

Walter Ried und Axel Göbel<sup>1)</sup>

## Über heterocyclisch substituierte Cyclopentenolone und Cyclopentadienone sowie ihre Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Eingegangen am 8. März 1967)

Heterocyclisch substituierte Glyoxale werden mit verschiedenen substituierten Acetonen zu „Cyclonen“ und „Cyclonhydraten“ umgesetzt. Die Reaktionen mit ungesättigten Systemen zu Sechsringsverbindungen werden beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden unsere bisherigen Untersuchungen auf dem Cyclongebiet<sup>2-4)</sup> weitergeführt und die heterocyclisch substituierten Glyoxale 2-Thenil, 2-Furil und 2-Pyridil mit Dibenzylketon, Acetondicarbonsäure-dimethylester und 4-Phenyl-acetessigsäure-methylester unter Basenkatalyse umgesetzt. Als Katalysatoren können KOH, Na-Äthylat oder Triton B verwendet werden. Die besten Ergebnisse werden mit 0.1 Moläquiv. Na-Äthylat erhalten. Isoliert werden die entsprechenden Cyclonhydrate und in einigen Fällen die Cyclone. Mit letzteren werden typische Cyclonreaktionen durchgeführt. Kürzlich berichteten *Bergmann* und *Paul*<sup>5)</sup> über ähnliche Untersuchungen.

In einem Fall, beim 2-Pyridil, stimmen unsere Ergebnisse mit denen von *Bergmann* und *Paul*<sup>5)</sup> überein, im Falle des 2-Furils haben wir im Gegensatz zu den genannten Autoren, die offenbar nur unreines Rohprodukt mit Schmp. 140–150° in Händen hatten, durch chromatographische Auftrennung das reine 2.5-Diphenyl-3.4-di-[furyl-(2)]-cyclopentadienon-(1) (Schmp. 148°) erhalten und damit Diels-Alder-Reaktionen durchgeführt.

Die zuerst von *Dilthey*<sup>6)</sup> beschriebene Kondensation von Benzil und Dibenzylketon unter Basenkatalyse führt im Falle des 2-Pyridils nicht zum erwarteten Cyclopentadienon (Cyclon), sondern nur zu der Vorstufe Cyclopentenolon (Cyclonhydrat)<sup>5)</sup> **1**. Dabei geben wir der Formel **1B** oder **1C** den Vorzug. Die OH-Bande liegt bei 3370/cm und ist sehr breit, während für normale OH-Bindung eine scharfe Bande bei 3600–3650/cm zu erwarten wäre. Aus demselben Grund formuliert man

1) Dissertat. A. Göbel, Univ. Frankfurt a. M. 1966/67.

2) W. Ried und D. Freitag, *Naturwissenschaften* **53**, 251, 305, 306 (1966).

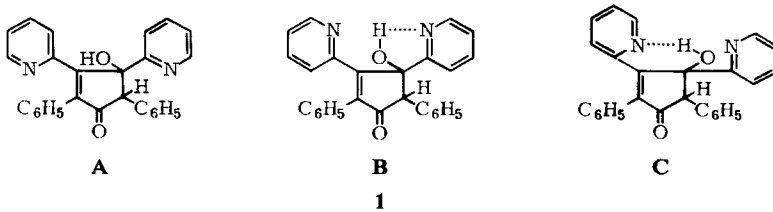
3) W. Ried und D. Freitag, *Chem. Ber.* **99**, 2675 (1966).

4) W. Ried und M. L. Mehrotra, *Angew. Chem.* **79**, 187 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 172 (1967).

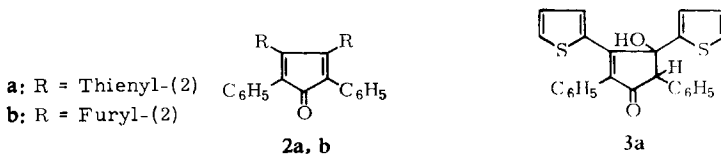
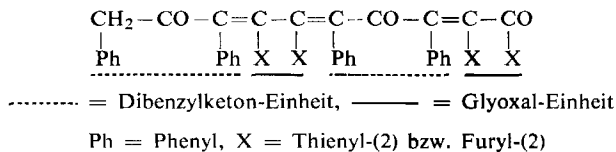
5) P. Bergmann und H. Paul, *Chem. Ber.* **100**, 828 (1967).

6) W. Dilthey und F. Quint, *J. prakt. Chem.* **128**, 139 (1930).

auch das Chinaldoin als Endiol<sup>7)</sup>. Ob allerdings inner- oder zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen, könnte erst durch Messung in sehr verdünnter Lösung eindeutig entschieden werden.



Im Falle des 2-Thenils und des 2-Furils verläuft die Reaktion etwas anders. Hier entstehen rotbraune bis violette amorphe Produkte, die sich nicht umkristallisieren lassen. Nur Umfällung aus Benzol/Benzin oder halogenierten Kohlenwasserstoffen/Benzin ist möglich, wobei keine Reinigung zu erzielen ist. Erst Chromatographie über Silicagel in benzolischer Lösung führt zu einer guten Auftrennung in einen unpolaren Anteil, das eigentliche Cyclon (**2a**) in einer Ausbeute von 2.5–5%, und in einen stark polaren Anteil als Hauptprodukt. Dieser läßt sich durch dreimalige weitere Chromatographie in das Cyclonhydrat (**3a**) und einen rotbraunen Stoff ungeklärter Konstitution trennen. Die Analyse liefert Werte nahe denen des Cyclons. Das IR-Spektrum eines Fraktionsschnittes zeigt eine aufgesplante CO-Bande bei 1700 und 1710/cm sowie zwei Banden bei 2920 und 2960/cm im Intensitätsverhältnis 1.5 : 1, die aliphatisch gebundenem Wasserstoff zuzuordnen sind, aber keine OH-Bande. Diese Daten, die hohe Polarität der Substanz und das Versagen der Diels-Alder-Reaktion mit Acetylenverbindungen deuten auf eine lineare Polykondensation nach folgendem Schema hin:



Eine Wasserabspaltung aus den Cyclonhydraten gelang nur bei **3a** durch Behandeln mit Acetanhydrid und einer Spur konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nicht dagegen bei dem 2-Pyridil-derivat.

Die substituierten Glyoxale wurden außer mit Dibenzylketon auch mit Acetoncarbonsäure-dimethylester und 4-Phenyl-acetessigsäure-methylester umgesetzt. Im ersten Falle muß die Reaktion bei Raumtemperatur vorgenommen werden wegen der

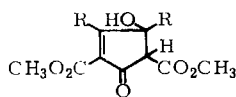
<sup>7)</sup> C. A. Buehler und J. O. Harris, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5015 (1950).

geringen thermischen Stabilität des Esters. Es entstehen „Cyclonhydrate“, von denen sich nur das aus 2-Thienil gebildete **4a** mit Acetanhydrid und einer Spur konz.  $H_2SO_4$  zum Cyclon **5a** dehydratisieren läßt.

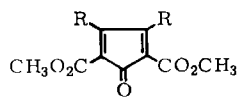
a: R = Thienyl-(2)

b: R = Furyl-(2)

c: R = Pyridyl-(2)

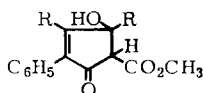


**4a-c**

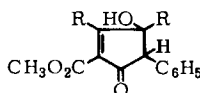


**5a**

Mit 4-Phenyl-acetessigsäure-methylester läuft die Reaktion sowohl bei Raumtemperatur als auch in der Siedehitze in allen Fällen zum entsprechenden „Cyclonhydrat“ **6a-c**. Von den möglichen Strukturen **A** und **B** dürfte **A** die wahrscheinlichere sein, da sie eine Konjugation zwischen zwei Ringen besitzt.



**A**



**B**

**6a-c**

Charakteristische IR-Banden ( $cm^{-1}$ ) in KBr-Preßlingen der Reaktionsprodukte der heterocyclischen Glyoxale

a) mit *Dibenzylketon*

R =	Cyclonhydrat	Cyclon
Thienyl-(2)	<b>3a</b> CO 1705 OH 3390 $H_{aromat.}$ 3040, 3090 $H_{aliph.}$ 2950	<b>2a</b> CO 1685 $H_{aromat.}$ 3050, 3090, 3100
Furyl-(2)		<b>2b</b> CO 1710, 1720 $H_{aromat.}$ 3040, 3070, 3090, 3140, 3150
Pyridyl-(2)	<b>1</b> CO 1700 OH 3370 $H_{aromat.}$ 3035, 3060, 3080 $H_{aliph.}$ 2900	

b) mit *Acetondicarbonsäure-dimethylester*

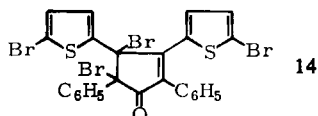
R =	Cyclonhydrat	Cyclon
Thienyl-(2)	<b>4a</b> CO 1690, 1750 OH 3470 $H_{aromat.}$ 3020, 3085, 3120 $H_{aliph.}$ 2975	<b>5a</b> CO 1720—1760 $H_{aromat.}$ 3080—3105 $H_{aliph.}$ 2960
Furyl-(2)	<b>4b</b> CO 1705, 1750, 1770 OH 3480 $H_{aromat.}$ 3010, 3030, 3060, 3140 $H_{aliph.}$ 2970, 2880	
Pyridyl-(2)	<b>4c</b> CO 1710, 1750—1770 OH 3550 $H_{aromat.}$ 3100—3160 $H_{aliph.}$ 2900, 2995	



Da die Cyclone **2a** und **2b** thermisch nicht sehr stabil sind, ist die Zahl der Beispiele begrenzt. Die Reaktion kann nur bei maximal 150° über längere Zeit geführt werden; deshalb konnten lediglich stärker dienophile Partner eingesetzt werden. Mit schwächeren Dienophilen wie Tolan, 1,4-Dichlor-butin-(2) oder 1-Äthynyl-cyclohexanol fand unter vergleichbaren Bedingungen keine Reaktion statt.

#### Bromierung von **2a**

Die Bromierung in Chloroform führt bei **2a** zu einem Tetrabromderivat, dem wir die Konstitution **14** zuschreiben.



Hier wird in Analogie zum Tetracyclon ein Mol Brom an den Cyclopentadienonring addiert<sup>6)</sup>. Zusätzlich dürften die beiden  $\alpha$ -Positionen der Thiophenkerne bromiert werden (Substitution). Aus diesem Grund tritt hier auch im Gegensatz zur Reaktion mit Tetracyclon HBr auf.

*Ann. b. d. Korr.* (24. 7. 1967): Inzwischen erschien eine Publikation<sup>8)</sup>, in der die Dehydrierung von **1** zum entsprechenden Cyclopentadienon beschrieben wurde.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, den *Farbwerken Hoechst AG*, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt (korrigierte Werte), die der Stoffe **5** und **11** im Kupferblock (unkorrigierte Werte). Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrograph Mod. 337 aufgenommen, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankenswerterweise zur Verfügung gestellt wurde (1.5 mg Subst. in 200 mg KBr).

1) *2,5-Diphenyl-3,4-di-[thienyl-(2)]-cyclopentadienon (2a)* und *2,5-Diphenyl-3,4-di-[thienyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1) (3a)*: Einer siedenden Lösung von 22 g (0.1 Mol) *2-Thenil* und 21 g (0.1 Mol) *Dibenzylketon* in 300 ccm absol. Äthanol läßt man unter Rühren 50 ccm *0.2n Na-Äthylatlösung* in Äthanol während 30 Min. zutropfen. Nach 30 Min. Nachrühren wird abgekühlt, die ausgefallene amorphe Masse abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Durch Eindampfen der Mutterlauge wird eine weitere Menge gewonnen (insgesamt 37 g). Die getrockneten Niederschläge werden in benzolischer Lösung über Silicagel (Körnung 0.05 bis 0.2 mm) chromatographiert. **2a** läuft sehr schnell. Nach weitgehendem Eindampfen des Eluates fällt es durch Benzinzugabe in langen verfilzten Nadeln aus. Ausb. 2 g (5%) **2a**, Schmp. 172°, rotbraune Nadeln.

$C_{25}H_{16}OS_2$  (396.5) Ber. C 75.70 H 4.07 S 16.18 Gef. C 75.47 H 4.10 S 15.87

Das nachfolgende Eluat enthält **3a**, das noch durch dunkle Stoffe verunreinigt ist. Durch weitere Chromatographien wird es als bernsteinfarbene Kristalle isoliert. Ausb. 5 g (12%) **3a**, Schmp. 215° (Zers.), bernsteingelbe Kristalle.

$C_{25}H_{18}O_2S_2$  (414.6) Ber. C 72.40 H 4.38 S 15.47 Gef. C 72.58 H 4.90 S 14.64

<sup>8)</sup> B. Eistert, G. Fink und M. El-Chahawi, *Liebigs Ann. Chem.* **703**, 107 (1967).

Zuletzt werden große Mengen eines uneinheitlichen amorphen Produktes eluiert, die keine Cycloneigenschaften zeigen. Die Analyse von zwei verschiedenen Fraktionsschnitten liefert Werte, die denen der Analyse von **2a** ähnlich sind:

erster Schnitt: Gef. C 75.08 H 4.38 S 15.65

letzter Schnitt: Gef. C 72.58 H 4.90 S 15.54

2) *2,5-Diphenyl-3,4-di-[furyl-(2)]-cyclopentadienon (2b)*: Wie bei 1) werden 15.2 g (0.08 Mol) *2-Furil*, 16.8 g (0.08 Mol) *Dibenzylketon*, 270 ccm absol. Äthanol und 40 ccm *0.2n Na-Äthylatlösung* (0.008 Mol) umgesetzt. Ausb. 103 mg (0.36%) **2b**, Schmp. 148°, schwarze Kristalle.

$C_{25}H_{16}O_3$  (364.4) Ber. C 82.41 H 4.43 Gef. C 82.40 H 4.60

Auch hier tritt als Hauptprodukt das amorphe schwarzbraune Pulver auf, das sich durch Chromatographie nicht von dem in ihm evtl. enthaltenen Cyclonhydrat trennen läßt. Es wurde daher nicht analysiert.

3) *2,5-Diphenyl-3,4-di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1) (1)*: Einer siedenden Lösung von 6.3 g (0.03 Mol) *2-Pyridil* und 6.3 g (0.03 Mol) *Dibenzylketon* in 100 ccm absol. Äthanol läßt man unter Rühren während 15 Min. 15 ccm einer *0.2n Na-Äthylatlösung* in Äthanol (0.003 Mol) zutropfen. Nach 30 Min. Nachrühren und Abkühlen wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 9.7 g (80%) **1**, Schmp. 188°, farbl. Nadeln.

$C_{27}H_{20}N_2O_2$  (404.5) Ber. C 80.30 H 4.98 N 6.93 Gef. C 80.32 H 4.95 N 6.63

4) *3,4-Di-[thienyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (4a)*: Zu 6.3 g (0.03 Mol) *2-Thenil* und 13.7 g (0.09 Mol) *Acetondicarbonsäure-dimethylester*, in 100 ccm absol. Methanol suspendiert, werden 1.5 ccm *2n Na-Methylatlösung* in Methanol (0.003 Mol) in einer Portion zugegeben. Nach 65stdg. Rühren bei Raumtemperatur wird von wenig Unlöslichem abfiltriert und das Filtrat auf ca. 25 ccm eingedampft. Im Kühlschrank fallen Kristalle aus. Aus Methanol kommen 1.4 g (12%) farbl. Kristalle vom Schmp. 231° (Zers.).

$C_{17}H_{14}O_6S_2$  (378.4) Ber. C 53.30 H 4.20 S 12.00 Gef. C 53.50 H 4.30 S 12.00

5) *3,4-Di-[thienyl-(2)]-cyclopentadienon-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (5a)*: Das Rohprodukt aus einem Ansatz wie 4) wird in 25 ccm *Acetanhydrid* gelöst und 1 Tropfen konz. *Schwefelsäure* zugegeben. Nach 15 Min. Erhitzen auf 140° wird auf 100° gekühlt, das Acetanhydrid durch Wasserzugabe zersetzt und nach Abkühlen der Niederschlag abfiltriert. Aus Acetonitril 3.25 g (30%) schwarzgrünes Pulver, ab 300° Verkohlung ohne zu schmelzen.

$C_{17}H_{12}O_5S_2$  (360.4) Ber. C 56.60 H 3.36 S 17.80 Gef. C 56.69 H 3.36 S 17.90

6) *3,4-Di-[furyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (4b)*: Wie bei 4) werden 5.7 g (0.03 Mol) *2-Furil* und 13.7 g *Acetondicarbonsäure-dimethylester* (0.09 Mol) in 100 ccm absol. Methanol unter Zusatz von 1.5 ccm *2n Na-Methylatlösung* umgesetzt. Ausb. 1.98 g (19%) farbl. Kristalle vom Schmp. 214° (Zers.).

$C_{17}H_{14}O_8$  (346.3) Ber. C 58.90 H 4.08 O 37.00 Gef. C 57.14 H 4.50 O 37.90

7) *3,4-Di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-dicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (4c)*: Wie unter 4) werden 10.6 g (0.05 Mol) *2-Pyridil* und 17.4 g (0.1 Mol) *Acetondicarbonsäure-dimethylester* in 100 ccm absol. Methanol unter Zusatz von 2.5 ccm *2n Na-Methylatlösung* (0.005 Mol) zur Reaktion gebracht. Diese ist nach 2 Stdn. beendet, wobei das Reaktionsprodukt momentan ausfällt. Ausb. 12 g (65%) farbl. verfilzte Kristalle vom Schmp. 112°.

$C_{19}H_{16}N_2O_6$  (368.4) Ber. C 62.04 H 4.38 N 7.65 Gef. C 61.70 H 4.67 N 7.65

8) *5-Phenyl-3.4-di-[thienyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-carbonsäure-(2)-methylester (6a)*: Einer siedenden Lösung von 3.5 g (0.025 Mol) *2-Thenil* und 5.1 g (0.025 Mol) *4-Phenyl-acetessigsäure-methylester* in 50 ccm absol. Methanol werden 12.5 ccm (0.0025 Mol) *0.2n Na-Methylatlösung* in Methanol während 15 Min. zugetropft. Nach 30 Min. Nachrühren wird i. Vak. zur Trockne eingedampft, mit Wasser 2 mal gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (25%) farbl. Kristalle vom Schmp. 190° (Zers.).

$C_{21}H_{16}O_4S_2$  (396.5) Ber. C 63.70 H 4.07 S 16.20 Gef. C 63.48 H 3.80 S 16.19

9) *5-Phenyl-3.4-di-[furyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-carbonsäure-(2)-methylester (6b)*: 9.7 g (0.05 Mol) *2-Furil*, 10.2 g (0.05 Mol) *4-Phenyl-acetessigsäure-methylester* und 2.5 ccm *2n Na-Methylatlösung* (in Methanol) werden in 100 ccm absol. Methanol 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absaugen von 2.9 g ungelöstem *2-Furil* dampft man das Filtrat i. Vak. auf ca. 30 ccm ein und saugt nach 2 Tagen die ausgefallenen Kristalle ab. Aus Methanol kommen 6.9 g (54%, bez. auf umgesetztes *2-Furil*) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 178°.

$C_{21}H_{16}O_6$  (364.4) Ber. C 69.20 H 4.43 Gef. C 69.25 H 4.48

10) *5-Phenyl-3.4-di-[pyridyl-(2)]-cyclopenten-(4)-ol-(3)-on-(1)-carbonsäure-(2)-methylester (6c)*: Einer siedenden Lösung von 10.6 g (0.05 Mol) *2-Pyridil* und 10.2 g (0.05 Mol) *4-Phenyl-acetessigsäure-methylester* in 100 ccm absol. Methanol läßt man unter Rühren während 15 Min. 25 ccm (0.005 Mol) *2n Na-Methylatlösung* in Methanol zutropfen. Nach 30 Min. Nachrühren wird abgekühlt und auf die Hälfte eingedampft. Es fällt nicht umgesetztes *2-Pyridil* aus (2.95 g), das abfiltriert wird. Nach weiterem Eindampfen und längerem Stehenlassen fällt das Reaktionsprodukt aus. Aus Methanol 6.75 g (49.5%, bez. auf umgesetztes *2-Pyridil*) farbl. Kristalle vom Schmp. 184°.

$C_{23}H_{18}N_2O_4$  (386.4) Ber. C 71.50 H 4.70 N 7.26 Gef. C 71.68 H 4.66 N 7.00

#### 11) Reaktionen von **2a** und **2b** mit Olefinen und Alkinen

*Allgemeine Vorschrift*: Cyclon und ungesättigte Verbindung werden in Xylol zwischen 10 Min. und 3.5 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Nach Entfärben der Lösung wird abgekühlt, gegebenenfalls mit Benzin gefällt, und aus Xylol oder Chloroform/Benzin umkristallisiert.

*3.6-Diphenyl-4.5-di-[furyl-(2)]-phthalsäure-dimethylester (8)*: Aus 50 mg **2b** und 2 Tropfen *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 0.5 ccm Xylol erhält man in 1 Stde. bei 140° 50 mg (76.5%) **8** in rosa Kristallen vom Schmp. 202°.

$C_{30}H_{22}O_6$  (478.5) Ber. C 75.40 H 4.63 Gef. C 75.23 H 4.82

*3.6-Diphenyl-4.5-di-[thienyl-(2)]-phthalsäure-dimethylester (7)*: Aus 200 mg **2a** und 0.2 ccm *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 1 ccm Xylol entstehen in 10 Min. bei 140° 210 mg (82%) **7** in farbl. Kristallen vom Schmp. 258°.

$C_{30}H_{22}O_4S_2$  (510.6) Ber. C 70.60 H 4.34 S 12.52 Gef. C 70.36 H 4.52 S 12.68

*1.2.5-Triphenyl-3.4-di-[thienyl-(2)]-benzol (9)*: Aus 200 mg **2a** und 100 mg *Phenylacetylen* in 1 ccm Xylol fallen in 2 Stdn. bei 120–140° 200 mg (85%) **9** in farbl. Kristallen vom Schmp. 248° an.

$C_{32}H_{22}S_2$  (470.6) Ber. C 81.60 H 4.71 S 13.61 Gef. C 81.66 H 4.95 S 13.59

*1.4-Diphenyl-2-[biphenyl-(4)]-5.6-di-[thienyl-(2)]-benzol (10)*: Aus 400 mg **2a** und 178 mg *4-Äthynyl-biphenyl* in 1 ccm Xylol erhält man in 1 Stde. bei 140° 320 mg (58.5%) **10** in farbl. Kristallen vom Schmp. 264°.

$C_{38}H_{26}S_2$  (546.7) Ber. C 83.60 H 4.75 S 11.71 Gef. C 83.40 H 5.20 S 11.60

*1.4-Bis-(2.5-diphenyl-3.4-di-[thienyl-(2)]-phenyl}-benzol (11)*: Aus 800 mg **2a** und 126 mg *1.4-Diäthynyl-benzol* in 2 ccm Xylol entstehen in 3.5 Stdn. bei 140° 550 mg (64%) **11** in farbl. Kristallen vom Schmp. 395–396°.

$C_{58}H_{38}S_4$  (863.2) Ber. C 80.80 H 4.44 S 14.88 Gef. C 80.86 H 4.41 S 14.90

7-Oxo-1.4-diphenyl-5.6-di-[thienyl-(2)]-bicyclo[2.2.1]hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)-anhydrid (**12**): Aus 200 mg **2a** und 50 mg Maleinsäureanhydrid in 1 ccm Xylol erhält man in 15 Min. bei 140° 200 mg (81%) **12** in farbl. Kristallen vom Schmp. 230° (Zers.).

$C_{29}H_{18}O_4S_2$  (494.6) Ber. C 70.50 H 3.68 S 12.98 Gef. C 70.44 H 3.91 S 13.08

12) Reaktion von **2a** mit der Nitrosogruppe analog l. c.<sup>9)</sup>

7-Oxo-1.4-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-5.6-di-[thienyl-(2)]-2-oxa-3-aza-bicyclo[2.2.1]hepten-(5) (**13**): 400 mg **2a** und 200 mg *p*-Nitroso-dimethylanilin werden in 2 ccm trockenem Pyridin 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit Methanol und Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 425 mg (82%) **13** in gelben Kristallen vom Schmp. 179°.

$C_{33}H_{26}N_2O_2S_2$  (546.8) Ber. C 72.45 H 4.78 N 5.13 S 11.74

Gef. C 72.52 H 4.91 N 5.09 S 11.70

13) Bromierung von **2a**

4.5-Dibrom-2.5-diphenyl-3.4-bis-[5-brom-thienyl-(2)]-cyclopenten-(2)-on-(1) (**14**): 200 mg **2a** in 10 ccm  $CHCl_3$  werden tropfenweise bis zur Entfärbung mit einer Lösung von Brom in  $CHCl_3$  versetzt. Es wird zur Trockne eingedampft und aus  $CH_2Cl_2$ /Äther umkristallisiert. 360 mg (50%) gelbe Kristalle vom Schmp. 154°.

$C_{25}H_{14}Br_4OS_2$  (714.2) Ber. C 42.10 H 1.98 Br 44.70 S 8.98

Gef. C 41.78 H 1.82 Br 44.42 S 8.41

<sup>9)</sup> W. Dilthey und H. Passing, J. prakt. Chem. **153**, 35 (1939).