

Diin-Reaktion, XXXIV<sup>1)</sup>

## Mono- und bis-heterokondensierte Dibenzothiophenchinone: Benzo-, Furo-, Thiopheno-, Selenopheno-, Telluropheno-, Pyrrolo-dibenzothiophenchinone

Eugen Müller\*, Ernst Luppold und Werner Winter

Chemisches Institut der Universität Tübingen,  
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle 18

Eingegangen am 10. Juli 1974

---

1-Benzothiophen-2,3-dicarbaldehyd (1) gibt mit 2 mol Äthynylmagnesiumbromid ein Diol 2, dessen Oxidation zu *o*-Diketodiinen 3a, b führt. Mit Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid entstehen aus 3a, b die Rhodiumkomplexe 4a, b. Deren Umsetzung mit Acetylenen führt zu Mono-heterokondensierten Benzochinonen 5–8. Mit Chalkogenen, erstmalig auch mit Tellur, sowie Nitrosobenzol entstehen Bis-heterokondensierte Benzochinone 9–15.

Diyne Reaction, XXXIV<sup>1)</sup>

**Mono- and Bis-heterocondensed Benzoquinones: Benzo-, Furo-, Thiopheno-, Selenopheno-,  
Telluropheno-, Pyrrolo-dibenzothiophenequinones**

1-Benzothiophene-2,3-dicarbaldehyde (1) reacts with 2 moles of ethynylmagnesium bromide to give a diol 2, the oxidation of which leads to the *o*-diketodiyne 3a, b. With tris(triphenylphosphine)rhodium(I) chloride, 3a, b yield the rhodium complexes 4a and b. These react with acetylenes to form the mono-heterocondensed benzoquinones 5–8. 4a, b react with chalcogenides and for the first time with tellurium as well as with nitroso-benzene to give the bis-heterocondensed benzoquinones 9–15.

---

Vor kurzem wurde über die Möglichkeit berichtet, *o*-Diketodiin-Verbindungen zur Synthese von Mono- und bis-heterokondensierten Benzochinonen heranzuziehen.

Befinden sich Propinoyl-Gruppen in *o*-Stellung eines heterocyclischen Systems, so gelangt man über das Zwischenprodukt eines Rhodiumkomplexes zu Heterochinonen. Dies konnte am Beispiel des Furan-, Thiophen-, Pyrrol- und Triazol-Systems gezeigt werden<sup>2-5)</sup>. Dieses Syntheseprinzip läßt sich auch auf das 1-Benzothiophensystem übertragen.

1) XXXIII. Mitteil.: E. Müller und W. Dilger, Chem. Ber. 107, 3957 (1974).

2) E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem. 761, 14 (1972).

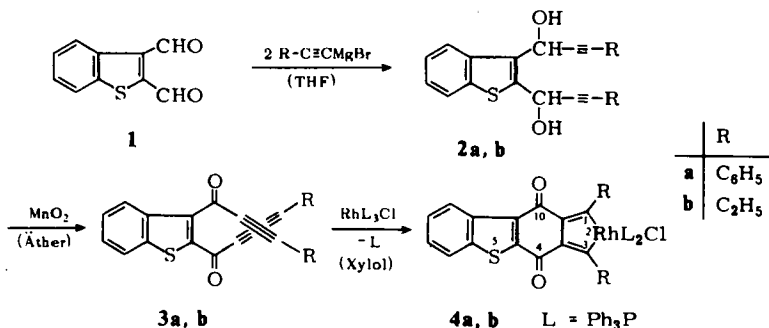
3) E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

4) E. Müller und W. Winter, Chem. Ber. 105, 2523 (1972).

5) E. Müller und W. Winter, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

## Diin-Komponenten 3a und b und deren Rhodiumkomplexe 4a und b

Die Reaktion von 1-Benzothiophen-2,3-dicarbaldehyd (**1**)<sup>6)</sup> mit Phenyläthynylmagnesiumbromid oder 1-Butin-1-ylmagnesiumbromid liefert die Diole **2a** bzw. **b**, die mit aktivem Mangandioxid glatt zum 2,3-Bis(phenylpropioloyl)-1-benzothiophen (**3a**) bzw. 2,3-Bis(2-pentinoyl)-1-benzothiophen (**3b**) oxidiert werden können<sup>7)</sup>.



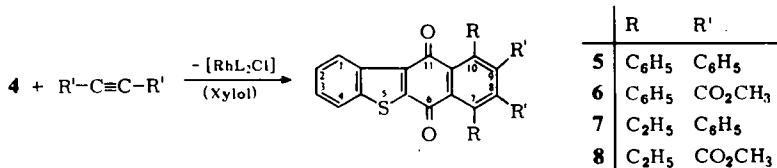
Die Struktur von **3** wird durch die Daten der Massenspektrometrie, der chemischen Analytik und durch IR- sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sichergestellt.

Die Rhodiumkomplexe **4a, b** von **3a, b** erhält man mit äquimolaren Mengen Tris(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid in siedendem Xylol (unter N<sub>2</sub>) in nahezu quantitativer Ausbeute. In Übereinstimmung mit bekannten Rhodiumkomplexen dieser Art<sup>8)</sup> tritt im IR-Spektrum eine intensive CO-Bande bei 1640 cm<sup>-1</sup> auf, die Acetylenstrettschwingung ist nicht mehr vorhanden.

## Reaktionen der Rhodiumkomplexe 4a und b

### A) Mit Acetylenen

Erhitzt man Xylol-Lösungen von **4a** bzw. **b** mit Acetylderivaten kurze Zeit zum Sieden (unter N<sub>2</sub>), so erhält man unter Verdrängung des Übergangsmetalls heterokondensierte Chinone:



Ihre Identifizierung erfolgte durch die Massen-, IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>, TMS) sowie durch chemische Elementaranalysen. Die hergestellten Chinone vom Typ eines substituierten „Benzo-thiophanthrachinons“<sup>9)</sup> sind unseres Wissens bisher noch nicht beschrieben.

<sup>6)</sup> F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **75**, 317 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 380 (1963).

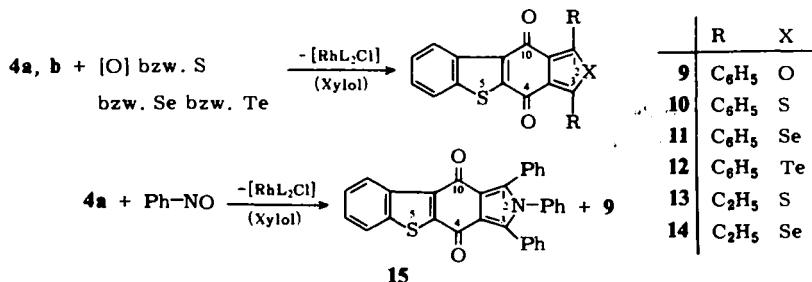
<sup>7)</sup> J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1094.

<sup>8)</sup> E. Müller, C. Beißner, H. Jäkle, E. Langer, H. Muhm, G. Odenigbo, M. Sauerbier, A. Segnitz, D. Streichfuß und R. Thomas, *Liebigs Ann. Chem.* **754**, 64 (1971).

<sup>9)</sup> F. Mayer, A. Mombour, W. Lassmann, W. Werner, P. Landmann und E. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **488**, 259 (1931).

## B) Mit Chalkogenen

Unter gleichen Bedingungen reagiert der Komplex **4a** auch mit Sauerstoff, Schwefel, rotem Selen und amorphem Tellur, **4b** wurde mit Schwefel bzw. Selen umgesetzt.



Man erhält so eine Reihe bisher unbekannter bis-heterokondensierter Benzochinone. Von besonderem Interesse ist, daß erstmalig metallisches Tellur unter Bildung des entsprechenden Isotellurophenderivates zur Reaktion gebracht werden konnte. Von **13** wurde ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (<sup>12</sup>CDCl<sub>3</sub>, TMS) aufgenommen. Es lassen sich folgende Signale zuordnen<sup>10</sup>: 14.9 ppm (2 C, CH<sub>3</sub>), 24.5 (2 C, CH<sub>2</sub>), 128.1, 127.4, 126.8 und 123.0 (4 arom. C), 219.5 und 214.3 (2 CO).

Die Reaktion von **4a** mit Nitrosobenzol führt zu einem Pyrrolderivat **15**<sup>11,12</sup>.

Die Tabelle enthält die physikalischen Daten der Chinone **5–15**.

IR- und NMR-Daten sowie Ausbeuten und Schmelzpunkte der Chinone **5–15**

Nr.	IR [cm <sup>-1</sup> ] νCO (KBr)	<sup>1</sup> H-NMR τ (CDCl <sub>3</sub> )	Ausb. [%]	Schmp.
<b>5</b>	1660	2.5–3.5 (m, arom. H)	27	292°C
<b>6</b>	1665, 1740	2.5–3.0 (m, 14 arom. H), 6.61 (s, 6H, CH <sub>3</sub> )	47	234°C
<b>7</b>	1650	2.3–3.2 (m, 14 arom. H), 6.8–7.15 (q, 4H, CH <sub>2</sub> ), 8.7–9.0 (t, 6H, CH <sub>3</sub> )	22	185–186°C
<b>8</b>	1650 1730	2.0–2.7 (m, 4 arom. H), 6.05 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 6.6–6.95 (q, 4H, CH <sub>2</sub> ), 8.5–8.8 (t, 6H, CH <sub>3</sub> )	28	153°C
<b>9</b>	1650	2.1–2.8 (m, arom. H)	10	243°C
<b>10</b>	1650	2.3–2.9 (m, arom. H)	62	248°C
<b>11</b>	1660	2.2–2.8 (m, arom. H)	75	227°C
<b>12</b>	1650	2.4–2.8 (m, arom. H)	38	248°C
<b>13</b>	1645	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]: 14.9 (2 CH <sub>3</sub> ); 24.5 (2 CH <sub>2</sub> ); 128.1; 127.4; 126.8; 123.0 (4 arom. C); 219.5; 214.3 (2 CO)	25	146°C
<b>14</b>	1645	2.0–2.8 (m, 4 arom. H), 6.3–6.8 (q, 4H, CH <sub>2</sub> ), 8.45–8.75 (t, 6H, CH <sub>3</sub> )	21	165°C
<b>15</b>	1650	2.6–2.9 (m, arom. H)	22	298°C

<sup>10</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Breitmaier für die Aufnahme des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums sowie für die Mithilfe bei der Diskussion desselben.

<sup>11</sup> E. Müller und W. Winter, Chem. Ber. **107**, 2127 (1974).

<sup>12</sup> Vgl. dazu E. H. Braye, C. Hoogzand, W. Hübel, U. Kruecke, R. Merenyi und E. Weiss, Advan. in the Chemistry of Coord. Comp., Proc. 6th Int. Conf. Coord. Chem., Detroit 1961, S. 190.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Stiftung Volkswagenwerk*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, dem *Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg* sowie der *Direktion der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die Unterstützung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Schmelzpunktsapparat oder Metallblock; Mol.-Massen: massenspektrometrisch, AEI MS 9; IR-Spektren (KBr): Perkin-Elmer, Modell 221. Zur Säulenchromatographie (3 × 50 cm) diente Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.-St. III, neutral) oder SiO<sub>2</sub> (Merck, 0.05–0.2 mm). Die Elementaranalysen wurden teilweise bei der Firma *I. Beetz*, Kronach, teilweise am hiesigen Institut durchgeführt.

**2,3-Bis(phenylpropionyl)-1-benzothiophen (3a):** 8.00 mmol (194 mg) Magnesium werden mit 10 ml absol. THF überschichtet. Dann werden 8.00 mmol (872 mg) Äthylbromid in 10 ml THF zugetropft, und 30 min wird unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden 8.00 mmol (776 mg) Phenylacetylen in 20 ml THF zugetropft (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Nach vollendeter Zugabe wird erneut 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dann tropft man 2.00 mmol (380 mg) 1-Benzothiophen-2,3-dicarbaldehyd (1)<sup>6)</sup> in 30 ml THF zu, erhitzt 3 h unter Stickstoff und Rückfluß, hydrolysiert unter Kühlen mit kalter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und versetzt mit 100 ml Äther. Die wäbr. Phase wird noch mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelgelbes Öl zurück, das durch Turbinieren mit Petroläther vom restlichen Phenylacetylen befreit wird. Dann wird wieder in 50 ml Äther gelöst und portionsweise mit aktivem Mangandioxid versetzt. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemp. kann dünnstichchromatographisch (SiO<sub>2</sub>/Benzol) kein Ausgangsprodukt mehr nachgewiesen werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleiben gelbe Kristalle zurück, die aus Äther umkristallisiert werden können. Ausb. 525 mg (67%, bez. auf Dialdehyd), Schmp. 90°C.

MS: *m/e* = 390 (M<sup>+</sup>). — IR: CO 1625, C=C 2200 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): τ = 2.0–2.9 (m, arom. H).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (390.3) Ber. C 80.00 H 3.59 S 8.20 Gef. C 80.20 H 3.66 S 7.93

**2,3-Bis(2-pentinoyl)-1-benzothiophen (3b):** 0.056 mol (1.36 g) Magnesium werden mit 25 ml absol. THF überschichtet und tropfenweise mit 0.056 mol (6.10 g) Äthylbromid in 50 ml THF versetzt. Anschließend wird 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird langsam 1-Butin durch die Lösung geleitet, bis nichts mehr absorbiert wird. Dann werden 0.014 mol (2.66 g) 1<sup>6)</sup> in 100 ml THF zugetropft (N<sub>2</sub>-Atmosphäre), und weitere 2 h wird unter Rückfluß erhitzt. Hydrolyse und Aufarbeitung erfolgt wie bei 3a. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das erhaltene Dicarbinol 2b (Öl) in 200 ml Äther aufgenommen und mit aktivem Mangandioxid wie oben 3 h oxidiert. Nach Abziehen des Äthers erhält man gelbe Kristalle Ausb. 2.5 g (61%, bez. auf Dialdehyd), Schmp. 86°C (aus Äther).

MS: *m/e* = 294 (M<sup>+</sup>). — IR: CO 1630, 1650, C≡C 2210 cm<sup>-1</sup>. — NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): τ = 1.9–2.7 (m, 4 arom. H); 7.3–7.8 (q, 4H, CH<sub>2</sub>); 8.55–8.9 (t, 6H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (294.2) Ber. C 73.47 H 4.76 S 10.88 Gef. C 73.41 H 4.83 S 10.57

**2-Chlor-1,3-diphenyl-2.2-bis(triphenylphosphin)-2H-[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzorhodol-4,10-chinon (4a):** 2.00 mmol (780 mg) 3a werden mit 2.00 mmol (1.86 g) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid 10 min unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 30 ml Xylol unter Rückfluß erhitzt. Mit

Petroläther fällt ein roter, kristalliner Niederschlag aus. Ausb. 2.00 g (89%), Schmp. 153 bis 154°C (Zers.) (aus Xylol/Petroläther).

$C_{62}H_{44}ClO_2P_2RhS$  (1052.4) Ber. C 70.72 H 4.18 Cl 3.37 S 3.04  
Gef. C 70.06 H 4.55 Cl 2.97 S 3.07

*1,3-Diäthyl-2-chlor-2,2-bis(triphenylphosphin)-2H-[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzorhodol-4,10-chinon (4b)*: 2.00 mmol (588 mg) **3b** werden mit 2.00 mmol (1.86 g) Tris(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid in 30 ml Xylol ( $N_2$ )  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt. Mit Petroläther fallen rotbraune Kristalle. Ausb. 1.46 g (76%), Schmp. 169–170°C (Zers.) (aus Xylol/Petroläther).

$C_{54}H_{44}ClO_2P_2RhS$  (956.5) Ber. C 67.75 H 4.60 Cl 3.70 S 3.34  
Gef. C 67.86 H 4.56 Cl 3.92 S 3.57

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chinone 5–8*: 0.50 mmol Rhodiumkomplex **4a**, **b** werden in 35 ml Xylol mit 5.0 mmol des jeweiligen Acetylderivates unter Stickstoff  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt. Nach wenigen min färbt sich die Lösung schwarz. Nach Abfiltrieren der schwarzen Rhodiumrückstände und Einengen wird das Chinon säulenchromatographisch isoliert. Durch Umkristallisation aus Benzol/Petroläther oder Benzol/Äthanol erhält man das Chinon in gelben Kristallen.

*7,8,9,10-Tetraphenylbenzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-6,11-chinon (5)*: 502 mg **4a** werden mit 890 mg Tolan in 35 ml Xylol  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt ( $N_2$ ). Chromatographie an  $Al_2O_3$  mit Benzol liefert **5** als zweite gelbe Fraktion. Ausb. 75 mg (27%), Schmp. 292°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 568$  ( $M^+$ ).

$C_{40}H_{24}O_2S$  (568.5) Ber. C 84.51 H 4.23 S 5.68 Gef. C 84.81 H 4.41 S 5.75

*6,11-Dioxo-7,10-diphenyl-6,11-dihydrobenzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-8,9 dicarbonsäure-dimethylester (oder 8,9-Bis(methoxycarbonyl)-7,10-diphenylbenzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-6,11-chinon) (6)*: 502 mg **4a** werden mit 710 mg Acetyldicarbonsäure-dimethylester in 35 ml Benzol unter  $N_2$   $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt. Nach Chromatographie wie bei **5** Ausb. 120 mg (47%), Schmp. 234°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 532$  ( $M^+$ ).

$C_{32}H_{20}O_6S$  (532.4) Ber. C 72.18 H 3.76 S 6.02 Gef. C 71.90 H 3.76 S 5.90

*7,10-Diäthyl-8,9-diphenylbenzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-6,11-chinon(7)*: 478 mg **4b** werden mit 890 mg Tolan in 35 ml Xylol  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt ( $N_2$ ). Es wird an  $SiO_2$  mit Benzol/Petroläther (1:1) chromatographiert. Aus Benzol/Äthanol gelbe Kristalle, Ausb. 53 mg (22%), Schmp. 185–186°C. — MS:  $m/e = 472$  ( $M^+$ ).

$C_{32}H_{24}O_2S$  (472.4) Ber. C 81.36 H 5.08 S 6.78 Gef. C 81.20 H 5.20 S 6.45

*7,10-Diäthyl-6,11-dioxo-6,11-dihydrobenzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-8,9-dicarbonsäure-dimethylester (oder 7,10-Diäthyl-8,9-bis(methoxycarbonyl)benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen-6,11-chinon) (8)*: 478 mg **4b** werden mit 710 mg Acetyldicarbonsäure-dimethylester in 35 ml Benzol  $\frac{1}{2}$  h unter Rückfluß erhitzt ( $N_2$ -Atmosphäre). Chromatographie an  $SiO_2$  mit Benzol liefert gelbe Kristalle. Ausb. 61 mg (28%), Schmp. 153°C (aus Benzol/Äthanol). — MS:  $m/e = 436$  ( $M^+$ ).

$C_{24}H_{20}O_6S$  (436.3) Ber. C 66.06 H 4.59 S 7.34 Gef. C 65.88 H 4.52 S 7.11

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Chinone 9–14*: 0.50 mmol Rhodiumkomplex **4a**, **b** werden mit 5.0 mmol des jeweiligen Chalkogens [außer  $O_2$ ] in Xylol 45 min unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Nach Abfiltrieren der schwarzen Rhodiumrückstände wird eingengt und das Chinon säulenchromatographisch an  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  isoliert. Nach Umkristallisation aus Benzol/Petroläther oder Benzol/Äthanol erhält man gelbe Kristalle.

*1,3-Diphenyl[1]benzothieno[2,3-f]isobenzofuran-4,10-chinon (9)*: In eine Lösung von 502 mg **4a** in 50 ml Xylol wird unter Erhitzen und Rühren Sauerstoff eingeleitet. Chromatographie

an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Petroläther (9:1) liefert **9** als gelbe Kristalle. Ausb. 20 mg (10%), Schmp. 243°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 406$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (406.3) Ber. C 76.85 H 3.45 S 7.88 Gef. C 76.68 H 3.52 S 7.59

*1,3-Diphenyl[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzothiophen-4,10-chinon* (**10**): 502 mg **4a** werden mit 160 mg Schwefel in 35 ml Xylol 45 min unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>). Das Chinon wird durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Petroläther (9:1) isoliert. Die zweite gelbe Zone enthält das gewünschte Produkt. Ausb. 125 mg (62%), Schmp. 248°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 422$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (422.4) Ber. C 73.90 H 3.33 S 15.20 Gef. C 74.10 H 3.24 S 14.86

*1,3-Diphenyl[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzoselenophen-4,10-chinon* (**11**): 502 mg **4a** werden mit 395 mg frisch gefälltem rotem Selen in 35 ml Xylol 45 min unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>-Atmosphäre). Das Chinon wird säulenchromatographisch an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Petroläther (9:1) isoliert. Die zweite gelbe Zone enthält das Produkt. Dieses enthält noch Triphenylphosphinselenid. Man chromatographiert ein zweites Mal an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Säule 3 × 30 cm) mit CCl<sub>4</sub>. Dabei wird Triphenylphosphinselenid zuerst eluiert. Ausb. 166 mg **11** (75%), Schmp. 227°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 469/470$  (M<sup>+</sup>), Selenisotopenmuster.

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SSe (469.3) Ber. C 66.52 H 2.99 S 6.82 Se 16.84  
Gef. C 66.34 H 3.08 S 7.07 Se 17.02

*1,3-Diphenyl[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzotellurophen-4,10-chinon* (**12**): Die Lösung von käuflichem Tellurpulver in Königswasser wird erhitzt, bis alle nitrosen Gase entwichen sind. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Dabei fällt das Tellur wieder elementar und amorph aus. Es wird abgesaugt, neutral gewaschen und mehrmals mit Äthanol nachgewaschen<sup>13)</sup>. 638 mg des noch feuchten Tellurs werden mit 502 mg **4a** in 50 ml Xylol 7–8 h unter Rückfluß und Stickstoff erhitzt. Man gibt alle 2 h erneut eine Spatelspitze Tellur zu. Nach Abfiltrieren wird die Lösung an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Petroläther (9:1) chromatographiert. Die zweite gelbe Zone wird gesammelt. Aus Benzol/Äthanol erhält man gelbe Kristalle. Ausb. 100 mg (38%), Schmp. 248°C. — MS:  $m/e = 519/520$  (M<sup>+</sup>), Tellurisotopenmuster.

C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>STe (517.9) Ber. C 60.28 H 2.71 S 6.18 Te 24.65  
Gef. C 59.96 H 2.86 S 6.39 Te 24.42

*1,3-Diäthyl[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzothiophen-4,10-chinon* (**13**): 478 mg **4b** werden mit 160 mg Schwefel 1/2 h in 35 ml Xylol erhitzt (N<sub>2</sub>). Man chromatographiert an SiO<sub>2</sub> mit Benzol. Ausb. 42 mg (25%), Schmp. 146°C (aus Benzol/Äthanol). — MS:  $m/e = 326$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (326.3) Ber. C 66.26 H 4.29 S 19.63 Gef. C 66.02 H 4.27 S 19.81

*1,3-Diäthyl[1]benzothieno[2,3-f]-2-benzoselenophen-4,10-chinon* (**14**): 478 mg **4b** werden mit 395 mg frisch gefälltem rotem Selen in 35 ml Xylol 1/2 h unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>). Man chromatographiert an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Petroläther (1:1). Ausb. 40 mg (21%), Schmp. 165°C (aus Benzol/Äthanol). — MS:  $m/e = 373/374$  (M<sup>+</sup>), Selenisotopenmuster.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>SSe (373.2) Ber. C 57.90 H 3.75 S 8.58 Se 21.17  
Gef. C 57.73 H 3.70 S 8.69 Se 20.92

*1,2,3-Triphenyl-2H-[1]benzothieno[2,3-f]isoindol-4,10-chinon* (**15**): 502 mg **4a** werden mit 515 mg Nitrosobenzol in 35 ml Xylol 40 min unter Rückfluß erhitzt (N<sub>2</sub>). Man chromatographiert an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Benzol. Die erste gelbe Zone liefert ca. 3% **9**, die zweite gelbe Zone enthält das gewünschte Produkt **15**. Ausb. 51 mg (21%), Schmp. 297°C (aus Benzol/Petroläther). — MS:  $m/e = 481$  (M<sup>+</sup>).

C<sub>32</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (481.4) Ber. C 79.83 H 3.95 S 6.65 N 2.91  
Gef. C 79.86 H 3.98 S 6.49 N 2.76

<sup>13)</sup> Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, 7. Aufl., Tellurband, S. 858, 861, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969. [273/74]