CH), 7.17–7.50 (m, 6H, 5 Aromaten-H + Thienyl-H), 7.77 (1H, d, *J* = 5.1 Hz, Thienyl-5-H). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 73.23 (d, Ph-CH), 127.90 (d, C-4), 128.10 (s, C-3), 129.50 (d, C-5), 141.36 (s, C-2), 162.77 (s, CO₂H), 126.11 (d), 127.10 (d), 131.53 (d), 149.18 (s) (Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 234 (56) [M⁺], 216 (100).

C₁₂H₁₀O₃ Ber. 234.0350 Gef. 234.0358 (MS)
Ber. S 13.69 Gef. S 13.78

4-Phenylthieno[2,3-*c*]furan-6(4H)-on (**11**): 7.9 g (34 mmol) **10** wurden 4 h bei 0.03 Torr auf 120°C (Badtemp.) erhitzt. Dabei sublimierten farblose Nadeln ab. Nach dem Erkalten wurden das Sublimat und der Rückstand mit Ether über Aluminiumoxid (Akt. II–III) filtriert. Aus dem Abdampfrückstand wurden 4.8 g (67%) **11** in farblosen Kristallen vom Schmp. 67°C erhalten. — IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O) (Lit.¹³ 1760 cm⁻¹). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.34 (s, 1H, Ph-CH), 6.95 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, 3-H), 7.37 (s, 5H, Ph), 7.83 (d, 1H, *J* = 4.8 Hz, 2-H).

4,6-Dihydro-4,6,6-triphenylthieno[2,3-*c*]furan (**16**): Zur Lösung von 2.1 g (10 mmol) **11** in 100 ml wasserfreiem Ether wurde innerhalb von 90 min bei Raumtemp. eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 2.35 g (14.9 mmol) Brombenzol und 370 mg (15 mmol) Magnesiumspänen in 35 ml wasserfreiem Ether, getropft. Nach 30 min wurde durch Zugabe von 100 ml ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand wurde in 15 ml Ethanol aufgenommen, die Lösung mit 5 Tropfen konz. Salzsäure angesäuert und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Der nach Abkühlen auskristallisierte Feststoff wurde in 10 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 1.15 g (8.1 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Eindampfrückstand aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 1.2 g (34%) farblose Kristalle vom Schmp. 108°C. — IR (KBr): 700 cm⁻¹, 980, 1450. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 6.25 (s, 1H, Ph-CH), 6.68 (d, 1H, *J* = 5.4 Hz, 3-H), 7.20–7.60 (m, 16H, 15 Aromaten-H + 2-H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 354 (4) [M⁺], 277 (100).

C₂₄H₁₈OS Ber. 354.1078 Gef. 354.1085 (MS)

4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**5b**)

a) Eine Phenylmagnesiumbromidlösung, bereitet aus 1.0 g (6.4 mmol) Brombenzol und 187 mg (6.6 mmol) Magnesiumspänen in 8 ml wasserfreiem Ether, wurde zu einer Lösung von 1.08 g (5.0 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 5 ml wasserfreiem Ether getropft. Dann wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit ges. Ammoniumchloridlösung hydrolysiert, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der gelbbraune ölige Rückstand wurde mit Ether an Aluminiumoxid (Akt. II–III) chromatographiert: 1. Fraktion: 8 mg farblose, wachsartige Kristalle vom Schmp. 47–50°C; diese Fraktion wurde verworfen. 2. Fraktion: 456 mg (42%) Lacton **11**. 3. Fraktion: 300 mg (20%, 35% bez. auf zurückisoliertes **11**) **13** als farbloses Öl. — IR (Film): 1705 cm⁻¹, 3400. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.95 (m, 1H, OH)*, 6.70 (d, 1H, *J* = 3.6 Hz, Ph-CH), 7.15–7.55 (m, 11H), 7.63 (d, *J* = 5.4 Hz) und 7.65 (d, *J* = 5.0 Hz, zusammen 1H, 5-H)*. Die Multiplizitäten der *-Signale (OH als Multiplett, zwei Dubletts) ließen zunächst vermuten, daß **13** in zwei Rotameren⁴⁸ vorliegt. Durch Rechnungen (AM1; die Rotationsbarrieren bewegen sich nach diesen Ergebnissen im Bereich von ca. 4 kcal/mol) konnte diese Hypothese jedoch nicht gestützt werden. Die Gründe für die oben genannten Aufspaltungen der ¹H-NMR-Signale sind bislang nicht geklärt. Erwärmen des Gemisches mit Ethanol/2 N H₂SO₄ (10:1) ergab 94 mg **5b** (12%, bezogen auf zurückisoliertes **11**, s.o.) in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 139°C. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (1) [M⁺], 276 (2) [M – H₂O], 215 (100).

C₁₈H₁₂O₂S Gef. 294.0704 Gef. 294.715 (MS)

b) Zu einer siedenden Suspension von 13.0 g (30 mmol) des Methiodids **9** in 300 ml wasserfreiem Ether wurde eine etherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid, bereitet aus 3.2 g (130 mmol) Magnesiumspänen und 19.6 g (125 mmol) Brombenzol in 150 ml wasserfreiem Ether, gegeben und 22 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurden 250 ml ges. Ammoniumchloridlösung zugefügt; die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen, i. Vak. eingedampft, der verbliebene ölige Rückstand in 100 ml Methanol aufgenommen und die Lösung nach Zusatz von 30 ml 2 N H₂SO₄ 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die Umkristallisation des ausgefallenen Rohproduktes aus Ethanol lieferte 7.0 g (85%) **5b** in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 139°C. — IR (KBr): 690 cm⁻¹, 760, 978, 1495, 1600. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.15–7.85 (m). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 115.74 (d, C-3), 123.66/123.45 (d, Phenyl-C),

124.23 (s, C-3a), 126.37/126.75 (d, Phenyl-C), 128.76 (d, Phenyl-C), 129.98/130.82 (s, Phenyl-C), 132.38 (d, C-2), 132.45 (d, C-6a), 141.06/141.59 (s, C-4/C-6). — MS (70 eV): m/z (%) = 276 (100) [M^+], 275 (8) [$M - H$], 247 (36) [$M - H - CO$], 199 (4), 171 (10) [$M - C_6H_5CO$], 138 (4) [M^{2+}]. — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 230 nm (sh, 4.29), 240 (sh, 4.36), 252 (4.42), 263 (sh, 4.38), 298 (4.15), 325 (4.10), 343 (4.09), 350 (sh, 4.08), 370 (4.15), 390 (4.09).

$C_{18}H_{12}OS$ (276.3) Ber. C 78.23 H 4.38 S 11.60
Gef. C 78.01 H 4.47 S 11.62

MS (70 eV): m/z (ber.), m/z (gef.): $C_{18}H_{12}O^{34}S$ 278.0567, 278.0570; $C_{18}H_{12}OS$ [M^+] 276.0609, 276.0616; $C_{18}H_{11}OS$ [$M - H$] 275.0530, 275.0513; $C_{17}H_{11}S$ [$M - H - CO$] 247.0581, 247.0582; $C_{11}H_7S$ [$M - C_6H_5CO$] 171.0269, 171.0281; [M^{2+}] 138.0305, 138.0312.

2,3-Dibenzoylthiophen (17)

a) Eine Lösung von 31 mg (0.11 mmol) **5b** in 10 ml Tetrahydrofuran wurde mit 20 ml einer ges. Lösung von Kaliumdichromat in 2 N H₂SO₄ versetzt und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem Rückstand wurden 23 mg (71%) farblose Kristalle vom Schmp. 70°C (Ethanol/Wasser) gewonnen.

b) Eine Lösung von 30 mg (0.108 mmol) **5b** in 30 ml THF wurde mit überschüssigem Bleitetraacetat versetzt und 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach der Aufarbeitung (wie unter a) wurde ein gelbes Öl erhalten. Filtration mit Ether über Aluminiumoxid (Akt. II–III) ergab 28 mg (89%) farblose Kristalle vom Schmp. 71–72°C. — IR (KBr): 1656 (C=O) cm⁻¹, 1643 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.20–7.73 (m, Phenyl- + Thienyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 292 (100) [M^+], 215 (95), 187 (13).

$C_{18}H_{12}O_2S$ Ber. 292.0558 Gef. 292.0552 (MS)

Reduktion von 17 mit Zink: 25 mg (0.085 mmol) **17** wurden mit einer Lösung von 400 mg (10 mmol) Natriumhydroxid in 10 ml Methanol versetzt. Es wurde 45 min unter Rückfluß erhitzt, mit 500 mg Zinkstaub (mit 2 N Salzsäure aktiviert) versetzt und weitere 30 min unter Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde noch heiß filtriert, und 7 ml Eisessig wurden zugesetzt. In der Siedehitze wurde schließlich mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus dem gelben, öligen Rückstand wurden 13 mg (55%) **5b** vom Schmp. 134°C (aus Ethanol/Wasser) gewonnen.

4,7-Dihydro-4,7-diphenyl-4,7-epoxybenzo[b]thiophen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester (14): Eine Lösung von 100 mg (0.36 mmol) **5b** und 0.15 ml (1.2 mmol) Acetyldicarbonsäure-dimethylester (DMAD) in 20 ml wasserfreiem Benzol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus 1-Propanol/Wasser umkristallisiert; es verblieben 317 mg (76%) **14** als farblose Kristalle vom Schmp. 123–124°C. — IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O), 1720 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.57 (s, 3H, CH₃), 3.60 (s, 3H, CH₃), 7.15 (d, J = 4.5 Hz, 2-H), 7.26 (d, J = 4.5 Hz, 3-H), 7.33–7.55 (m, 6H, Aromaten-H), 7.65–7.85 (m, 2H, Aromaten-H). Nach einiger Zeit zersetzte sich das Produkt unter Gelbfärbung. Aus diesem Grunde wurde auf eine Elementaranalyse und weitere spektroskopische Daten verzichtet.

2-(2-Benzoyl-3-thienyl)-4,5,6,7-tetrachlor-2-phenyl-1,3-benzodioxol (25)

a) In eine Lösung von 300 mg (1.1 mmol) **5b** in 10 ml wasserfreiem Benzol wurde eine Lösung von 275 mg (1.1 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 10 ml Benzol getropft; die rote Chinonfarbe ver-

schwand sofort nach der Zugabe. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Ether über Aluminiumoxid (Akt. II–III) filtriert. Das erhaltene gelbliche Rohprodukt wurde mit Tetrachlormethan/Benzol (2:1) an Aluminiumoxid (Akt. II–III) chromatographiert. 1. Fraktion: 447 mg (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 150°C (Benzol/Hexan).

b) Eine Suspension von 108 mg (0.39 mmol) **5b** in 20 ml wasserfreiem Methanol wurde tropfenweise mit einer Lösung von 102 mg (0.41 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon in 20 ml wasserfreiem Methanol versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie unter a) ergab 149 mg (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 151°C. — IR (KBr): 1445 cm⁻¹ (C–O), 1660 (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.96 (d, J = 6 Hz, 1H, Thienyl-4-H), 7.10–7.80 (m, 11H, Phenyl-H + Thienyl-5-H)⁴⁹⁾. — UV (Ethanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.96), 257 (sh, 4.37), 293 (sh, 4.02), 304 (sh, 3.93)⁴⁹⁾. — MS (70 eV): m/z (%) = 522 (0.5) [M^+], 276 (100).

$C_{24}H_{12}Cl_4O_3S$ (522.2) Ber. C 55.19 H 2.32 Cl 27.16 S 6.14
Gef. C 55.40 H 2.41 Cl 27.23 S 6.14

Reaktion von 5b mit Raney-Nickel W4: Das aus 3.5 g Nickel-Aluminium-Legierung erhaltene Raney-Nickel W4^{51,52)} wurde in 50 ml 96proz. Ethanol suspendiert. Dann wurde mit 205 mg (0.74 mmol) **5b** versetzt, 40 min unter Rückfluß erhitzt, nach Abkühlen auf 40°C vom Rückstand abfiltriert und viermal mit je 50 ml warmem Ethanol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. eingeeengt und nach Zusatz von Wasser mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Ausb. 159 mg einer gelblichen Flüssigkeit; 60 mg dieses Rohproduktes wurden mit Cyclohexan/Benzol (5:1) an Aluminiumoxid (Akt. II–III) chromatographiert. 1. Fraktion: 43 mg (64%) *3-Benzyl-1-phenylpentan* (**19**) als farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 700 cm⁻¹, 1452, 1493, 1600, 2930, 3030. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (t, J = 5.8 Hz, 3H, CH₃), 1.20–1.75 (m, 5H, PhCH₂CH₂–CH–CH₂), 2.59 (d, J = 6.0, und t, J = 7.5 Hz, zusammen 4H, 2 \times Ph–CH₂), 7.00–7.40 (m, 10H, Maxima bei 7.17 und 7.20, Aromaten-H).

$C_{18}H_{22}$ Ber. 238.1722 Gef. 238.1724 (MS)

2. Fraktion: 11 mg (12%) *3-Ethyl-2,5-diphenylfuran* (**18**)⁵³⁾ als farblose, im UV-Licht blau fluoreszierende Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, J = 7.5 Hz, 3H, CH₃CH₂), 2.73 (q, J = 7.5 Hz, 2H, CH₃CH₂), 6.68 (s, 1H, Furyl-H), 7.13–7.57 (m, 6H, Aromaten-H), 7.63–7.83 (m, 4H, Aromaten-H).

Reaktion von 5b mit N-p-Tolylmaleinimid zum Addukt 20: Eine Lösung von 143 mg (0.52 mmol) **5b** und 108 mg (0.58 mmol) *N-p*-Tolylmaleinimid in 20 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Auf Zusatz von Hexan schieden sich 176 mg (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 202–203°C (Zers.) ab. — IR (KBr): 1180 cm⁻¹ (C–O–C), 1705, 1771 (OC–N–CO). — ¹H-NMR (CDCl₃, Formel **Q**): δ = 2.30 (s, 3H, Ar-CH₃), 4.15 (s, 2H, 3-H), 6.73 (d, 2H, J = 9 Hz, 4-H), 6.83 (d, 1H, J = 4.5 Hz, 2-H), 7.13 (d, J = 8.7 Hz, 2H, 5-H), 7.26 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 1-H), 7.37–7.67 (m, 6H, 7-/8-H), 7.90–8.10 (m, 4H, 6-H). Da kein weiteres Signal der *endo/exo*-Protonen auftritt, scheint nur das *endo*-Isomere (**20**)⁵⁴⁾ entstanden zu sein. Wird die Umsetzung bei 80°C durchgeführt (Benzol, 48 h), so entsteht **20** in einer Ausbeute von 35%⁵⁵⁾.

Reaktion von 5b mit N-p-Tolylmaleinimid in Gegenwart von Säure: Eine Lösung von 107 mg (0.39 mmol) **5b** und 118 mg (0.63 mmol) *N-p*-Tolylmaleinimid in 20 ml wasserfreiem Toluol wurde mit einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäurehydrat versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach war dünnschichtchromatographisch kein **5b** mehr nachweisbar. Die Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der

Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Aus dem Eindampfdruckstand der Mutterlauge wurde durch Chromatographie mit Dichlormethan an Al_2O_3 (Akt. II–III) eine weitere Menge des Produktes **21** erhalten. Ausb. 123 mg (71%) farblose Nadeln vom Schmp. 268°C (Ethanol/Aktivkohle). — IR (KBr): 1718 cm^{-1} , 1759 (OC–N–CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.30 (s, 3H, Ar-CH₃), 7.22 (m, 4H, Tollyl-H), 7.36 (d, 1H, J = 5.4 Hz, 3-H), 7.44–7.77 (m, 11H). — MS (70 eV): m/z (%) = 445 (100) [M^+], 444 (49), 400 (45).

$\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ Ber. 445.1136 Gef. 445.1138 (MS)

Reaktion von 5b mit Vinylencarbonat: Eine Lösung von 648 mg (2.35 mmol) **5b** und 205 mg (2.38 mmol) frisch destilliertem Vinylencarbonat in 20 ml wasserfreiem Toluol wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand aus wenig Benzol umkristallisiert. Es wurden 323 mg (39%) des *exo/endo*-Gemisches (**22a/22b**, Verhältnis 1:6 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Durch fraktionierende Kristallisation aus Dichlormethan/Ether wurde hieraus *exo-3a,4,8,8a-Tetrahydro-4,8-diphenyl-4,8-epoxythieno[2,3-f]-1,3-benzodioxol-2-on* (**22a**) in farblosen Nadeln vom Schmp. 242°C erhalten. — IR (KBr): 1090 cm^{-1} (C–O–C) cm^{-1} , 1800, 1810 (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 5.44⁵⁶⁾ (s, 2H), 7.05 (d, J = 6.3 Hz, 1H, 5-H), 7.40–7.80 (m, 11H). — MS (CI): m/z (%) = 363 (100) [$\text{M}+1$]⁵⁵⁾. Die Mutterlauge der fraktionierenden Kristallisation wurde i. Vak. eingedampft und mit Dichlormethan an Al_2O_3 (Akt. II–III) chromatographiert. Nach einem Vorlauf,

der wenig **5b** enthielt, wurde *endo-3a,4,8,8a-Tetrahydro-4,8-diphenyl-4,8-epoxythieno[2,3-f]-1,3-benzodioxol-2-on* (**22b**) in farblosen, nach einiger Zeit gelblich verfärbten Kristallen vom Schmp. 152°C (Zers.) (Benzol/Cyclohexan) erhalten. — IR (KBr): 1100 cm^{-1} , 1130, 1790, 1820. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 5.60⁵⁶⁾ (s, 2H), 7.08 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 5-H), 7.50–7.80 (m, 11H). — MS (CI): m/z (%) = 363 (100) [$\text{M}+1$]⁵⁵⁾.

Dehydratisierung des Gemisches 22a/22b: Eine Lösung von 177 mg (0.49 mmol) des Gemisches **22a/22b** in 20 ml Eisessig wurde mit 2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, 15 min unter Rückfluß erhitzt und in der Hitze mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Es schieden sich 158 mg (93%) farblose Kristalle vom Schmp. 304°C ab. Nach kurzer Zeit verfärbten sich die Kristalle bläulich und zeigten unter Bestrahlung mit UV-Licht eine blaue Fluoreszenz. In Lösung wie auch beim Erwärmen i. Vak. zersetzt

Tab. 4. Abstände und Winkel in **5b**

Molekül 1			Molekül 2		
Atome	Abstand (Å)		Atome	Abstand (Å)	
S(1)–C(2)	1.77		S(1')–C(2')	1.76	
S(1)–C(8)	1.75		S(1')–C(8')	1.78	
C(2)–C(3)	1.39		C(2')–C(3')	1.37	
C(2)–C(6)	1.40		C(2')–C(6')	1.38	
C(3)–C(30)	1.49		C(3')–C(30')	1.51	
C(3)–O(4)	1.34		C(3')–O(4')	1.38	
O(4)–C(5)	1.38		O(4')–C(5')	1.38	
C(5)–C(50)	1.43		C(5')–C(55')	1.46	
C(5)–C(6)	1.38		C(5')–C(6')	1.40	
C(6)–C(7)	1.54		C(6')–C(7')	1.49	
C(7)–C(8)	1.38		C(7')–C(8')	1.40	
C(30)–C(31)	1.39		C(30')–C(31')	1.39	
C(30)–C(35)	1.39		C(30')–C(35')	1.41	
C(31)–C(32)	1.46		C(31')–C(32')	1.41	
C(32)–C(33)	1.46		C(32')–C(33')	1.43	
C(33)–C(34)	1.36		C(33')–C(34')	1.42	
C(34)–C(35)	1.42		C(34')–C(35')	1.38	
C(50)–C(51)	1.40		C(50')–C(51')	1.43	
C(50)–C(55)	1.41		C(50')–C(55')	1.46	
C(51)–C(52)	1.40		C(51')–C(52')	1.40	
C(52)–C(53)	1.41		C(52')–C(53')	1.42	
C(53)–C(54)	1.39		C(53')–C(54')	1.38	
C(54)–C(55)	1.39		C(54')–C(55')	1.38	

mittlerer Fehler 0.02

Molekül 1			Molekül 2		
Atome	Winkel (°)		Atome	Winkel (°)	
C(2)–S(1)–C(8)	90.9		C(2')–S(1')–C(8')	89.6	
S(1)–C(2)–C(3)	138.3		S(1')–C(2')–C(3')	137.2	
C(3)–C(2)–C(6)	109.6		C(3')–C(2')–C(6')	109.5	
S(1)–C(2)–C(6)	112.1		S(1')–C(2')–C(6')	113.3	
O(4)–C(3)–C(30)	120.0		O(4')–C(3')–C(30')	116.8	
C(2)–C(3)–C(30)	133.3		C(2')–C(3')–C(30')	135.1	
C(2)–C(3)–O(4)	106.6		C(2')–C(3')–O(4')	108.1	
C(3)–O(4)–C(5)	109.8		C(3')–O(4')–C(5')	107.5	
O(4)–C(5)–C(50)	114.9		O(4')–C(5')–C(55')	116.0	
C(6)–C(5)–C(50)	136.1		C(6')–C(5')–C(55')	135.4	
O(4)–C(5)–C(6)	109.0		O(4')–C(5')–C(6')	108.5	
C(2)–C(6)–C(5)	104.9		C(2')–C(6')–C(5')	106.1	
C(2)–C(6)–C(7)	112.5		C(2')–C(6')–C(7')	113.5	
C(5)–C(6)–C(7)	142.6		C(5')–C(6')–C(7')	139.8	
C(6)–C(7)–C(8)	108.1		C(6')–C(7')–C(8')	108.8	
S(1)–C(8)–C(7)	116.4		S(1')–C(8')–C(7')	114.7	
C(3)–C(30)–C(31)	117.9		C(3')–C(30')–C(31')	117.1	
C(3)–C(30)–C(35)	118.2		C(3')–C(30')–C(35')	120.6	
C(31)–C(30)–C(35)	123.9		C(31')–C(30')–C(35')	122.2	
C(30)–C(31)–C(32)	117.4		C(30')–C(31')–C(32')	117.7	
C(31)–C(32)–C(33)	118.6		C(31')–C(32')–C(33')	120.5	
C(32)–C(33)–C(34)	119.8		C(32')–C(33')–C(34')	120.1	
C(33)–C(34)–C(35)	122.0		C(33')–C(34')–C(35')	118.4	
C(30)–C(35)–C(34)	117.9		C(30')–C(35')–C(34')	121.0	
C(5)–C(50)–C(51)	121.1		C(5')–C(50')–C(51')	117.9	
C(5)–C(50)–C(55)	120.0		C(5')–C(50')–C(55')	120.9	
C(51)–C(50)–C(55)	118.9		C(50')–C(55')–C(54')	121.1	
C(50)–C(51)–C(52)	119.1		C(51')–C(50')–C(55')	116.8	
C(51)–C(52)–C(53)	121.1		C(50')–C(51')–C(52')	123.4	
C(52)–C(53)–C(54)	119.4		C(51')–C(52')–C(53')	114.8	
C(53)–C(54)–C(55)	119.7		C(52')–C(53')–C(54')	125.9	
C(50)–C(55)–C(54)	121.8		C(53')–C(54')–C(55')	117.9	

mittlerer Fehler 1.5°

Tab. 3. Atomkoordinaten und Temperaturfaktor $\langle U \rangle$ von **5b**

$$1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

ATOM	x	y	z	$\langle U \rangle$
Molekül 1				
S(1)	0.0610(1)	0.3219(1)	0.3259(13)	0.067(4)
C(2)	0.1115(4)	0.3284(6)	0.5623(32)	0.046(15)
C(3)	0.1271(5)	0.3715(6)	0.7462(33)	0.045(14)
O(4)	0.1691(3)	0.3449(3)	0.8699(21)	0.042(9)
C(5)	0.1805(5)	0.2858(6)	0.7709(30)	0.043(14)
C(6)	0.1451(4)	0.2743(6)	0.5748(28)	0.036(13)
C(7)	0.1301(4)	0.2244(5)	0.3754(26)	0.033(12)
C(8)	0.0858(6)	0.2470(6)	0.2412(38)	0.067(19)
C(30)	0.1083(5)	0.4366(6)	0.8127(32)	0.047(15)
C(31)	0.0671(6)	0.4640(7)	0.6675(38)	0.063(18)
C(32)	0.0498(6)	0.5283(8)	0.7309(48)	0.083(24)
C(33)	0.0731(6)	0.5581(7)	0.9522(36)	0.056(17)
C(34)	0.1139(7)	0.5282(7)	1.0818(39)	0.071(20)
C(35)	0.1313(6)	0.4655(6)	1.0222(34)	0.055(16)
C(50)	0.2246(5)	0.2523(6)	0.8908(31)	0.044(14)
C(51)	0.2518(5)	0.2780(6)	1.0984(36)	0.060(18)
C(52)	0.2970(6)	0.2454(7)	1.2003(38)	0.069(20)
C(53)	0.3137(6)	0.1859(6)	1.1039(40)	0.066(20)
C(54)	0.2860(6)	0.1603(6)	0.9015(38)	0.060(18)
C(55)	0.2429(6)	0.1938(6)	0.7932(34)	0.059(17)
Molekül 2				
S(1')	0.8941(1)	-0.0863(1)	0.2415(0)	0.065(4)
C(2')	0.8886(5)	-0.0044(6)	0.2965(34)	0.052(16)
C(3')	0.8600(5)	0.0349(6)	0.4549(32)	0.049(15)
O(4')	0.8736(3)	0.0966(4)	0.3978(21)	0.052(10)
C(5')	0.9087(5)	0.0951(6)	0.1940(28)	0.041(14)
C(6')	0.9203(5)	0.0317(7)	0.1369(32)	0.050(15)
C(7')	0.9501(5)	-0.0065(6)	-0.0542(31)	0.050(15)
C(8')	0.9393(6)	-0.0707(7)	-0.0121(38)	0.068(19)
C(30')	0.8193(5)	0.0251(6)	0.6640(31)	0.049(15)
C(31')	0.7958(6)	-0.0349(6)	0.6865(37)	0.064(19)
C(32')	0.7570(6)	-0.0444(8)	0.8792(40)	0.074(21)
C(33')	0.7404(6)	0.0073(10)	1.0353(41)	0.078(23)
C(34')	0.7641(6)	0.0686(8)	1.0016(34)	0.063(19)
C(35')	0.8032(5)	0.0764(6)	0.8164(35)	0.054(16)
C(50')	0.9621(5)	0.1574(8)	-0.1209(33)	0.061(18)
C(51')	0.9779(6)	0.2183(8)	-0.2143(36)	0.072(20)
C(52')	0.9597(6)	0.2755(8)	-0.1116(40)	0.068(20)
C(53')	0.9239(6)	0.2690(8)	0.0966(38)	0.070(20)
C(54')	0.9068(6)	0.2124(6)	0.2012(35)	0.060(18)
C(55')	0.9262(6)	0.1566(7)	0.0974(34)	0.060(18)

sich Verbindung **23** rasch unter tiefblauer Verfärbung. — IR (KBr): 1825 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.40\text{--}7.70$ (m, 10H), $7.73\text{--}7.90$ (m, 2H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ Ber. 344.0508 Gef. 344.0502 (MS)

Reaktion von 5b mit Acrylsäure-methylester in Gegenwart von Säure: Eine Lösung von 270 mg (0.94 mmol) **5b**, 956 mg (11.1 mmol) frisch destilliertem Acrylsäure-methylester und 35 mg *p*-Toluolsulfonsäurehydrat in 20 ml wasserfreiem Toluol wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die erhaltene hellgelbe Lösung wurde ca. 12 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgedampft und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 246 mg (76%) farblose Nadeln vom Schmp. 172°C erhalten. Sublimation ($150^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$) erhöhte den Schmp. auf 176°C . Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum handelte es sich um ein 1:1-Gemisch aus 4,7-Diphenylbenzo[*b*]thiophen-5-carbonsäure-methylester (**24a**) und 4,7-Diphenylbenzo[*b*]thiophen-6-carbonsäure-methylester (**24b**). — IR (KBr): 1715 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.63$ (s, 3H, CO_2CH_3), $7.12\text{--}7.25$ (m, 1H, 3-H beider Isomere), $7.35\text{--}7.85$ (m, 11H, Aromaten-H und 2-H beider Isomere), 7.93 (d, $J = 0.5\text{ Hz}$, 6-H)⁵⁷⁾ und 7.97 (s, 5-H, zusammen 1H). Das Verhältnis der Integrale von 5- und 6-H betrug 1:1. — MS (70 eV): $m/z = 344$ (100) [M^+], 313 (71). $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ Ber. 344.0871 Gef. 344.0870 (MS)

Röntgenstrukturanalyse von 5b: Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbn2_1$, die Gitterkonstanten sind $a = 24.257(5)$, $b = 21.060(4)$, $c = 5.358(1)\text{ Å}$, $Z = 8$, $V = 2737.1\text{ Å}^3$, $d_c = 1.341\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ein Kristall der Größe $0.4 \times 0.2 \times 0.3\text{ mm}$ wurde auf einem Philips-PW1100-Vierkreisdiffraktometer gemessen, Mo-K_α -Strahlung, ω - 2θ -Abtastung, Meßbereich $\Theta = 2^\circ\text{--}23^\circ$, 2267 gemessene Reflexe, davon hatten $1840\text{ } I > 1.5\text{ } \sigma(I)$, $\mu = 1.83\text{ cm}^{-1}$, $0 \leq h \leq 26$, $0 \leq k \leq 23$, $0 \leq l \leq 5$.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden mit Hilfe der XMY-Methode⁵⁸⁾ und des XMY-84-Programms⁵⁹⁾ bestimmt. Der beste Vorschlag enthielt die Atome des gesamten Moleküls und wurde anhand der kleinsten Fehler-Quadratsumme — Programm SHELX76⁶⁰⁾ — so lange verfeinert, bis die Verschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Der endgültige *R*-Wert beträgt 0.117, R_w -Wert = $0.115 [w = 1.0920/(\sigma(F)^2 + 0.001837 \cdot F^2)]$. Die Höhe des *R*-Wertes läßt sich damit erklären, daß die Kristalle von relativ schlechter Qualität waren. Die Atomkoordinaten und äquivalenten Temperaturfaktoren sowie Abstände und Winkel sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt. Abb. 3 zeigt eine Projektion eines der beiden Moleküle auf die Ebene S1-O4-C7 sowie die Atomnummerierung⁶¹⁾.

CAS-Registry-Nummern

5b: 105480-49-7 / **6b:** 97759-72-3 / **6c:** 119639-15-5 / **7:** 62521-42-0 / **8:** 62521-44-2 / **9:** 105480-48-6 / **10:** 62521-45-3 / **11:** 62521-47-5 / **13:** 119639-18-8 / **14:** 105504-40-3 / **16:** 119818-46-1 / **17:** 63599-99-5 / **18:** 56138-17-1 / **19:** 119639-19-9 / **20:** 119639-20-2 / **22a:** 119639-21-3 / **22b:** 119639-16-6 / **23:** 119639-22-4 / **24a:** 119639-23-5 / **24b:** 119639-17-7 / **25:** 105480-50-0 / PhCHO : 100-52-7 / $\text{Me}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$: 124-68-5 / 2-Thiophencarbonylchlorid: 5271-67-0

¹⁾ Übersichten: ^{1a)} R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Bd. II, Wiley, New York 1951. — ^{1b)} M. J. Haddadin, *Heterocycles* **9** (1978) 865. — ^{1c)} W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **26** (1980) 135. — ^{1d)} U. E. Wiersum, *Aldrichimica Acta* **14** (1981) 53. — ^{1e)} M. V. Sargent, F. M. Dean in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1984. — ^{1f)} R. Rodrigo, *Tetrahedron* **44** (1988) 2093. — ^{1g)} B. Rickborn, *Adv. Theoret. Interest. Molecules* (R. P. Thummel, Ed.), JAI Press, Greenwich CT, im Druck. Wir danken Herrn Prof. B. Rickborn, Department of Chemistry, Uni-

versity of California, Santa Barbara für die Überlassung des Manuskripts.

- ²⁾ Ausgewählte neuere Arbeiten: ^{2a)} S. M. Gokhale, R. R. Joshi, N. S. Narasimhan, *Indian J. Chem., Sect. B*, **26** (1987) 1030. — ^{2b)} J. G. Smith, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1841. — ^{2c)} S. Fier, R. W. Sullivan, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2353. — ^{2d)} J. G. Smith, D. E. Fogg, I. J. Munday, R. E. Sandborn, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2942. — ^{2e)} C. W. Bird, *Tetrahedron* **43** (1987) 4725. — ^{2f)} J. Moursounidis, D. Wege, *Aust. J. Chem.* **41** (1988) 235. — ^{2g)} Ein Benzol[1,2-*c*:4,5-*c'*]difuran-Äquivalent wurde kürzlich beschrieben: J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1343.
- ³⁾ ^{3a)} B. A. Keay, R. Rodrigo, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4725. — ^{3b)} A. Halverson, P. M. Keehn, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6125. — ^{3c)} Y. Yamaguchi, H. Yamada, K. Hayakawa, K. Kanematsu, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2040.
- ⁴⁾ ^{4a)} W. Friedrichsen, B.-M. König, K. Hildebrandt, T. Debaerdemaeker, *Heterocycles* **24** (1986) 297. — ^{4b)} B.-M. König, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4279. — ^{4c)} K. Hildebrandt, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 2045.
- ⁵⁾ W. Friedrichsen in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 4, Pergamon Press, Oxford 1984.
- ⁶⁾ ^{6a)} M. P. Cava, M. A. Specker, W. R. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1817. — ^{6b)} A. Shafiee, E. Belmann, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 1459 (ein Furo[3,4-*b*]benzofuran als Zwischenprodukt). — ^{6c)} M. G. Saulnier, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5435. — ^{6d)} G. W. Gribble, M. G. Saulnier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 168. — ^{6e)} G. W. Gribble, M. G. Saulnier, M. P. Sibi, J. A. Obaza-Nutaitis, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4518. — ^{6f)} W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* **100** (1988) 599; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 568. — ^{6g)} über einen (vergeblichen) Versuch, ein Furo[3,4-*b*]furan darzustellen: J. Moursounidis, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 3045.
- ⁷⁾ ^{7a)} J. Jullien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3079. — ^{7b)} W. S. Trahanovsky, T. J. Cassidy, T. L. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 6691.
- ⁸⁾ ^{8a)} Y. J. Huang, *Energy Res. Abstr.* **10** (1985) 13937 [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 33963]. — ^{8b)} D. J. Chadwick, A. Plant, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 6085. — ^{8c)} P. M. S. Chauhan, G. Jenkins, S. M. Walker, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 117, und dort angegebene Literatur. — ^{8d)} N. Münzel, A. Schweig, *Chem. Ber.* **121** (1988) 791.
- ⁹⁾ 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophen: ^{9a)} S. Kano, N. Mochizuki, S. Hibino, S. Shibuya, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3566. — ^{9b)} G. Dyker, R. Kreher, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1203.
- ¹⁰⁾ Im Gasphasengleichgewicht zwischen *o*-Chinodimethan und 1,2-Dihydrocyclobutabenzen überwiegt die letztere Verbindung: W. R. Roth, T. Ebbrecht, A. Beitat, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1357. Bei 2,3-Dihydro-2,3-dimethylen-thiophen liegt das Gleichgewicht auf der Seite der offenen Form^{8d)}.
- ¹¹⁾ Vorläufige Mitteilung: W. Friedrichsen, A. Schöning, *Heterocycles* **24** (1986) 307.
- ¹²⁾ ^{12a)} A. Guyot, J. Catel, *C. R. Acad. Sci.* **140** (1905) 1348. — ^{12b)} A. Guyot, J. Catel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35** (1906) 1124. — ^{12c)} M. S. Newman, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 2630. — ^{12d)} A. LeBerre, R. Ratsimbazafy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 229.
- ¹³⁾ L. Della Vecchia, I. Vlattas, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 2649.
- ¹⁴⁾ Die Hydrolyse des Oxazolins **8** gelang weder in saurer Lösung¹³⁾ noch mit Natriumhypochlorit¹⁵⁾ zufriedenstellend; deshalb wurde der im Prinzip bekannte^{15b,c)} Weg über das Methiodid **9** eingeschlagen. Auch die beschriebene¹³⁾ Wasserabspaltung aus **10** (zu **11**) führte nur zu einem Produktgemisch. Die thermische Dehydratisierung von **10** lieferte **11** als kristallines Produkt.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} J. E. Levin, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2347. — ^{15b)} I. C. Nordin, *J. Heterocycl. Chem.* **3** (1966) 531. — ^{15c)} A. I. Meyers, J. Slade, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2785.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} A. Ludwig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 3060. — ^{16b)} J. G. Smith, R. T. Wikman, *Tetrahedron* **30** (1974) 2603.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} A. I. Meyers, E. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1084. — ^{17b)} A. I. Meyers, E. W. Collington, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6676. — ^{17c)} A. I. Meyers, E. M. Smith, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4289.
- ¹⁸⁾ C. Lion, J. E. Dubois, *Tetrahedron* **29** (1973) 3417.
- ¹⁹⁾ D. W. H. MacDowell, F. L. Ballas, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3717.
- ²⁰⁾ ^{20a)} R. A. F. Matheson, A. W. McCulloch, A. G. McInnes, D. G. Smith, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 1422. — ^{20b)} J. W. Lown, K. Matsumoto, *Can. J. Chem.* **49** (1971) 3443.

- 21) 21a) E. Heilbronner, H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978. — 21b) M. J. S. Dewar, R. C. Dougherty, *The PMO Theory of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1975.
- 22) G. Wittig, T. F. Burger, *Liebigs Ann. Chem.* **632** (1960) 85.
- 23) Rickborn und Mitarbeiter fanden, daß die Reaktion von intermediär erzeugtem *o*-Chinodimethan mit Cyclohexen in einer Ausbeute von <1% zum entsprechenden Cycloaddukt führt: B. Rickborn, K. Naito, T. Tuschka, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 70.
- 24) Über die Katalyse von Cycloadditionen des 1,3-Diphenylisobenzofurans durch Aluminiumchlorid s. Lit.^{1,20a)}.
- 25) 25a) W. M. Horspool, J. M. Tedder, Z. U. Din, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1694. — 25b) W. M. Horspool, *Q. Revs., Chem. Soc.* **23** (1969) 204. — 25c) W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1219. — 25d) W. Friedrichsen, I. Kallweit, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 116.
- 26) D. R. Arnold, R. J. Birkwell, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4599.
- 27) 27a) A. Singh, N. R. McIntyre, G. W. Koroll, *Photochem. Photobiol.* **28** (1978) 595. — 27b) B. Stevens, J. A. Ors, C. N. Christy, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 210. — 27c) D. Lala, J. F. Rabek, B. Ranby, *Eur. Polym. J.* **16** (1980) 735.
- 28) J. P. Denhez, M. Ricard, M. Corval, *Org. Mass Spectrom.* **11** (1976) 258.
- 29) M. Zander, *Z. Naturforsch., Teil A*, **31** (1976) 677.
- 30) J. Olmsted, T. Akashah, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6211.
- 31) K. R. Weishaupt, C. J. Gomer, T. J. Dougherty, *Cancer Res.* **36** (1976) 2326.
- 32) M. Zander, *Fluorimetrie*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.
- 33) M. Zander, *Z. Naturforsch., Teil A*, **35** (1980) 779.
- 34) Die in diesem Abschnitt erwähnten Rechnungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit dem Programmsystem AMPAC [J. J. P. Stewart, *QCPE Bulletin* **6** (1986) 24a] nach dem AM1-Verfahren [M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902] durchgeführt.
- 35) R. Rodrigo, S. M. Knabe, N. J. Taylor, D. Rajapaksa, M. J. Chernishenko, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 3973.
- 36) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, S. 166, Tab. 6.10., Wiley, New York 1986.
- 37) P. B. Liescheski, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* **178** (1988) 227.
- 38) Übersicht: W. Friedrichsen, A. Böttcher, T. Kappe, *Heterocycles* **19** (1982) 1083.
- 39) W. Friedrichsen, M. Röhe, T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch., Teil B*, **36** (1981) 632.
- 40) Es ist — allerdings ohne experimentellen Hintergrund — die Ansicht geäußert worden, daß dipolare Zwischenstufen durchlaufen werden: W. D. Ollis, S. P. Stanforth, C. A. Ramsden, *Tetrahedron* **41** (1985) 2239, und dort (unvollständig) angegebene Literatur.
- 41) J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit Diarylisobenzofuranen gemacht^{1c)}.
- 42) Mit Tetrachlor- und Tetrabromphthalsäureanhydrid können Isobenzofurane stabile Komplexe bilden. (Lit.^{25d)}, Fußnote 22).
- 43) 43a) U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monographs **177**, Washington 1982. — 43b) T. Clark, *Handbook of Computational Chemistry*, Wiley, New York 1985.
- 44) Übersicht: J. Mattay, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **36** (1988) 376.
- 45) 45a) A. R. Gregory, *Chem. Phys. Lett.* **11** (1971) 271. — 45b) A. R. Gregory, M. N. Paddon-Row, *Chem. Phys. Lett.* **12** (1972) 552.
- 46) 46a) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *NRCC Software Catalog Program QG01*, 1980. Eine umfassende Literaturübersicht findet man in einem Dokumentationsfile des Programmsystems GAMESS. — 46b) M. W. Schmidt, J. A. Boatz, K. K. Baldridge, S. Kosaki, M. Gordon, S. T. Elbert, B. Lam, *QCPE Bulletin* **7** (1987) 115.
- 47) 47a) L. W. Jones, C. W. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 2444. — 47b) A. J. Carpenter, D. J. Chadwick, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1985**, 173.
- 48) Über Rotamere von Carbonylverbindungen des Thiophens: R. M. Scowston in S. Gronowitz, *Thiophene and its Derivatives*, Teil 3, S. 309, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Eds.), J. Wiley & Sons, New York 1986, und dort angegebene Literatur.
- 49) Vergleicht man die ¹H-NMR-Signale der Thienylprotonen und das UV-Spektrum mit denen des 2-Benzoyl- und 3-Benzoylthiophens⁵⁰⁾, so erkennt man, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um das Isomere (25) handelt.
- 50) L. Kaper, J. U. Veenland, Th. Y. DeBoer, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23** (1967) 2605.
- 51) 51a) R. Mozingo, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III (1955) 181. — 51b) R. Mozingo, D. E. Wolf, S. T. Harris, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1013.
- 52) Beispiele für Benzo[b]thiophen-Desulfurierungen: R. Royer, P. Demerseman, J. P. Lechartier, A. Cheutin, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3808.
- 53) 53a) P. S. Bailey, W. W. Hakki, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2886. — 53b) G. Rio, A. Lecas-Nawrocka, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2824.
- 54) D. W. Jones, G. Keen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 171.
- 55) Im Massenspektrum (70 eV) war [M⁺] nicht meßbar. Der Basispeak stammt von 1,3-Diphenylthieno[2,3-c]furan (*m/z* = 276), das unter diesen Bedingungen offensichtlich durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus dem Cycloaddukt entstand.
- 56) Diese Signale wurden im ¹H-NMR-Spektrum des *exo/endo*-Gemisches zur Bestimmung des Produktverhältnisses herangezogen. Die Signale der Protonen von *endo*-Addukten liegen gewöhnlich bei tieferem Feld als die der entsprechenden *exo*-Addukte: M. P. Cava, N. M. Pollack, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 4112.
- 57) Über ⁶J-Kopplungen zwischen 2- und 6-H in Benzothiophenen: S. Saraf, S. Al-Mousawi, M. A. Khan, *Heterocycles* **23** (1985) 1229.
- 58) T. Debaerdemaeker, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 193.
- 59) Direkte Methode/XMY-Programm: T. Debaerdemaeker, Universität Ulm, 1986.
- 60) SHELX 76 Programmsystem: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht.
- 61) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53488, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[347/88]