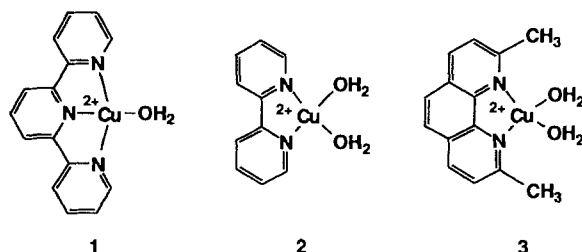


- [4] J. P. Konopelski, K. S. Chu, G. R. Negrete, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1355–1357; P. Gröner, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 501–502; E. Juaristi, D. Quintana, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 723–726; K. S. Chu, G. R. Negrete, J. P. Konopelski, F. J. Lakner, N.-T. Woo, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1800–1812; C. W. Jefford, J. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1111–1114, 3119–3122.
- [5] H. Kunz, D. Schanzenbach, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1042–1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1068–1069; S. Laschat, H. Kunz, *Synlett* **1990**, 51–52; *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5883–5889; D. Keirs, D. Moffat, K. Overton, T. Tomanek, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 1041–1051; D. H. Hua, S. W. Miao, J. S. Chen, S. Iguchi, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4–6; W. D. Lubell, M. Kitamura, R. Noyori, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 543–554; E. Juaristi, D. Quintana, B. Lamatsch, D. Seebach, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2553–2557; C. Andrés, A. González, R. Pedrosa, A. Perez-Encabo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2895–2898; E. Juaristi, J. Escalante, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2282–2285; M. K. Mokhallalati, M.-J. Wu, L. N. Pridgen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 47–50; D. Enders, M. Klatt, R. Funk, *Synlett* **1993**, 226–228; K. S. Chu, J. P. Konopelski, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9183–9190; K. Hattori, M. Miyata, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1151–1152; M. Alcón, M. Canas, M. Poch, A. Moyano, M. A. Pericás, A. Riera, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1589–1592; D. Enders, J. Schankat, M. Klatt, *Synlett*, **1994**, 795–797; M. Shimano, A. I. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6437–6438; V. A. Soloshonok, A. G. Kirilenko, N. A. Fokina, I. P. Shikhina, S. V. Galushko, V. P. Kukhar, V. K. Svedas, E. V. Kozlova, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, *5*, 1119–1126.
- [6] J. d'Angelo, J. Maddaluno, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8112–8114; S. G. Davies, J. Dupont, R. J. C. Easton, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 279–280; D. Potin, F. Dumas, J. d'Angelo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3483–3486; R. Amoroso, G. Cardillo, P. Sabatino, C. Tomasini, A. Treré, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5615–5619; S. Matsubara, M. Yoshioka, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1994**, 827–830; G. Cardillo, A. de Simone, L. Gentilucci, P. Sabatino, C. Tomasini, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5051–5054; V. A. Soloshonok, A. G. Kirilenko, N. A. Fokina, V. P. Kukhar, S. V. Galushko, V. K. Svedas, G. Resnati *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1225–1228.
- [7] J. M. Hawkins, G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2820–2822; H. Estermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1824–1839; K. Rudolf, J. M. Hawkins, R. J. Loncharich, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3879–3882; L. Wessjohann, G. McGaffin, A. de Meijere, *Synthesis* **1989**, 359–363; S. G. Davies, O. Ichihara, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 183–186; J. M. Hawkins, T. A. Lewis, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2114–2121; E. Juaristi, J. Escalante, B. Lamatsch, D. Seebach, *ibid.* **1992**, *57*, 2396–2398; M. Es-Sayed, C. Gratkowski, N. Krass, A. I. Meyers, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 289–292; S. G. Davies, O. Ichihara, I. A. S. Walters, *Synlett* **1993**, 461–462; S. G. Davies, N. M. Garrido, O. Ichihara, I. A. S. Walters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1153–1155; J. G. Rico, R. J. Lindmark, T. E. Rogers, P. R. Bovy, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7948–7951; S. G. Davies, O. Ichihara, I. Lenoir, I. A. S. Walters, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1411–1415; M. E. Bunnaage, S. G. Davies, C. J. Goodwin, I. A. S. Walters, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 35–36; S. G. Davies, O. Ichihara, I. A. S. Walters, *Synlett* **1994**, 117–118; S. G. Davies, O. Ichihara, I. A. S. Walters, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1141–1147.
- [8] N. Asao, T. Ueyehara, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4173–4180; T. Ueyehara, N. Asao, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 753–754; N. Asao, T. Ueyehara, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4563–4572; Y. Yamamoto, N. Asao, T. Ueyehara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5427–5429; T. Ueyehara, N. Shida, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3139–3145, 5049–5051; I. Suzuki, H. Kin, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10139–10146; N. Shida, C. Kabuto, T. Niwa, T. Ebata, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4068–4075.
- [9] A. S. Amaya, Dissertation, Universität Bonn, **1985**.
- [10] Dissertation, H. Wahl, Technische Hochschule Aachen, **1990**.
- [11] D. Enders in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 275; D. Enders, P. Fey, H. Kipphardt, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 173–183.
- [12] Das neue Reagens TMS-SAMP ist seit November 1994 im Chemikalienhandel erhältlich.
- [13] L.-F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart, **1981**, S. 115.
- [14] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543–2549; J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519.
- [15] C. Nübling, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1987**; R. Funk, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1990**.
- [16] K. Balenovic, C. Cesar, Z. Fuks, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3316–3317; E. F. Paulus, D. Kobelt, H. Jensen, *Angew. Chem.* **1969**, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 990–991.
- [17] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und zufriedenstellende spektroskopische Daten (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS).
- [18] D. Enders, W. Bettray, unveröffentlichte Ergebnisse; W. Bettray, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, **1993**.
- [19] Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1984**.

Schnelle RNA-Hydrolyse durch einen Cu^{II} -Komplex **

Barry Linkletter und Jik Chin *

Während der letzten Jahre wurde über viele künstliche Enzyme berichtet, die die Phosphatdiesterbindungen der RNA hydrolysieren. Darunter sind sowohl Nichtmetallverbindungen^[1] als auch Übergangsmetall-^[2] und Lanthanoidkomplexe^[3]. Die sequenzspezifische Hydrolyse von RNA wurde kürzlich mit verschiedenen an Desoxyoligoribonucleotide kovalent gebundenen Metallkomplexen erreicht^[4, 5]. Obwohl diese Resultate vielversprechend sind, liegen die Reaktivitäten der künstlichen weit hinter denen der natürlichen RNasen. Die typische Halbwertszeit einer RNA-Hydrolyse mit künstlicher RNase liegt bei neutralem pH und 50 °C im Bereich von Stunden bis Tagen. Daher besteht großes Interesse an der Steigerung der Reaktivität künstlicher RNasen und am Verständnis der Reaktivität solcher Katalysatoren beeinflussenden Faktoren. $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ **1** und $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ **2** sind zwei der bisher für die Hydrolyse der Phosphatdiesterbindung der RNA reaktivsten Übergangsmetallkomplexe^[2, 4]. Wir berichten hier über den Vergleich der Reaktivität von **1**, **2** und $[\text{Cu}(\text{neocuproin})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ **3** bei der Hydrolyse von ApA.



Die Kupferkomplexe **1**, **2** und **3** wurden aus den entsprechenden Chloriden in Lösung frisch erzeugt. Die Spaltung von ApA in A, Ap und pA wurde durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) verfolgt. Die optimale Reaktivität der Kupferkomplexe wird erreicht, wenn der pH-Wert der Lösung nahe dem pK_a -Wert der kupferkoordinierten Wassermoleküle liegt. Diese pK_a -Werte betragen in **1**, **2** und **3** 8.2, 7.8 bzw. 7.0, d. h. das Kupferzentrum in **3** ist die stärkste Lewis-Säure. Die durch **1**, **2** und **3** (10 mM) katalysierten Hydrolysen von ApA (0.5 mM) sind Reaktionen pseudoerster Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstanten bei ihrem jeweiligen optimalen pH $1.9 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $1.9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bzw. $3.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ betragen; die Halbwertszeiten der durch **1**, **2** und **3** katalysierten ApA-Spaltungen sind 10 Stunden, 42 Tage bzw. 3 Minuten. Alle Reaktionslösungen wurden mit HEPES (10 mM) gepuffert und auf 25 °C temperiert. Ein typisches HPL-Chromatogramm für die durch **3** (10 mM) geförderte Spaltung von ApA (0.5 mM) bei pH 7 und 20 °C zeigt Abbildung 1. Die Konzentration von 2',3'-cAMP erhöht sich während der Spaltungsreaktion merkbar. Es wird anschließend zu 3'-AMP und 2'-AMP im Verhältnis von 6:1 umgewandelt. Aus dem HPL-Chromatogramm ist eindeutig ersichtlich, daß die Spaltungsreaktion eher hydrolytisch am Phosphat als oxidativ am Ribosering stattfindet.

[*] Prof. J. Chin, B. Linkletter
Department of Chemistry, McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)
Telefax: Int. + 514/398-3797

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science and Engineering Council of Canada und vom US Army Research Office gefördert.

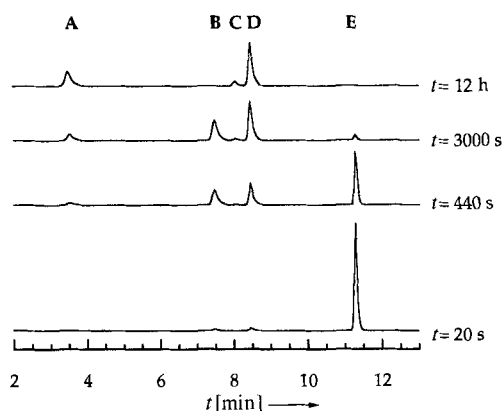


Abb. 1. Chromatogramme der durch **3** (10 mM) katalysierten Hydrolysen von ApA (0.1 mM) in Gegenwart von 10 mM HEPES-Puffer (pH 7) bei 20 °C (nach 20, 440 und 3000 s sowie 12 h). Sie zeigen das Verschwinden von ApA (E) und das Erscheinen von Adenosin (D) und 2',3'-cAMP (B), das sich in 3'-AMP (A) und 2'-AMP (C) spaltet.

Die Spaltung von ApA ist in bezug auf die Konzentration von **3** erster Ordnung (Abb. 2). Dies deutet auf einen monomolekularen Prozeß hin (Steigung: 1.06; Ordinatenabschnitt: -0.56 ; Korrelationskoeffizient: 0.994). **3** katalysiert die Spaltung von ApA über 200mal besser als **1** und über 20000mal besser als **2**. Ein Phosphatdiester, der als einzähniger Ligand an Co^{III} koordiniert ist, hydrolysiert nur etwa 10mal schneller als der freie Phosphatdiester^[6]. Deshalb sind die sehr großen Unterschiede in den Reaktivitäten von **1**, **2** und **3** wahrscheinlich nicht nur mit der unterschiedlichen Lewis-Säure-Stärke der Metallkomplexe zu erklären.

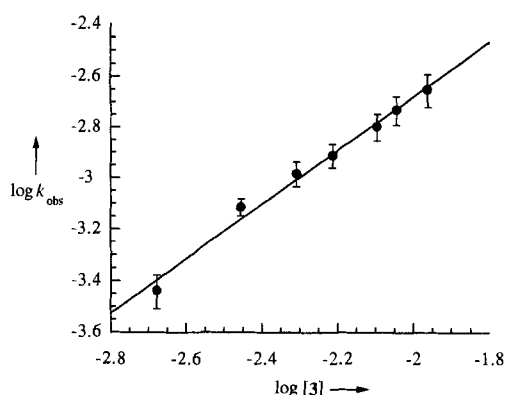
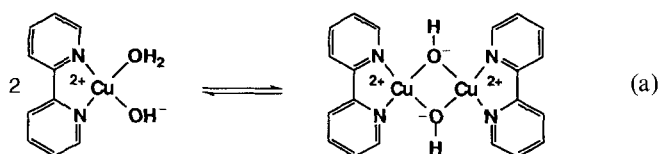


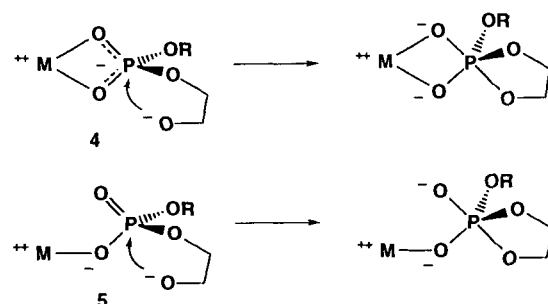
Abb. 2. Abhängigkeit von k_{obs} [s^{-1}] von der Konzentration von **3** [M] bei der Hydrolyse von ApA (0.1 mM) in 10 mM HEPES-Puffer (pH 7) bei 20 °C in doppelt logarithmischer Auftragung.

Bei neutralem pH dimerisiert **2**^[7] mit einer Gleichgewichtskonstante von $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ [Gl. (a)], wobei das Dimer für die Spaltung von ApA inaktiv ist. Bei pH 7.8 liegen nur etwa 8 % von **2** in der monomeren Form vor. Im Gegensatz dazu dimeri-



siert **3** aufgrund des sterischen Effekts der beiden Methylgruppen unter den Reaktionsbedingungen überhaupt nicht merkbar. Aber auch nach Berücksichtigung der Dimerisierung von **2** ist **3** bei der Hydrolyse von ApA noch etwa 1000mal reaktiver.

Ein möglicher Mechanismus, der die hohe Reaktivität von **3** erklären kann, schließt die Chelatisierung des Phosphatdiesters durch den Kupferkomplex ein, die zu einer doppelten Lewis-Säure-Aktivierung führt. Im allgemeinen sollte ein Phosphatdiester, der, wie in **4**, durch ein Metallzentrum chelatisiert ist, schneller hydrolysieren als ein Phosphatdiester, der, wie in **5**, nur einfach an ein Metallzentrum koordiniert ist. Im ersten Fall wird die in der Reaktion entstehende negative Ladung durch das kationische Metallzentrum stabilisiert, während sie im zweiten Fall nicht stabilisiert wird. Das Metallzentrum in **4** sorgt für eine doppelte Lewis-Säure-Aktivierung, das in **5** nur für eine einfache. Wir zeigten kürzlich, daß ein zweikerniger Metallkomplex



eine RNA-Modellverbindung durch eine doppelte Lewis-Säure-Aktivierung schnell spalten kann^[8]. Die beiden Methylgruppen im Neocuproinligand sollten den O-Cu-O-Bindungswinkel in **3** verkleinern, was wiederum die Chelatisierung des Phosphatdiesters erleichtern sollte. In oktaedrischen Co^{III} -Komplexen mit chelatisierten Phosphaten ist der O-Co-O-Bindungswinkel signifikant kleiner als 90°, dem Winkel in regulären oktaedrischen Komplexen^[9].

Unter den einfachen Verbindungen sind die Lanthanoidkomplexe für die Hydrolyse von Nucleinsäuren am reaktivsten^[10]. Enzyme benutzen jedoch Übergangsmetall-Ionen, Mg^{2+} oder Ca^{2+} für die Spaltung von Phosphatester. Folglich besteht ein beträchtliches Interesse daran, einfache Übergangsmetall-, Mg^{2+} - oder Ca^{2+} -Komplexe zu entwickeln, die die Phosphatdiesterbindungen der RNA effizient hydrolysieren. Der Komplex **3** ist der für die Hydrolyse von RNA bisher bei weitem reaktivste Übergangsmetallkomplex.

Experimentelles

Die Kupferchloridkomplexe $[\text{Cu}(\text{terpy})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{neocuproin})\text{Cl}_2]$ wurden durch Mischung der entsprechenden Liganden mit CuCl_2 in Methanol hergestellt. Alle Liganden und CuCl_2 sind in Methanol löslich, während die Komplexe aus der Lösung ausfallen. Für die HPLC wurde ein Hewlett-Packard-1090-Gerät verwendet. In einem typischen kinetischen Experiment wurde eine Lösung von ApA (0.5 mM), **3** (10 mM) und HEPES (10 mM) bei pH 7.0 und 25 °C inkubiert. Aliquote (50 µL) der Reaktionsmischung wurden mit 100 mM Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) gequencht. Die gequenchten Lösungen (10 µL) wurden in eine C-18-Umkehrphasensäule (5 µm Hypersil, auf 40 °C temperiert) injiziert, 5 min mit $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.2 M bei pH 5.5) und anschließend mit einem linearen Gradienten von 0 bis 50 % von $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.2 M bei pH 5.5) und Methanol/Wasser (3:2) innerhalb von 10 min mit einer Flußgeschwindigkeit von 0.5 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ eluiert.

Eingegangen am 24. September 1994 [Z 7351]

Stichworte: Bioanorganische Chemie · Kupferverbindungen · Nucleinsäuren · RNA-Spaltung

- [1] a) J. Smith, K. Ariga, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 362; b) R. Breslow, M. Labelle, *ibid.* **1986**, *108*, 2655; c) B. Barbier, A. Brack, *ibid.* **1992**, *114*, 3511. Zur Hydrolyse von RNA-Modellverbindungen siehe: d) M. W. Göbel, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 217; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 207; e) V. Jubian, R. P. Dixon, A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1120.
- [2] a) M. K. Stern, J. K. Bashkin, E. D. Sall, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5357; b) Y. Matsumoto, M. Komiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1050; c) R. Breslow, D. L. Huang, E. Anslyn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 1746.
- [3] a) J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1903; b) R. Breslow, D. L. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4080; c) H.-J. Schneider, J. Rammo, R. Hettich, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1716.
- [4] J. K. Bashkin, E. I. Frolova, U. S. Sampath, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5981.
- [5] D. Magda, R. A. Miller, J. L. Sessler, B. Iverson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7439.
- [6] P. Hendry, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 92.
- [7] R. L. Gustafson, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 525.
- [8] a) D. Wahnou, R. C. Hynes, J. Chin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1441; b) M. Wall, R. C. Hynes, J. Chin, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1633.
- [9] a) B. Anderson, R. M. Milburn, J. M. Harrowfield, G. B. Robertson, A. M. Sargeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2652; b) J. A. Connolly, M. Banaszczyk, R. C. Hynes, J. Chin, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 665.
- [10] a) B. K. Takasaki, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1121; b) B. K. Takasaki, J. Chin, *ibid.* **1993**, *115*, 9337; c) J. Sumaoka, S. Miyama, M. Komiyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1755; d) M. Komiyama, K. Matsumura, Y. Matsumoto, *ibid.* **1992**, 640.

Bis(dicyanmethylen)- und Bis(cyanimino)-Derivate des Indigos und Thioindigos**

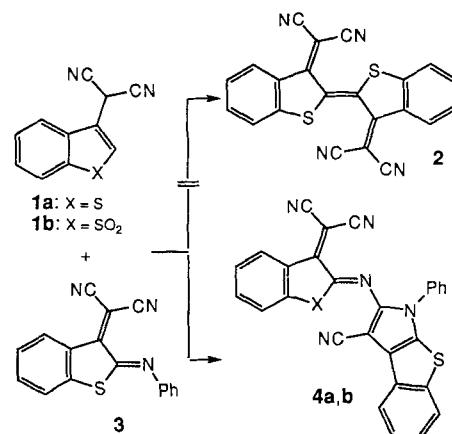
Rudolf Gompper*, Karsten Hartmann, Robert Kellner und Kurt Polborn

Indigo und verwandte Verbindungen sind aufgrund ihrer Farbstoffeigenschaften von großer technischer Bedeutung. Die tiefe Farbe dieser Klasse von relativ kleinen und einfachen Molekülen machte den Indigochromophor bis heute zum Gegenstand vieler Untersuchungen^[1]. Erstaunlicherweise sind aber bisher keine Indigoderivate bekannt geworden, in denen die O-Atome der Carbonylgruppen durch andere elektronenziehende Gruppen ersetzt sind. Es ist uns jetzt gelungen, derartige Verbindungen zu synthetisieren.

Als Acceptorgruppen kommen vor allem die Dicyanmethylen- und Cyanimino-Gruppe in Betracht (auf die Analogie von Dicyanvinyl- und Carbonyl-Funktion wurde mehrfach hingewiesen^[2]). Da diese Gruppen das π -Elektronensystem vergrößern, war zu erwarten, daß man damit zu Chromogenen kommen würde, die bei größeren Wellenlängen absorbieren, eventuell sogar im Nahen Infrarot (> 700 nm). Ein bathochromer Effekt durch Verdrillung der Verbindungen um die zentrale Doppelbindung infolge sterischer Hinderung dürfte hinzukommen (vgl. [3]).

Eine gebräuchliche Methode zur Synthese indigoider Farbstoffe ist die Kondensation von Verbindungen wie Indolin-3-on („Indoxyl“) oder Benzo[b]thiophen-3(2H)-on („Oxythionaphthen“) mit Anilen wie 2-Phenyliminoindolin-3-on („Isatin-2-anil“) ^[4]. Die Umsetzung von Benzo[b]thien-3-yl-malodinitril

1a^[5] mit dem Anil **3** in Acetanhydrid/Eisessig führt allerdings nicht zum gewünschten Thioindigoderivat **2**, sondern in einer ungewöhnlichen Reaktionssequenz zu einer schwerlöslichen, dunkelblauen Verbindung ($\lambda_{\max} = 662$ nm (DMSO)), der wir aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die zu **4b** (s.u.) analoge Struktur **4a** zuordnen; Verbindungen dieses Typs sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden. Aus dem Sulfon **1b**^[5b, 6] und **3** entsteht die blauviolette Verbindung



4b ($\lambda_{\max} = 590$ nm (DMSO)). Die Kristallstrukturanalyse^[7] von **4b** (Abb. 1) zeigt, daß der Phenylring der Wechselwirkung mit der Dicyanmethylen-Gruppe durch ein Herausdrehen aus der Ebene des tricyclischen Systems ausweicht. Die Bindung zur Dicyanmethylen-Gruppe (C2-C9) ist dagegen nur wenig verdrillt (8.3°).

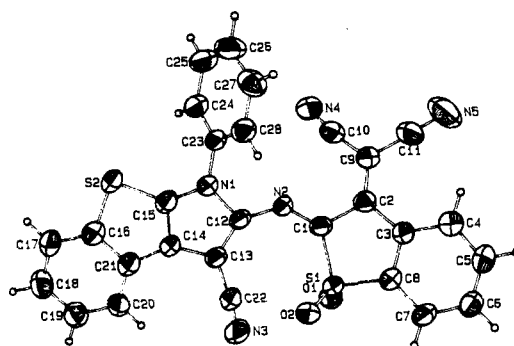


Abb. 1. Struktur von **4b** im Kristall [7] (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: C1-N 127.3(7), C1-C2 146.1(8), C1-S1 180.1(4), C2-C9 136.1(6), C9-C10 144.3(8), C9-C11 142.5(9), C10-N4 141.1(8), C11-N5 113.1(8), C12-N1 142.0(7), C12-N2 133.6(8), C13-C22 142.7(7), C22-N3 112.9(7), C14-C15 138.6(6), C15-N1 134.3(8), C15-S2 171.9(6), C16-S2 177.0(5), C1-N2 134.5(4), C1-S1-C8 92.8(2), C12-N1-C15 107.8(4), C15-S2-C16 89.5(3), C1-C2-C9-C10 6.39(0.87), C1-C2-C9-C11 1.61(0.55), C3-C2-C9-C11 6.22(0.91), C3-C2-C9-C10 10.99(0.53), C12-N1-C23-C24 46.87 (0.52), C15-N1-C23-C28 48.30(0.54).

Thioindigo kann u.a. durch Behandlung von 2-Brombenzo[b]thiophen-3(2H)-on mit Basen oder durch Reaktion des 2,2-Dibromderivats mit Benzo[b]thiophen-3(2H)-on gewonnen werden^[8]. Alle Bemühungen, Mono- oder Dibromderivate von **1a** herzustellen, scheiterten jedoch an der Unbeständigkeit der Produkte. Setzt man **1a** aber in Chloroform bei Raumtemperatur mit Brom und fügt anschließend Triethylamin zu, so entsteht das gelbliche Bibenzothiophen-Derivat **5** neben geringen Anteilen

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. K. Hartmann, Dr. R. Kellner, Dr. K. Polborn
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-80333 München
Telefax: Int. + 89/5902-420

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.