

Karl Ernst Schulte, Johannes Reisch und Dieter Bergenthal*)

Thiophene und Selenophene aus α -Propinyl-carbonyl-Verbindungen

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster

(Eingegangen am 20. November 1967)

Aus α -[Propin-(2)-yl]- β -ketoestern, α -[Propin-(2)-yl]-diketonen und 5-Oxo-alkinen-(1) entstehen in Gegenwart von H_2S und HCl in Äthanol und Temp. unter 0° durch intramolekularen Ringschluß Thiophene (**4**); als Nebenreaktion kann auch Furanring-Bildung eintreten (**2**). In die Reaktion lassen sich auch die entsprechenden Ketimoniumsalze einsetzen ($7-9 \rightarrow 4a$, **6**, **10**). Mit H_2Se entstehen unter den gleichen Bedingungen in geringer Ausbeute Selenophene, z. B. **11**. Die NMR- und Massenspektren der dargestellten Verbindungen werden diskutiert.

α -[Propin-(2)-yl]-carbonyl-Verbindungen (**1**) lassen sich in Furane (**2**)¹⁾, in Gegenwart von $Cu^I Cl$ mit Ammoniak oder primären Aminen in Pyrrole²⁾ überführen. Es interessierte nun, ob auch α -[Propin-(2)-yl]-thioxo-Verbindungen (**3**) einen intramolekularen Ringschluß eingehen; es müßten Thiophene (**4**) entstehen.

α -[Propin-(2)-yl]-thioxo-Verbindungen (**3**) sollten durch Umsetzung der entsprechenden Carbonyl-Verbindungen mit H_2S in Gegenwart von HCl zugänglich sein, da nach Mitra³⁾ Thioacylessigester auf diesem Wege aus Acylessigestern in der Kälte darzustellen sind, auch aus in α -Stellung substituierten. Unter ähnlichen Bedingungen erhielt Chaston und Livingstone⁴⁾ stabile Monothioxo-Verbindungen aus β -Diketonen. Thioketone aus einfachen Ketonen lassen sich auf diese Weise kaum darstellen, da sie nach Baumann⁵⁾ leicht polymerisieren.

Aus Propinylacetessigester **1a** entsteht mit H_2S zwischen -20 bis -10° in äthanolischer, HCl -gesättigter Lösung nicht das Thioketon, sondern der bekannte⁶⁾ 2,5-Dimethyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (**4a**)⁷⁾. Die bei der Verseifung anfallende Carbonsäure ergab mit authentischem Material, das durch alkalische Oxydation mit KOJ von 2,5-Dimethyl-3-acetyl-thiophen gewonnen wurde, keine Schmelzpunktsdepression.

*) Dissertat. D. Bergenthal, Univ. Münster 1967.

1) K. E. Schulte, J. Reisch und A. Mock, Arch. Pharmaz. **295**, 627 (1962).

2) J. Reisch, Arch. Pharmaz. **298**, 591 (1965).

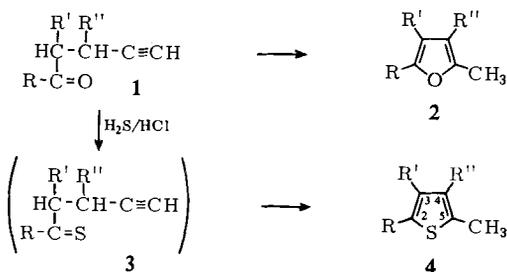
3) S. K. Mitra, J. Indian chem. Soc. **10**, 71 (1933), C. **1933** II, 1335; **10**, 491 (1933), C. **1934** I, 1185.

4) S. H. H. Chaston und S. E. Livingstone, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 111.

5) E. Baumann und E. Fromm, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 895 (1895).

6) W. Steinkopf, I. Poulson und O. Herdey, Liebigs Ann. Chem. **536**, 128 (1938).

7) Vorläuf. Mitteil.: K. E. Schulte, J. Reisch und D. Bergenthal, Angew. Chem. **77**, 1141 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1082 (1965).



	R	R'	R''	% 2	% 4
a	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H	—	69
b	n-C ₃ H ₇	CO ₂ C ₂ H ₅	H	—	80
c	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	—	65
d		CO ₂ C ₂ H ₅	H	70	2
e	(C ₂ H ₅) ₂ CH-	CO ₂ C ₂ H ₅	H	92	6
f	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	~7	~23
g	CH ₃	H	H	—	11
h	C ₆ H ₅	H	H	—	71
i		H	H	—	55
k	CH ₃	C ₆ H ₅	H	~5	50
l	CH ₃	COCH ₃	H	—	17
m	CH ₃	COC ₆ H ₅	H	—	6.5
n	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	H	—	—

Die Umsetzung der Propinylacylessigester verläuft auch dann in guten Ausbeuten zu Thiophenen, wenn R einen Propyl- (**1b**) oder Phenylrest (**1c**) darstellt (**4b,c**). Das NMR-Signal der 5-Methylgruppe ist als Singulett zwischen 2.18 und 2.5 ppm zu erkennen (Tab. 1). Das Signal des Protons am C-4 liegt bei den Thiophenestern zwischen 6.78 und 7.08 ppm, bei entsprechend substituierten Furanestern zwischen 5.98 und 6.33 ppm und beim 2.5-Dimethyl-selenophen-carbonsäure-(3)-äthylester (s. unten) bei 7.16 ppm. Aus der Lage dieser Signale ist bei 2.3.5-Substitution dieser Fünfringe die Unterscheidung zwischen Thiophen-, Furan- und Selenophenestern möglich.

Nicht alle Propinylacylessigester lassen sich in guten Ausbeuten zu Thiophenen umsetzen. Aus dem Propinyl-thenoyl-essigester **1d** und dem 3-Oxo-4-äthyl-2-propinyl-capronsäureester **1e** entstehen neben geringen Mengen der Thiophene (**4d,e**) vornehmlich Furane, deren Bildung in Gegenwart anorganischer Säuren aus α -Propinyl- β -dicarbonyl-Verbindungen schon länger bekannt ist⁸⁾. Die Thiophenbildung ist offenbar dann bevorzugt, wenn die Carbonylgruppe, deren Sauerstoff gegen Schwefel ausgetauscht werden soll, stark polarisiert ist, so daß der nucleophile Angriff des

⁸⁾ K. E. Schulte, J. Reisch und K. H. Kauder, Arch. Pharmaz. **295**, 801 (1962).

Schwefelwasserstoffs erleichtert wird. Bei schwacher Polarisierung oder wenn der Angriff des H_2S -Moleküls behindert ist, wie wohl bei **1e**, ist die Furanbildung kinetisch bevorzugt.

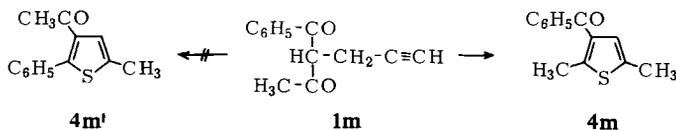
Auch aus dem 3-Oxo-2-[1-phenyl-propinyl]-buttersäureester **1f** entsteht ein Gemisch aus dem Furan **2f**⁹⁾ und dem Thiophen **4f**, das sich gaschromatographisch vom Furan **2f** abtrennen läßt; es überwiegt die Thiophenbildung.

Da die Heterocyclen **2f** und **4f** auch am C-4 substituiert sind, unterscheiden sich ihre NMR-Spektren nicht wesentlich voneinander. Auch die Banden der IR-Spektren lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Eine Unterscheidung könnte aufgrund der C=C-Valenzschwingungen der Kerne im Bereich 1600 bis 1490/cm getroffen werden. Diese Banden liegen jedoch so eng beieinander, daß eine sichere Aussage nicht möglich ist. Bei dem tetra-substituierten Furan-Derivat fällt auf, daß die Bande bei 1575/cm, die durch C=C-Valenzschwingungen des Furan- und des Phenylringes verursacht wird, intensiver als die Phenylabsorption bei 1600/cm ist. Bei dem Thiophenester **4f** und der zugehörigen Säure ist diese Bande nur schwach ausgeprägt; dagegen erscheint hier bei 1535 bzw. 1545/cm eine kleine Bande, die von C=C-Schwingungen des Thiophenkerns hervorgerufen sein muß. Die Lage der Carbonylbande der 2.5-Dimethyl-4-phenyl-thiophen-carbonsäure-(3) bei 1675/cm ist gegenüber der entsprechenden Bande der 2.5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3) bei 1670/cm nur um 5/cm nach höheren Wellenzahlen verschoben.

5-Oxo-alkin-(1)-Derivate (**1g**–**k**), durch Ketonspaltung aus den Propinylacetylessigestern darstellbar, gehen ebenfalls diesen intramolekularen Ringschluß zu 2.5- bzw. 2.3.5-substituierten Thiophenen (**4g**–**k**) ein. **4g**¹⁰⁾, **4h**¹¹⁾ und **4i**¹²⁾ waren bereits bekannt.

In gleicher Weise lassen sich α -Propinyl- β -diketone (**1l**, **1m**) in Thiophene überführen; es entstehen 3-Acyl-thiophene, deren Ketogruppe bei H_2S -Überschuß zu polymeren Thioketonen weiterreagieren kann; äquivalente H_2S -Mengen in größerer Verdünnung vermindern die Polymerisation.

Propinylacetylaceton (**1l**) wird dabei zu **4l** cyclisiert, identisch mit dem durch Friedel-Crafts-Reaktion dargestellten Produkt. Propinylbenzoylaceton (**1m**) liefert nicht das 5-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-(**4m'**), sondern das 2.5-Dimethyl-3-benzoyl-thiophen (**4m**), dessen IR-Spektrum mit dem von authent. **4m**¹³⁾ übereinstimmt. An dem Ringschluß ist demnach die Carbonylgruppe des Acetylrestes beteiligt, entsprechend der Beobachtung¹⁴⁾, daß beim Benzoylaceton mit $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$ nur der Sauerstoff der Acetylgruppe gegen Schwefel ausgetauscht wird.



Unter gleichen Bedingungen läßt sich aus Propinyl-dibenzoylmethan (**1n**) weder das erwartete Thiophen noch die Ausgangsverbindung zurückerhalten, da vornehmlich Polymerisationen ablaufen.

9) F. Boberg und G. R. Schultze, Chem. Ber. **90**, 1215 (1957).

10) C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2251 (1885).

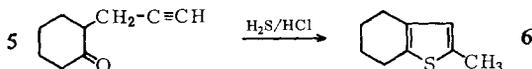
11) C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 367 (1885).

12) W. Steinkopf, R. Leitsmann und K. H. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. **546**, 180 (1941).

13) M. Kitt, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1809 (1895).

14) S. H. H. Chaston und S. E. Livingstone, Proc. chem. Soc. [London] **1964**, 111.

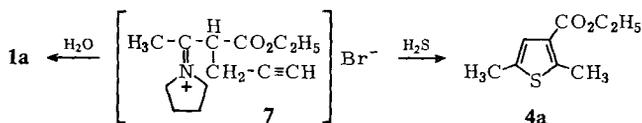
2-Propinyl-cyclohexandion-(1.3) reagiert nicht mit H_2S , sondern cyclisiert in der stark salzsauren Lösung zum 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-benzofuran¹⁵⁾. Dagegen führt die Umsetzung des 2-Propinyl-cyclohexanons **5**, dessen Carbonylgruppe nach dem IR-Spektrum nur geringfügig enolisiert ist, in 69proz. Ausbeute zum Tetrahydrothionaphthen **6**.



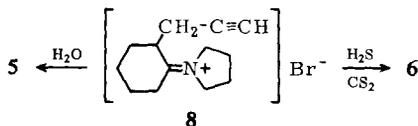
6 entsteht zu 5% auch aus **5** und P_4S_{10} ; daneben bilden sich 10% des entsprechenden Tetrahydrobenzofuran-Derivats.

Die Unterscheidung zwischen Furanen und Thiophenen aus cyclischen und nicht-cyclischen 5-Oxo-alkinen-(1) ist ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektren möglich. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung des Protons H^a (Tab. 2) beträgt bei analogen Verbindungen 0.60 bzw. 0.66 ppm. Das Signal des Protons a erscheint als Singulett bzw. bei guter Auflösung als Quadruplett mit sehr kleiner Kopplungskonstante, bedingt durch Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe b, wenn R' kein Wasserstoff ist. Ist R' Wasserstoff, so kommt das Signal von a als Multiplett.

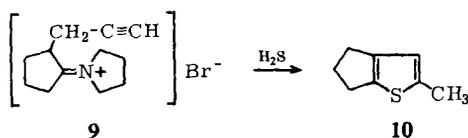
Der Ringschluß zum Thiophen tritt auch dann ein, wenn Derivate der α -Propinylketone eingesetzt werden, die mit H_2S zu Thioketonen reagieren. So setzt sich das Ketimoniumbromid **7** des Propinylacetessigesters, aus dem bei der Hydrolyse Propinylacetessigester (**1a**) frei wird, mit H_2S unter Druck zum 2.5-Dimethyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (**4a**) um.



Bei der Umsetzung des Ketimoniumbromids **8** mit H_2S wird 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-thionaphthen (**6**) erhalten. Da Thioketone aus Iminen nicht nur mit H_2S , sondern auch mit CS_2 zugänglich sind¹⁶⁾, wurde **8** auch mit Schwefelkohlenstoff umgesetzt. Unter Druck entsteht zu nur 1% ebenfalls **6**.



Bei der Spaltung des Cyclopentanon-imoniumbromids **9** mit H_2S unter Druck lassen sich im Reaktionsgemisch etwa 10% **10** nachweisen.

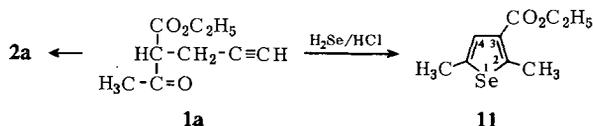


¹⁵⁾ K. E. Schulte, J. Reisch und A. Mock, Arch. Pharmaz. **295**, 645 (1962).

¹⁶⁾ W. Fehrmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2844 (1887).

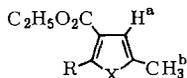
Setzt man α -Propinyl-carbonyl-Verbindungen mit H_2Se und HCl um, so lassen sich Selenophene darstellen. Der Austausch des Carbonylsauerstoffs gegen Selen ist von *Lyons* und *Bradt*¹⁷⁾ beschrieben worden; allerdings entstehen die Selenoketone stets in der dimeren Form.

Überraschenderweise beträgt die Ausbeute an Selenophenen nur 2–3%, wie am Beispiel des 2,5-Dimethyl-selenophen-carbonsäure-(3)-äthylesters (**11**) aus Propinyl-acetessigester **1a** und des 5-Methyl-2-phenyl-selenophens aus 5-Phenyl-pentin-(1)-on (**5**) festgestellt wurde. Als Hauptprodukt fiel bei der erstgenannten Umsetzung der 2,5-Dimethyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (**2a**) an.



Die chemische Verschiebung des Protons am C-4 in **11** ist wesentlich geringer als bei entsprechend substituierten Furan- und Thiophenestern (Tab. 1). Auch das Signal des Protons am C-4 im 5-Methyl-2-phenyl-selenophen bei 6.85 ppm ist gegenüber dem im 5-Methyl-2-phenyl-thiophen bei 6.55 ppm um 0.3 ppm verschoben (Tab. 2).

Tab. 1. Charakteristische NMR-Signale ($\delta\text{TMS} = 0$ ppm)*) der aus Propinyl-acylessigestern dargestellten fünfgliedrigen Heterocyklen



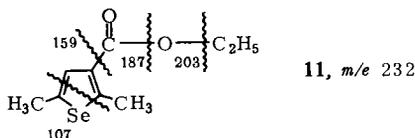
Verb.	R	X	a	b	Lösungs- mittel
4a	CH ₃	S	6.86	2.28	CCl ₄
4b	n-C ₃ H ₇	S	6.78	2.5	—
4c	(C ₂ H ₅) ₂ CH—	S	6.98	2.38	CCl ₄
4d		S	6.95	2.18	CCl ₄
4e	C ₆ H ₅	S	7.08	2.35	CCl ₄
2a	CH ₃	O	6.12	2.15	CCl ₄
2c	(C ₂ H ₅) ₂ CH—	O	5.98	1.9	—
2d		O	6.33	2.3	CCl ₄
2e	C ₆ H ₅	O	6.33	2.25	CCl ₄
11	CH ₃	Se	7.16	2.42	CCl ₄

*) NMR-Spektrometer A 60 der Varian Associates, Palo Alto, Calif., USA. TMS äußerer Standard.

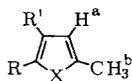
In den Massenspektren der Selenophene lassen sich selenhaltige Fragmente sicher erkennen (Abbild. 2); es erscheint stets eine Schar von Fragment-Ionen, deren prozentuale Zusammensetzung der des Selenisotopen-Gemisches entspricht

17) R. E. Lyons und W. E. Bradt, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 824 (1927).

($^{74}\text{Se} : ^{76}\text{Se} : ^{77}\text{Se} : ^{78}\text{Se} : ^{80}\text{Se} : ^{82}\text{Se} = 1 : 9 : 8 : 24 : 50 : 9$). **11** zerfällt offenbar nach folgendem Schema (die Massenzahlen beziehen sich auf das häufigste Selenisotop ^{80}Se):



Tab. 2. NMR-Signale*) der aus 5-Oxo-alkin(1)-Derivaten dargestellten heterocyclischen Verbindungen ($\delta\text{TMS} = 0$ ppm)

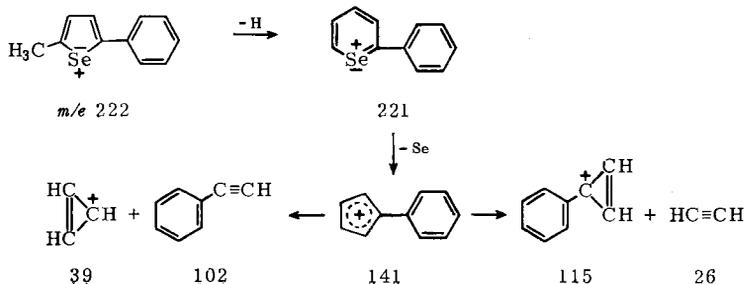


Verb.	R	R'	X	R	R'	a	b	Lösungsmittel
4g	CH ₃	H	S	1.88 s	6.08 s	6.08 s	1.88 s	—
4h	C ₆ H ₅	H	S	7.3 m	6.9 d	6.55 m	2.42 s	CCl ₄
4k	CH ₃	C ₆ H ₅	S	2.25 s	7.17 s	6.5 s	2.25 s	CCl ₄
2k	CH ₃	C ₆ H ₅	O	2.1 s	7.17 s	5.89 s	2.1 s	**)
4i		H	S	6.95 m	6.85 d	6.5 m	2.4 s	CCl ₄
	—[CH ₂] ₄ —		O	1.78 m 2.4 m		5.67 s	2.2 s	CCl ₄
6	—[CH ₂] ₄ —		S	1.75 m 2.50 m		6.25 s	2.3 s	—
10	—[CH ₂] ₃ —		S	1.1 m 1.55 m 2.4 m		6.25 s	2.18 s	—
	C ₆ H ₅	H	Se	7.28 m	7.16 m	6.85 m	2.52 s	CCl ₄

*) s = Singulett; d = Dublett; m = Multipllett.

) Im Gemisch mit 2,5-Dimethyl-3-phenyl-thiophen (4k**) in CCl₄ gemessen.

Aus dem Massenspektrum des 5-Methyl-2-phenyl-selenophens (Abbild. 3) geht hervor, daß Selen nur in den Molekül- und in den $M-1$ -Peaks vorhanden ist. Alle anderen Fragmente enthalten mit Sicherheit kein Selen. Es ist anzunehmen, daß es unter Beteiligung der Methylgruppe zur Ausbildung eines Sechsrings kommt (m/e 221); aus dieser Zwischenstufe tritt Selen aus unter Bildung des Phenyl-cyclopentadienyl-Kations. Das letztere Bruchstück kann entweder unter Austritt des stabilen Acetylens zerfallen, wobei die positive Ladung auf dem Spaltprodukt m/e 115 zurückbleibt, oder die Spaltung führt zum Phenylacetylen und Cyclopropenyl-Kation.



Beschreibung der Versuche

Die α -Propinyl- β -dicarbonyl-Verbindungen wurden nach einer früher¹⁾ beschriebenen Vorschrift gewonnen und die Dreifachbindung bei Raumtemperatur in methanolischer Lösung in Gegenwart von Pd/CaCO₃-Katalysator hydriert.

α -[Propin-(2)-yl]-acetessigester (**1a**): 130 g (1 Mol) Acetessigester und 130 g (1.1 Mol) Propin-(2)-yl-bromid gaben nach l.c.¹⁾

1. 87 g (52%) **1a**, Sdp.₁₄ 111–114° (Lit.¹⁸); Sdp.₂₀ 115–120°, n_D^{20} 1.4445 (Lit.¹⁸); n_D^{20} 1.4515).

2. 13 g (6.3%) α,α -Di-[propin-(2)-yl]-acetessigester, Sdp.₁₄ 132–134° (Lit.¹⁸); Sdp.₁₈ 131–135°, n_D^{21} 1.4460 (Lit.¹⁸); n_D^{20} 1.4625).

Propin-(2)-yl-butyryl-essigsäure-äthylester (**1b**): 63.5 g (0.4 Mol) Butyrylessigsäure-äthylester und 52 g (0.44 Mol) Propin-(2)-yl-bromid gaben nach l.c.¹⁾

1. 36.3 g (49%) **1b**, Sdp.₁₄ 125–127°; n_D^{27} 1.4442 (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

C₁₁H₁₆O₃ (196.2) Ber. C 67.32 H 8.22 Gef. C 67.31 H 8.26

2. Di-[propin-(2)-yl]-butyryl-essigsäure-äthylester, Sdp.₂ 92–98°; n_D^{21} 1.4618 (verunreinigt mit **1b**).

Propin-(2)-yl-benzoyl-essigsäure-äthylester (**1c**): 100 g (0.521 Mol) Benzoylessigsäure-äthylester gaben nach l.c.¹⁾ mit 80 ccm Dimethylformamid und 68 g (0.572 Mol) Propin-(2)-yl-bromid 84 g (70%) **1c**. Sdp._{0.25} 115–118° (Lit.¹⁹); Sdp._{0.9} 130°, Lit.¹⁾; Sdp.₃ 134–137°, $n_D^{18.5}$ 1.5288 (Lit.¹⁹); n_D^{21} 1.5252, Lit.¹⁾; n_D^{21} 1.5242).

Propin-(2)-yl-thenoyl-(2)-essigsäure-äthylester (**1d**): Aus 31.6 g (0.2 Mol) Thenoyl-(2)-essigsäure-äthylester erhielten wir nach l.c.¹⁾ mit 50 ccm Dimethylformamid und 26.2 g (0.22 Mol) Propin-(2)-yl-bromid 38 g (77%) **1d**. Sdp._{0.5} 140–141° (Lit.¹⁹); Sdp.₁ 147°, $n_D^{21.5}$ 1.5424 (Lit.¹⁹); n_D^{20} 1.5437).

3-Oxo-4-äthyl-2-[propin-(2)-yl]-capronsäure-äthylester (**1e**): 25.0 g (0.134 Mol) 3-Oxo-4-äthyl-capronsäure-äthylester und 17.85 g (0.15 Mol) Propin-(2)-yl-bromid gaben nach l.c.¹⁾

1. 20.75 g (69%) **1e**, Sdp._{0.7} 100–104°; $n_D^{24.8}$ 1.423 (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

C₁₃H₂₀O₃ (224.3) Ber. C 69.61 H 8.99 Gef. C 70.04 H 9.01

2. 1.3 g (3.7%) 3-Oxo-4-äthyl-2.2-di-[propin-(2)-yl]-capronsäure-äthylester, Sdp._{0.7} 108 bis 113°; Schmp. 45–46° (aus Petroläther 30–40°).

C₁₆H₂₂O₃ (262.3) Ber. C 73.25 H 8.45 Gef. C 73.73 H 8.67

Propin-(2)-yl-furoyl-(2)-essigsäure-äthylester: Man erhielt aus 45 ccm Dimethylformamid, 17.8 g (0.0975 Mol) Furoyl-(2)-essigsäure-äthylester und 12.7 g (0.107 Mol) Propin-(2)-yl-bromid nach l.c.¹⁾ 15 g (69%) des Esters; Sdp._{0.8} 119–121°, n_D^{24} 1.5095.

C₁₂H₂₂O₄ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.50 H 5.51

3-Oxo-2-[1-phenyl-propin-(2)-yl]-buttersäure-äthylester (**1f**): 51.4 g (0.338 Mol) Natriumacetessigsäure in 85 ccm Dimethylformamid gaben nach l.c.¹⁾ mit 52 g (0.266 Mol) 3-Brom-3-phenyl-propin-(1) nach halbstdg. Erhitzen auf dem Wasserbad, Behandeln mit Eis/H₂SO₄ und weiterer Aufarbeitung 46 g eines Gemisches aus **1f** und 2.5-Dimethyl-4-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (**2f**). Siedebereich des Gemisches: Sdp._{1.5} 123–136°. Ermittlung der Zusammensetzung aus der H₂-Aufnahme: 30% **1f**, 70% **2f**.

¹⁸) J. Colonge und R. Gelin, Bull. Soc. chim. France (5) **21**, 208 (1954).

¹⁹) A. Ebnöther, E. Jucker und A. Lindenmann, Helv. chim. Acta **42**, 1201 (1959).

3-[Propin-(2)-yl]-acetylaceton (**1l**): 100 g (1 Mol) Acetylaceton und 130 g (1.1 Mol) Propin-(2)-yl-bromid lieferten nach l. c.¹⁾

1. 63.3 g (46%) **1l**, Sdp.₁₈ 99–107° (Lit.¹⁾: Sdp.₁₁ 78–80°, n_D^{20} 1.4727 (Lit.¹⁾: n_D^{22} 1.4734.

2. 9 g (5%) 3,3-Di-[propin-(2)-yl]-acetylaceton, Sdp.₁₆ 109–112° (Lit.¹⁾: Sdp.₁₀ 118–120°, Schmp. 74° (aus Äthanol/Wasser) (Lit.¹⁾: 74°.

1-[Propin-(2)-yl]-1-benzoyl-aceton (**1m**): 44 g (0.239 Mol) Benzoylaceton, Natriumsalz, gelöst in 750 ccm Dimethylformamid, gaben mit 31.2 g (0.262 Mol) Propin-(2)-yl-bromid 15.4 g (31%) **1m**. Sdp._{0.35} 133–140° (Lit.¹⁾: Sdp._{0.5} 108–112°, n_D^{18} 1.5538 (Lit.¹⁾: n_D^{21} 1.5575). (In **1m** ließ sich gaschromatographisch ein Nebenprodukt (10%) nachweisen.)

Propin-(2)-yl-dibenzoyl-methan (**1n**): 9.5 g (38 mMol) Dibenzoylmethan, Natriumsalz, gelöst in 200 ccm Dimethylformamid, wurden mit 4.8 g (40.4 mMol) Propin-(2)-yl-bromid 20 Min. bei Raumtemp. und 30 Min. auf siedendem Wasserbad gerührt. Dimethylformamid wurde abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und ausgefallenes Natriumbromid abfiltriert. Aus Äther 5.3 g (52%) **1n**, Schmp. 98–99°.

C₁₈H₁₄O₂ (262.3) Ber. C 82.42 H 5.38 Gef. C 82.58 H 5.40

β-Pyrrolidino-crotonsäure-äthylester: 26.0 g (0.2 Mol) Acetessigester und 15.7 g (0.22 Mol) Pyrrolidin in 120 ccm Benzol wurden 3 Stdn. am Wasserabscheider gekocht. Ausb. 33.5 g (91%), Sdp._{0.8} 116–117°; Schmp. 25–27°; gelbe Kristalle, die in feuchter Luft zerfließen.

C₁₀H₁₇NO (183.2) Ber. C 65.54 H 9.35 N 7.64 Gef. C 65.29 H 9.30 N 7.78

5-Oxo-alkine

Hexin-(1)-on-(5) (**1g**): 100.4 g (0.6 Mol) **1a** wurden mit 36 g (0.9 Mol) NaOH in 700 ccm Wasser 4 Stdn. bei Raumtemp. und anschließend 6 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Nach dem Ausäthern und Trocknen über CaCl₂ ergab die Destillation 34.2 g (60%) **1g**, Sdp.₃₃ 65–66° (Lit.¹⁸⁾: Sdp. 142°, n_D^{25} 1.4348 (Lit.¹⁸⁾: n_D^{30} 1.4366).

5-Phenyl-pentin-(1)-on-(5) (**1h**): 1.0 g (3.8 mMol) **1n** wurde nach 24stdg. Stehenlassen mit 4 ccm 10proz. methanol. Kalilauge auf Eis gegossen. Ausb. 0.6 g (99%), Schmp. 67° (Lit.²): 65°).

5-[Thienyl-(2)]-pentin-(1)-on-(5) (**1i**): 5.0 g (0.023 Mol) **1d** wurden nach 24stdg. Stehenlassen in 23 ccm 10proz. Kalilauge auf Eis gegossen. Ausb. 1.4 g (37%), Schmp. 36–36.5° (aus Methanol) (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

C₉H₈OS (164.1) Ber. C 65.85 H 4.91 S 19.48 Gef. C 65.97 H 4.98 S 19.43

Octin-(1)-on-(5): 15.4 g (78.5 mMol) **1b** wurden mit 80 ccm 10proz. methanol. Kalilauge bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 24 Stdn. wurde in 700 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Ausb. 5.6 g (57%). Sdp.₁₅ 72–74°; n_D^{25} 1.4388 (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 76.07 H 9.57

6-Äthyl-octin-(1)-on-(5): 6.5 g (31 mMol) **1e** wurden nach dreitägigem Stehenlassen in überschüss. methanol. Kalilauge auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die Destillation ergab 0.7 g (16%) 6-Äthyl-octin-(1)-on-(5). Sdp.₁ 66–69°. 2.0 g (33%) **1e** wurden zurückgewonnen.

C₁₀H₁₆O (152.2) Ber. C 78.89 H 10.59 Gef. C 78.15 H 11.10

Versuch zur Darstellung des 3-Phenyl-hexin-(1)-on-(5): 10 g des Gemisches aus **1f** und **2f** wurden nach 24stdg. Stehenlassen in 40 ccm 10proz. methanol. Kalilauge 20 Min. zum Sieden erhitzt und dann auf Eis gegossen. Ausb. 5.7 g 2,5-Dimethyl-4-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-methylester (**2f**, CO₂CH₃ statt CO₂C₂H₅), Schmp. 59–60° (aus Äthanol/Wasser).

C₁₄H₁₄O₃ (230.2) Ber. C 73.02 H 6.13 Gef. C 71.71 H 5.91

2-[Propin-(2)-yl]-cyclohexanon (5): 70.5 g (0.466 Mol) 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1) („cyclohexanone pyrrolidine enamine“²⁰⁾) in 550 ccm Acetonitril wurden mit 65 g (0.547 Mol) Propin-(2)-yl-bromid 13 Stdn. unter Stickstoff auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des größten Teils des Lösungsmittels wurden 27.9 g (16.6% des Ansatzes) für die Umsetzung zum Thiophen entnommen. Der Rest wurde mit 500 ccm Wasser 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann ausgeäthert. Destillation ergab:

Fraktion 1: 24 g (46%) 5, Sdp.₂₀ 104–106° (Lit.²¹⁾; Sdp.₁₂ 93–95°, n_D^{21} 1.4811 (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.82 H 9.30 Gef. C 79.37 H 8.88

Fraktion 2: 7.7 g (9.5%) 2.6-Di-[propin-(2)-yl]-cyclohexanon, Sdp.₂ 96–116°; Schmp. 63–64° (aus Petroläther 50–70°) (H₂-Aufnahme 4 Mol-Äquivv.).

C₁₂H₁₄O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.61 H 8.30

2-[Propin-(2)-yl]-cyclopentanon: 56.8 g (0.414 Mol) 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1) („cyclopentanone pyrrolidine enamine“²⁰⁾) in 80 g Acetonitril und 59 g (0.5 Mol) Propin-(2)-yl-bromid wurden 15 Stdn. unter Stickstoff gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde mit 400 ccm Wasser 1/2 Stde. auf siedendem Wasserbad erhitzt. Nach Ausschütteln mit Äther, Trocknen über CaCl₂ wurde fraktioniert destilliert.

Fraktion 1: 9.6 g (19%) 2-[Propin-(2)-yl]-cyclopentanon, Sdp.₄ 58–65° (Lit.²¹⁾; Sdp.₁₂ 76–77°. n_D^{17} 1.4762 (H₂-Aufnahme 2 Moläquivv.).

Fraktion 2: Sdp.₃ 81–112°. Präparative Gaschromatographie bei 220° Ofentemperatur ergab 6 g (9%) 2.5-Di-[propin-(2)-yl]-cyclopentanon, $n_D^{33.8}$ 1.4908 (H₂-Aufnahme 4 Moläquivv.).

C₁₁H₁₂O (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 80.55 H 7.49

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung der Propinylcarbonyl-Verbindungen zu Thiophenen

In 100 ccm einer 1 m Lösung der α -Propinylcarbonyl-Verbindung wurden bei –20° etwa 0.3 Mol H₂S und zwischen –20 und –10° 1 Mol HCl eingeleitet. Nach mehrstdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert; anfallende Gemische wurden gaschromatographisch aufgetrennt (Gerät Autoprep A 700*), Säule 30% SE 30, Chromosorb W 60/80 mesh, 3/8" X 20', 200 ccm Helium/Min.).

2.5-Dimethyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (4a)

a) Aus 20.1 g (0.119 Mol) 1a, 17 g (0.5 Mol) H₂S und 38 g HCl Ausb. 15.2 g (69%), Sdp.₈ 106–109° (Lit.⁷⁾; Sdp.₅ 98–99°, $n_D^{20.5}$ 1.5142 (Lit.⁷⁾; n_D^{20} 1.5161.

b) 28.5 g (0.155 Mol) β -Pyrrolidino-crotonsäure-äthylester und 19 g (0.16 Mol) Propin-(2)-yl-bromid ließ man 4 Tage stehen, nahm dann in 200 ccm Acetonitril auf, ließ nochmals eine Woche stehen und erhitzte 2 Stdn. unter Rückfluß. Nachdem der größte Teil des Acetonitrils abdestilliert worden war, wurden 65.2 g = 70.5% des Ansatzes mit 300 ccm Wasser durch halbstdg. Kochen unter Rückfluß hydrolysiert. Ausäthern und Destillation ergaben 13.9 g (76%) 1a, Sdp.₁₂ 108–109°; n_D^{22} 1.4452.

27.4 g = 29.4% des oben beschriebenen Ansatzes, entsprechend 0.0458 Mol des Acetessigesters, und 3.5 g (0.103 Mol) H₂S in 37 g Äthanol wurden 17 Stdn. bei 105° im Bombenrohr erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Äther wurde mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und destilliert. Ausb. 4.9 g 4a (76%, bez. auf das Ketimoniumsalz), Sdp.₁₃ 119–121°; n_D^{24} 1.5150.

*) Wilkens Instrument and Research, Inc., Walnut Creek, Calif., USA.

²⁰⁾ G. Stork, A. Brizzolaro, H. Landesmann, J. Szmuszkovicz und R. Terrel, J. Amer. chem. Soc. **85**, 207 (1963), und zwar S. 216.

²¹⁾ G. Opitz, Liebigs Ann. Chem. **650**, 130 (1961).

2.5-Dimethyl-thiophen-carbonsäure-(3)

a) 2.5 g (18.3 mMol) **4a** gaben nach Verseifen mit überschüss. wäbr.-äthanol. *Kalilauge* 1.8 g (85%) *Carbonsäure*, Schmp. 115–119° (Lit.⁷⁾: 115–116°).

b) Über folgende Stufen wurde diese Säure ebenfalls dargestellt:

2.5-Dimethyl-thiophen (**4g**)¹⁰⁾: 30 g (0.067 Mol) P_4S_{10} und 34.7 g (0.3 Mol) *Acetylaceton* wurden sich selbst überlassen. Nach Abklingen der Reaktion wurde 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, destilliert, das Destillat mit Natronlauge sowie Wasser gewaschen und nochmals destilliert. Ausb. 18.9 g (55%), Sdp.₇₆₀ 134.5–136°.

2.5-Dimethyl-3-acetyl-thiophen (**4l**): Zu einer Suspension von 5.8 g (43 mMol) $AlCl_3$ in 14 g CS_2 wurde eine Lösung von 5.0 g (44.5 mMol) **4g** und 3.5 g (44.5 mMol) *Acetylchlorid* in 12 g CS_2 getropft. Nach 20 Min. wurde zum Sieden erhitzt, nach Abklingen der HCl-Entwicklung mit Eis/ H_2SO_4 zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Nach Ausäthern des Destillats, Trocknen des Auszugs über Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Sdp.₂₈ 124°, Ausb. 2.5 g (41%).

2.5-Dimethyl-thiophen-carbonsäure-(3): Eine Mischung von 1.0 g (7.2 mMol) 2.5-Dimethyl-3-acetyl-thiophen und 4 ccm 50proz. *Natronlauge* wurde mit einem Überschuß konz. *Jod/KJ*-Lösung $\frac{1}{2}$ Sde. unter Schütteln auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das gebildete Jodoform mit Äther und nach Ansäuern das überschüss. Jod mit Hydrogensulfidlösung entfernt. Nach Extrahieren mit Äther aus Wasser/Äthanol Schmp. 116°. Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Säure ohne Depression.

5-Methyl-2-propyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (**4b**): 18.7 g (95.3 mMol) **1b**, 15.1 g (440 mMol) H_2S und 70 g *HCl* gaben nach 3 tägigem Stehenlassen 16.1 g (79.7%) **4b**, Sdp.₁₄ 135–142°; n_D^{20} 1.5072.

$C_{11}H_{16}O_2S$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 S 16.07 Gef. C 62.46 H 7.95 S 14.97

17.7 g (83.5 mMol) **4b** wurden in überschüss. methanol. *Kalilauge* verseift. Ausb. 13.2 g (86%) 5-Methyl-2-propyl-thiophen-carbonsäure-(3), Schmp. 95–96° (aus Äthanol).

$C_9H_{12}O_2S$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.89 H 6.61

5-Methyl-2-phenyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (**4c**): Aus 20.2 g (87.8 mMol) **1c**, 10.2 g (300 mMol) H_2S und etwa 45 g *HCl* Ausb. 14.1 g (65%), Sdp.₂ 129–130°; Schmp. 36–41°; n_D^{20} 1.5833.

6.0 g (24.4 mMol) **4c** lieferten nach Verseifen mit überschüss. wäbr.-äthanol. *Natronlauge* 4.7 g (86%) 5-Methyl-2-phenyl-thiophen-carbonsäure-(3), Schmp. 155–156° (aus Toluol), 163–165° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{12}H_{10}O_2S$ (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 S 14.66 Gef. C 66.78 H 4.61 S 14.88

5-Methyl-2-[thienyl-(2)]-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (**4d**): In der Kälte wurden 9.5 g (280 mMol) H_2S und 35 g *HCl* in eine Lösung von 13.2 g (55.8 mMol) **1d** in 80 g Äthanol geleitet. Nach 3 Tagen wurde der Alkohol abgezogen und das Produkt destilliert: 10 g Destillat, Sdp.₂ 147–150°. Die gaschromatographische Auftrennung bei 300–310° Ofentemperatur lieferte:

Fraktion 1: 9.2 g (70%) 5-Methyl-2-[thienyl-(2)]-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (**2d**); farblose Kristalle, die an der Luft schnell gelb und dann grün wurden, Schmp. 21–22.5°.

$C_{12}H_{12}O_3S$ (236.2) Ber. C 61.01 H 5.12 S 13.35 Gef. C 60.64 H 5.05 S 15.27

Ein Teil von **2d** wurde mit methanol. *KOH* verseift: 5-Methyl-2-[thienyl-(2)]-furan-carbonsäure-(3), gelbgrüne Kristalle, Schmp. 170–174° (aus CCl_4).

$C_{10}H_8O_3S$ (208.2) Ber. C 57.69 H 3.87 S 15.27 Gef. C 57.59 H 3.78 S 15.27

Fraktion 2: 0.28 g (2%) **4d**, gelbe Flüssigkeit, die sich an der Luft schnell grün färbt.

$C_{12}H_{12}O_2S_2$ (252.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 56.97 H 4.98

Bei der Verseifung des Esters entstand *5-Methyl-2-[thienyl-(2)]-thiophen-carbonsäure-(3)*, hellgrüne Kristalle, Schmp. 157–158°.

$C_{10}H_8O_2S_2$ (224.2) Ber. C 53.58 H 3.60 S 28.55 Gef. C 53.40 H 3.50 S 27.78

5-Methyl-2-[1-äthyl-propyl]-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (4e): 8.5 g (38 mMol) **1e**, 80 g H_2S und 80 g HCl gaben 8.4 g eines gelblichen Destillates, Sdp.₁ 84–105°. Bei der gaschromatographischen Auftrennung, Ofentemperatur 265°, fielen 2 Fraktionen an:

Fraktion 1: *5-Methyl-2-[1-äthyl-propyl]-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (2e)*, 1.335 g (92%). Bei der Verseifung wurde *5-Methyl-2-[1-äthyl-propyl]-furan-carbonsäure-(3)* erhalten. Schmp. 109–111° (aus Petroläther).

$C_{11}H_{16}O_3$ (196.2) Ber. C 67.32 H 3.22 Gef. C 67.72 H 8.49

Fraktion 2: 0.087 g **4e** (5.8%). Die Verseifung durch 2stdg. Erhitzen in wäbr. KOH -Lösung lieferte *5-Methyl-2-[1-äthyl-propyl]-thiophen-carbonsäure-(3)*. Schmp. 88–89° (aus Wasser).

$C_{11}H_{16}O_2S$ (212.2) Ber. C 62.25 H 7.60 S 15.08 Gef. C 61.46 H 7.86 S 14.9

2.5-Dimethyl-4-phenyl-thiophen-carbonsäure-(3)-äthylester (4f): 20 g des Gemisches aus **1f** und **2f** (im Verhältnis 3 : 7), 7.9 g (0.23 Mol) H_2S und 60 g HCl ergaben 16 g eines gelblichen Destillates, Sdp._{0.8} 135–143°. Die gaschromatographische Auftrennung bei 260° Ofentemperatur lieferte:

Fraktion 1: *2.5-Dimethyl-4-phenyl-furan-carbonsäure-(3)-äthylester (2f)*. n_D^{23} 1.5375 (Lit.⁹): n_D^{20} 1.5390. Die Verseifung des Esters führte zu *2.5-Dimethyl-4-phenyl-furan-carbonsäure-(3)*, Schmp. 182–186° (aus Äthanol) (Lit.⁹): 182°; Sublimationsbeginn etwa bei 110°.

Fraktion 2: **4f**, Schmp. 36–42°. Die Ausb. wurde aus den gaschromatographischen Daten auf 1.6 g (23%) geschätzt.

$C_{15}H_{16}O_2S$ (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 S 12.29 Gef. C 69.05 H 6.21 S 12.14

Bei der Verseifung wurde *2.5-Dimethyl-4-phenyl-thiophen-carbonsäure-(3)* erhalten, Schmp. 128° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{13}H_{12}O_2S$ (232.2) Ber. C 67.26 H 5.21 S 13.78 Gef. C 67.57 H 5.37 S 13.83

2.5-Dimethyl-thiophen (4g): Ein Ansatz aus 19.8 g (0.23 Mol) **1g** in 77 g Äthanol, 15 g (0.44 Mol) H_2S und 50 g HCl wurde nach 24 Stdn. destilliert. Das Destillat wurde mit 1 l Wasser verdünnt und mit Petroläther (40–60°) ausgeschüttelt. Destillation ergab 2.5 g (11%) **4g**; Sdp.₁₅ 33–34° (Lit.²²): Sdp. 135.5–136°; n_D^{21} 1.5122 (Lit.²²): n_D^{19} 1.51418).

5-Methyl-2-phenyl-thiophen (4h): Aus einem Ansatz von 4.9 g (0.031 Mol) **1h** in 72 g Äthanol, 7 g (0.2 Mol) H_2S und 51 g HCl kristallisierten nach mehrstdg. Stehenlassen bei –30° 3.8 g (71%) **4h**. Schmp. 49° (aus Äthanol) (Lit.¹¹): 49–51°.

5-Methyl-2-[thienyl-(2)]-thiophen (4i): 1.0 g (6.1 mMol) **1i** in 46 g Äthanol, 21 g (0.61 Mol) H_2S und 50 g HCl lieferten 0.6 g (55%) **4i**, n_D^{22} 1.5525.

2.5-Dimethyl-3-phenyl-thiophen (4k): 4.9 g (0.0284 Mol) **1k**²⁾ in 78 g Äthanol, 5.7 g (0.167 Mol) H_2S und 63 g HCl gaben nach 24 Stdn. 2.7 g (50%) **4k**, Sdp._{1.5} 105–109°; n_D^{20} 1.6044. Gelbes Öl, das an der Luft grün wird.

$C_{12}H_{12}S$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 S 17.00 Gef. C 76.67 H 6.45 S 16.84

Im Vorlauf, Sdp._{1.5} 100–105°, war *2.5-Dimethyl-3-phenyl-furan (2k)* enthalten.

²²) Ng. Ph. Buu-Hoi und Nguyen-Houn, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **67**, 309 (1948).

2.5-Dimethyl-3-acetyl-thiophen (41): Ein Ansatz von 20 g (0.144 Mol) **11** in 122 g Äthanol, 5.2 g (0.153 Mol) H_2S und 17 g HCl wurde nach 12stdg. Stehenlassen mit 1.5 l Wasser versetzt, mit $NaHCO_3$ neutralisiert und mit 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde eingeeengt und destilliert: 11 g, Sdp.₁₅ 95–105°; n_D^{21} 1.4728. Gaschromatographischer Vergleich mit **41** nach S. 1549 (Säule 10% SE 30, 1/4" X 6', Ofentemperatur 158°, 60 ccm Helium/Min.). Quantitat. Auswertung: 35% **41** im Destillat (17%).

2.5-Dimethyl-3-benzoyl-thiophen (4m): 5.0 g (25 mMol) **1m** in 70 ccm Äthanol, 0.85 g (25 mMol) H_2S und 40 g HCl lieferten 1.4 g eines übelriechenden Öls, Sdp._{0.45} 117–118°; n_D^{18} 1.5913. 0.6 g wurden an Al_2O_3 (nach Brockmann) mit Petroläther/Äther (95 : 5) chromatographiert. Ausb. 150 mg (6.5%) **4m**.

$C_{13}H_{12}OS$ (216.3) Ber. C 72.21 H 5.59 S 14.94 Gef. C 72.48 H 5.69 S 14.69

2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-thionaphthen (6)

a) 6.0 g (0.044 Mol) **5** in 54 g Äthanol, 13.2 g (0.33 Mol) H_2S und 64 g HCl gaben wie oben nach 60 Stdn. 4.6 g (69%) **6**, Sdp.₁₉ 110–111° (Lit.²³⁾: Sdp.₁₃ 104–105°; n_D^{23} 1.5438 (Lit.²³): n_D^{18} 1.5452).

b) Zu 4 g (18 mMol) P_4S_{10} wurden 5.3 g (38.9 mMol) **5** getropft und leicht erwärmt. Bei 80° stürmische Reaktion. Nach Extraktion mit Äther und anschließender Destillation Sdp.₁₃ 47–63°. Präparative Gaschromatographie bei 240° Ofentemperatur ergab 3 Fraktionen:

Fraktion 1: 0.537 g (10.2%) 2-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-benzofuran

Fraktion 2: 0.165 g (3.1%) **5**

Fraktion 3: 0.271 g (4.5%) **6**

c) 27.9 g des Ansatzes zur Herstellung von **5** (entsprechend 0.082 Mol 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)) in 50 g Äthanol wurden mit 9.6 g H_2S (0.28 Mol) 40 Stdn. auf 120° im Bombenrohr erhitzt. Man destillierte mit Wasserdampf, extrahierte das Destillat mit Äther, trocknete die äther. Lösung über $CaCl_2$ und engte ein. Die Destillation lieferte 3.1 g (24%, bez. auf das Enamin) **6**, Sdp.₁ 64–65.4°; n_D^{20} 1.5458.

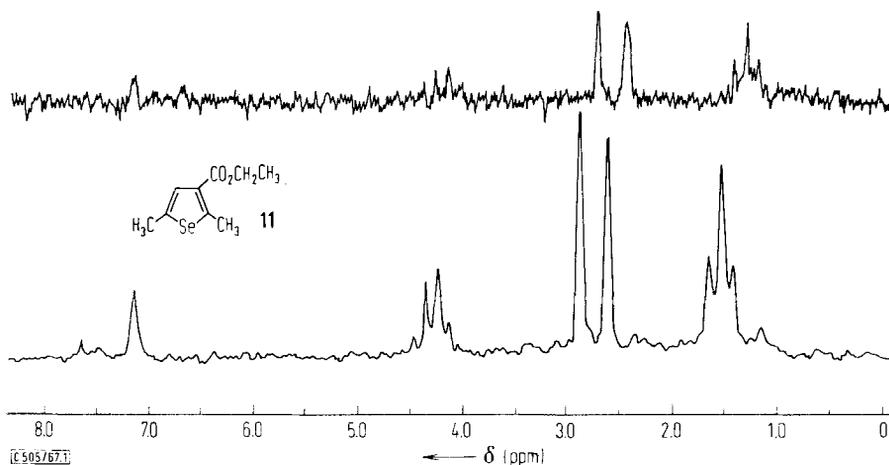
3-Methyl-2-thia-bicyclo[3.3.0]octadien-(3.5(1)) (10): 25 g (0.182 Mol) 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1) („cyclopentanone pyrrolidine enamine“²⁰) in 75 ccm Acetonitril und 26.2 g (0.22 Mol) Propin-(2)-yl-bromid wurden 18 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. In der Kälte wurden 17 g (0.5 Mol) H_2S in 33 g Äthanol zugegeben. Dann erhitzte man in Druckampullen 48 Stdn. auf 120°. Aufarbeitung wie bei **6**, a) und gaschromatographische Reinigung des Destillats bei ballistisch programmierter Ofentemperatur von 170–310° lieferten 2.29 g (9.1%) **10**.

2.5-Dimethyl-selenophen-carbonsäure-(3)-äthylester (11): Zu einer Lösung von 6.26 g (73 mMol) H_2Se in 38 g Äthanol wurden 6.1 g (36.3 mMol) **1a** gegeben und dann in der Kälte 40 g HCl eingeleitet. Nach 20stdg. Stehenlassen im Dunkeln wurde der Alkohol abgezogen. Destillation ergab 2.5 g eines übelriechenden Öls, Sdp.₁₅ 97–113°; präparative Gaschromatographie bei 268° Ofentemperatur ergab neben 6 weiteren Fraktionen 0.2 g (2.4%) **11**, R_1 : 10.8 Min. NMR- und Massenspektrum s. Abbild. 1 und 2.

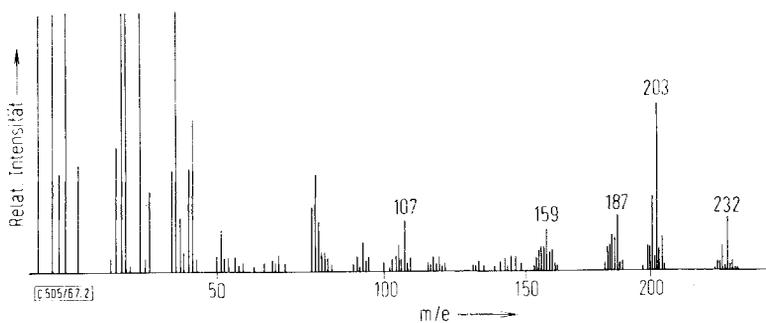
5-Methyl-2-phenyl-selenophen: 2.2 g (13.9 mMol) **1h** in 38 g Äthanol, 3.54 g (43.7 mMol) H_2Se und 40 g HCl wurden nach 24stdg. Stehenlassen im Dunkeln nach Entfernung des Alkohols mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit CCl_4 ausgeschüttelt, der Auszug über $CaCl_2$ getrocknet und eingeeengt. Präparative Gaschromatographie bei 235°

²³) Ng. Ph. Buu-Hoi und M. Khenissi, Bull. Soc. chim. France **3**, 359 (1958).

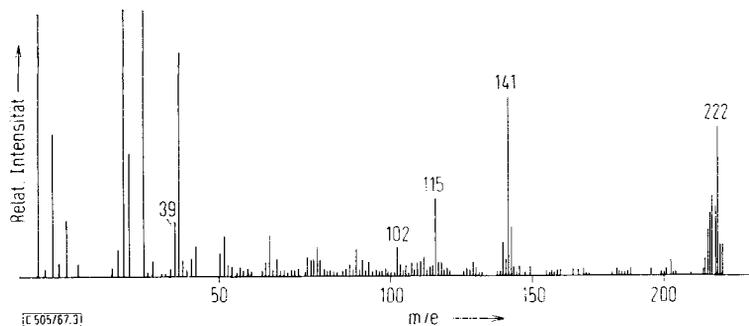
Ofentemperatur ergab 2 Stoffe, von denen sich der zweite als 5-Methyl-2-phenyl-selenophen erwies. R_t 21.5 Min. (geschätzte Ausb. 3–4%). Stoff 1, der am Licht rotes Selen ausschied, wurde nicht weiter aufgeklärt.



Abbild. 1. NMR-Spektrum des 2,5-Dimethyl-selenophen-carbonsäure-(3)-äthylesters (II) (aufgenommen in CCl_4 . Die untere Kurve wurde nach 25maligem Speichern mit dem Time averaging Computer C 1024 erhalten. Die obere Kurve gibt die Lage der Signale wieder, bezogen auf TMS = 0 ppm)



Abbild. 2. Massenspektrum des 2,5-Dimethyl-selenophen-carbonsäure-(3)-äthylesters (II)



Abbild. 3. Massenspektrum des 2-Methyl-5-phenyl-selenophens

[505/67]