

Ein neuer präparativer Zugang zu Thiophen-Derivaten durch thermische [3 + 2]-Cycloadditionen mesoionischer 1,3-Dithiolone an Alkine¹⁾

Hans Gotthardt*, Michael C. Weissshuhn²⁾ und Brigitte Christl

Institut für Organische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Karlstr. 23

Eingegangen am 2. Juli 1975

Die 1,3-Dithiolylium-4-olate **1a–j** nehmen als cyclische Thiocarbonyl-ylide in 2,5-Stellung bei 90–130°C Acetylenedicarbonester unter Bildung nicht isolierbarer Primäraddukte vom Typ **2** auf. Diese zerfallen rasch unter Kohlenoxysulfid-Abspaltung in 67–100proz. Ausbeute zu den Thiophen-dicarbonestern **3a, b, d, f, h–j**. Die analogen Cycloadditionen von **1a** an Propiolester, Phenylpropiolester, Acetylphenylacetylen, Benzoylphenylacetylen bzw. Phenylacetylen ergeben die Thiophen-Derivate **6–10**.

A New Preparative Entry to Thiophene Derivatives by Way of Thermal [3 + 2]Cycloaddition Reactions of Mesoionic 1,3-Dithiolones to Alkynes

As cyclic thiocarbonyl ylids the 1,3-dithiolylium-4-olats **1a–j** combine in 2,5-position at 90–130°C with dimethyl acetylenedicarboxylate with formation of non-isolable primary adducts of type **2**. The latter fragment with fast evolution of carbon oxisulfide to give the thiophene diesters **3a, b, d, f, h–j** in 67–100% yield. The analogous cycloaddition reactions of **1a** with propiolic ester, phenylpropionic ester, acetyl phenylacetylene, benzoyl phenylacetylene and phenylacetylene yield the thiophene derivatives **6–10**.

Die nach den Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie³⁾ thermisch erlaubte 1,3-Dipolare Cycloaddition⁴⁾ mesoionischer Aromaten⁵⁾ an Acetylene bietet einen eleganten Syntheseweg zu heterocyclischen 5-Ringen⁶⁾.

Beispielsweise entfalten Sydnone^{7, 8)}, Azlactone⁹⁾, Münchnone¹⁰⁾, 1,3-Thiazolylium-4-olate¹¹⁾, 1,3,2-Oxathiazolylium-5-olate¹²⁾ und 1,2,3-Triazolylium-4-olate¹³⁾ in Gegenwart aktivierter Alkine hohe 1,3-dipolare Reaktivitäten.

¹⁾ Teilweise vorveröffentlicht: H. Gotthardt und B. Christl, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4747.

²⁾ Auszug aus der Diplomarbeit von M. C. Weissshuhn, Univ. München 1970.

³⁾ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).

⁴⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

⁵⁾ Mesoionische Aromaten: W. Baker und W. D. Ollis, *Quart. Rev., Chem. Soc.* **11**, 15 (1957); M. Ohta und H. Kato in J. P. Snyder, *Nonbenzenoid Aromatics*, Bd. 1, S. 117, Academic Press, New York, N. Y., 1969.

⁶⁾ R. Huisgen in *Aromaticity*, Chem. Soc. Special Publication Nr. 21, S. 51, London 1967.

⁷⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt und R. Grashey, *Chem. Ber.* **101**, 536 (1968); H. Gotthardt, R. Huisgen und R. Knorr, ebenda **101**, 1056 (1968); J. K. Stille, F. W. Harris und M. A. Bedford, *J. Heterocycl. Chem.* **3**, 155 (1966); H. Gotthardt und F. Reiter, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2749; Y. Huseya, A. Chinone und M. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 3202 (1972); K. T. Potts und D. McKeough, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4276 (1974); H. Dickopp, *Chem. Ber.* **107**, 3036 (1974); B. V. Badami und G. S. Puranik, *Indian J. Chem.* **12**, 671 (1974).

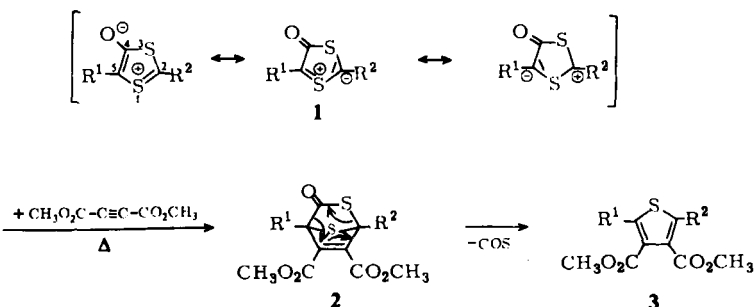
⁸⁾ R. Huisgen und H. Gotthardt, *Chem. Ber.* **101**, 1059 (1968).

Nach diesem Schema der [3+2]-Cycloaddition eröffnen die präparativ gut zugänglichen mesoionischen 1,3-Dithiolone vom Typ **1**¹⁴⁾ durch Umsetzung mit Alkinen einen neuen Zugang zu substituierten Thiophenen. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Realisierung dieser Thiophensynthese berichtet.

Bekanntlich werden Thiophene nach der klassischen *Paal*-Synthese oder auf modifizierten Wegen bereitet¹⁵⁾. Nach jüngsten Berichten reagieren auch 2,3,5-Triphenyl-1,3-thiazolylium-4-olate mit aktiven Acetylenen unter Phenylisocyanat-Eliminierung zu substituierten Thiophenen¹⁶⁾.

A. Thiophendicarbonester aus 1,3-Dithiolylium-4-olaten und Acetylendi-carbonester

Wie die mittlere Grenzformel veranschaulicht, können die mesoionischen 1,3-Dithio-lone **1** als cyclische Thiocarbonyl-ylide aufgefaßt werden. Mit aktivierten Alkinen vereinigen sie sich in 2,5-Stellung zu nicht-isolierbaren, bicyclischen Primäraddukten **2**, die nach dem Schema einer *Retro-Diels-Alder*-Reaktion rasch in Thiophen-Derivate zerfallen.



	R ¹	R ²		R ¹	R ²		
1a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3a	1f	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	3f
1b	C ₆ H ₅	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	3b	1g	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	
1c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3c	1h	C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	3h
1d	C ₆ H ₅	4-Br-C ₆ H ₄	3d	1i	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	3i
1e	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅		1j	CH ₃	C ₆ H ₅	3j

⁹⁾ H. Gotthardt, R. Huisgen und H. O. Bayer, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4340 (1970); H. O. Bayer, H. Gotthardt und R. Huisgen, Chem. Ber. **103**, 2356 (1970).

¹⁰⁾ R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer und F. C. Schaefer, Chem. Ber. **103**, 2611 (1970), und dort zitierte Literatur; K. T. Potts und D. McKeough, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4268 (1974).

¹¹⁾ K. T. Potts und D. N. Roy, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 1061.

¹²⁾ H. Gotthardt, Chem. Ber. **105**, 196 (1972).

¹³⁾ K. T. Potts und S. Husain, J. Org. Chem. **37**, 2049 (1972).

¹⁴⁾ H. Gotthardt, M. C. Weissuhn und B. Christl, Chem. Ber. **109**, 740 (1976), vorstehend.

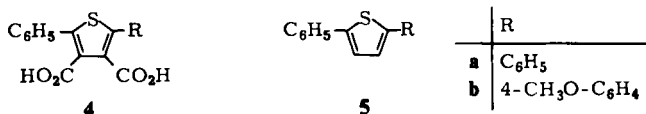
¹⁵⁾ C. Paal, Ber. Deut. Chem. Ges. **19**, 551 (1886); F. F. Blicke in Heterocyclic Compounds, R. C. Elderfield, Bd. 1, S. 208, John Wiley & Sons, New York, N. Y. 1950; H. D. Hartough, F. F. Blicke und F. P. Hochgesang in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A. Weissberger, Bd. 3, S. 47, Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y. 1952; S. Gronowitz in Advances in Heterocyclic Chemistry, A. R. Katritzky, Bd. 1, S. 24, Academic Press, New York, N. Y. 1963.

¹⁶⁾ K. T. Potts, E. Houghton und U. P. Singh, J. Org. Chem. **39**, 3627 (1974).

Die bequeme Erkennung des Reaktionsabschlusses, anhand des Verschwindens der tiefen Eigenfarbe der mesoionischen Verbindungen **1**, erlaubt eine einfache präparative Durchführung dieser Umsetzungen.

So verschwindet unter COS-Freisetzung die tiefviolette Farbe des mesoionischen 1,3-Dithiolons **1a**, wenn man eine Xylol-Lösung von **1a** in Gegenwart von 2.75 Moläquiv. Acetylendicarbonsäure-dimethylester 30 min auf 120–130°C erwärmt. Die Aufarbeitung lieferte in quantitativer Ausbeute den kristallinen 2,5-Diphenyl-3,4-thiophendicarbon-säure-dimethylester (**3a**), dessen Konstitution mit spektroskopischen Daten übereinstimmte. Das ¹H-NMR-Spektrum (60 MHz) zeigt die beiden Methoxygruppen als Singulett bei $\tau = 6.32$ und zwei Phenyl-Signale bei 2.69 und 2.67; die C=O-Valenzschwingung liegt bei 1716 cm^{-1} .

Alkalische Hydrolyse von **3a** führte in 99 proz. Ausbeute zur Dicarbonsäure **4a**, die in der Mischung mit Bariumhydroxid bei der Trockendestillation das bekannte 2,5-Diphenylthiophen (**5a**)¹⁷⁾ ergab. **5a** war mit unabhängig bereitetem Material identisch¹⁷⁾.



Da **1a** bei 120–130°C beständig ist, muß die Reaktion zwischen **1a** und dem Acetylendicarbonester der COS-Eliminierung vorausgehen. Das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildete Primäraddukt **2** verliert somit rasch Kohlenoxysulfid unter Bildung der aromatischen Thiophen-Abkömmlinge **3**.

In analoger Weise vereinigten sich **1b** bzw. **1c** mit Acetylendicarbonester zum gleichen Thiophendicarbonester **3b**.

Auch die mesoionischen Verbindungen **1d–1j** traten mit Acetylendicarbonester zu den kristallinen Thiophen-Derivaten **3d, f, h–j** zusammen (Ausb. 67–93%). Wie ein Vergleich der **3d**-Ausbeuten lehrt, verläuft die Umsetzung im Falle des stellungsisomeren Dithiolons **1e** mit Acetylendicarbonester glatter als beim Einsatz von **1d**. Den Dicarbonester **3f** unterwarf man nach alkalischer Verseifung zur Dicarbonsäure **4b** einer Decarboxylierung zum Thiophen-Derivat **5b**.

Nach Erscheinen unserer vorläufigen Mitteilung¹⁾ berichteten auch Potts und Singh¹⁸⁾ über Umsetzungen von **1** ($R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $R^1 = \text{H}$, $R^2 = 4\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$) mit Acetylendicarbonester. Die Autoren gelangten in Ausbeuten von 40 bzw. 47% zu den entsprechenden Arylthiophen-dicarbonestern.

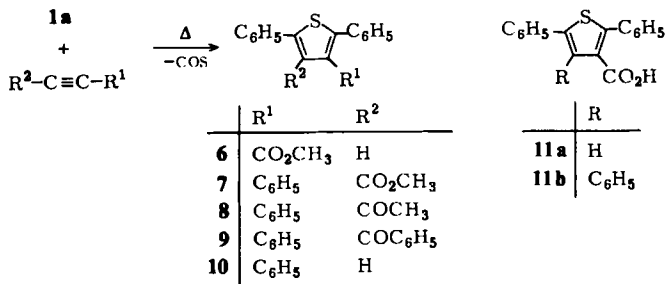
B. Weitere Thiophen-Derivate aus **1a** und Alkinen

Das mesoionische 1,3-Dithiolon **1a** reagierte mit Propiolsäure-methylester in Xylol bei 90°C unter Bildung von 83% öligem **6**, das zur konstitutionellen Sicherung über die Carbonsäure **11a** in das oben beschriebene **5a** übergeführt wurde. Als Besonderheit bot das Infrarotspektrum von **6** eine aufgespaltene Carbonyl-Streckschwingung bei 1720 und 1705 cm^{-1} . Diese Kopplungsaufspaltung ist vermutlich Ergebnis einer Fermi-

¹⁷⁾ S. Kapf und C. Paal, Ber. Deut. Chem. Ges. 21, 3053 (1888).

¹⁸⁾ K. T. Potts und U. P. Singh, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 569.

Resonanz zwischen der C=O-Grundfrequenz und der ersten Oberschwingung einer Grundfrequenz bei 853 cm^{-1} .



Mit *Phenylpropionsäure-methylester* vereinigte sich **1a** bei 120–125 °C zum kristallinen Thiophen **7**, dessen infrarote Estercarbonylschwingung bei 1715 cm^{-1} lag. Auch in diesem Fall baute man **7** über **11b** zum Triphenylthiophen **10** mit Schmp. 140–142 °C ab. Letzteres war mit dem unten erhaltenen Phenylacetylen-Addukt identisch.

In der Literatur wird **10** mit Schmp. 127 °C beschrieben¹⁹⁾. Ein nach *Smith*¹⁹⁾ aus 1,2,4-Triphenyl-1,4-butandion und Phosphorpentasulfid bereitetes Präparat schmolz bei 124.5–128.5 °C. Chromatographische Reinigung erbrachte ein Produkt mit Schmp. 142–143 °C, das mit unserem Triphenylthiophen **10** übereinstimmte.

Das Ergebnis der Reaktionen von **1a** mit *Acetylphenylacetylen* bzw. *Benzoylphenylacetylen* war 99% **8** bzw. 77% **9**. An das weniger reaktive *Phenylacetylen* cycloaddierte **1a** bei 140 °C unter Bildung von 91% **10**. Mit dem reaktionsträgen Tolan erzielte man keine Thiophen-Bildung.

Der Mechanismus dieser neuen Synthese von Thiophen-Derivaten findet eine Parallele in den 1,3-dipolaren Cycloadditionen anderer mesoionischer 6π-Aromaten. Stellvertretend sei hier auf eine mechanistische Studie in der Sydnon-Reihe hingewiesen⁸⁾. Eine starke Stütze für das Durchlaufen einer bicyclischen Zwischenstufe vom Typ **2** bietet der Befund, daß **1** mit Alkenen²⁰⁾ bzw. Heterodoppelbindungen²¹⁾ isolierbare bicyclische Primäraddukte ergeben. Über Orientierungsphänomene, die beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Alkine auftreten, sowie über kinetische Untersuchungen dieser Cycloadditionen, werden wir an anderer Stelle berichten.

Diese Arbeit wurde durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn *H. Huber* danken wir für die Aufnahme der IR- und UV-Spektren. Für die Ausführung der Mikroanalysen sei Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz* gedankt.

¹⁹⁾ *A. Smith*, J. Chem. Soc. **57**, 643 (1890).

²⁰⁾ *H. Gotthardt* und *B. Christl*, Tetrahedron Lett. **1968**, 4751; Chem. Ber., Manuskript in Vorbereitung.

²¹⁾ Auszugsweise vorgetragen am 4. 4. 1974 auf der Chemieqzozententagung in Stuttgart.

Experimenteller Teil

Apparative Ausrüstung s. l. c.¹⁴⁾ (vorstehend).

Die Cycloadditionen wurden unter N₂-Atmosphäre ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3,4-Thiophendicarbonester-Derivate

2,5-Diphenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3a): 30 min Erwärmen einer Mischung aus 0.540 g (2.00 mmol) **2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (1a)**, 0.50 ml (5.50 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 2.0 ml Xylol auf 120–130°C (Bad) ergab unter COS-Freisetzung eine blaßgelbe Lösung, die bei 11 Torr eingengt wurde. Den kristallinen Rückstand löste man aus Methanol zu 0.702 g (99.7%) farblosen Nadeln mit Schmp. 166–167.5°C um.

IR (KBr): 1716 (C=O), 1240 (C–O), 1200 (C–O), 1170 (C–O), 699 (C₆H₅-Wagging), 758 (C₆H₅-Wagging), 735 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging; immer fallender Intensität). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.32 (s, 2OCH₃), 2.69, 2.67 (2s, 2C₆H₅).

C₂₀H₁₆O₄S (352.4) Ber. C 68.16 H 4.58 S 9.10 Gef. C 68.01 H 4.69 S 8.92

Überführung von 3a in 2,5-Diphenylthiophen (5a): 0.160 g (0.45 mmol) **3a**, 1.50 g (26.7 mmol) Kaliumhydroxid und 4.0 ml Methanol kochte man 2.5 h unter Rückfluß, verdünnte mit 20 ml Wasser, verkochte das Methanol, klärte mit A-Kohle und säuerte mit konz. Salzsäure an: 0.146 g (99%) **2,5-Diphenyl-3,4-thiophendicarbonsäure (4a)** als farblose Kristalle mit Schmp. 190–191.5°C.

IR (KBr): 3420 (O–H), 3050–2340 (O–H), 1690 (C=O), 1597 (C=C), 1243 (C–O), 1207 (C–O), 692 (C₆H₅-Wagging), 760 (C₆H₅-Wagging), 725 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₈H₁₂O₄S (324.4) Ber. C 66.65 H 3.73 Gef. C 66.81 H 3.79

Trockendestillation (10 Torr, Fächelflamme) einer Mischung aus 0.106 g (0.33 mmol) **4a** und 0.200 g Batriumhydroxid lieferte ein blaßgelbes, kristallin erstarrendes Öl, das aus Methanol zu 0.063 g (82%) **5a**, seidenglänzende Schuppen mit Schmp. 152–153°C (Lit.¹⁷⁾ 152–153°C, umgelöst wurde. **5a** war identisch mit unabhängig vorbereitetem Material¹⁷⁾ (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 1594 (C=C), 748 (C₆H₅-Wagging), 755 (C₆H₅-Wagging), 686 (C₆H₅-Wagging), 804 cm⁻¹ (2,5-disubst.-C₄H₂S-Wagging).

2-Phenyl-5-(p-tolyl)-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3b)

a) Man erwärmte 0.568 g (2.00 mmol) **5-Phenyl-2-(p-tolyl)-1,3-dithiolylium-4-olat (1b)**, 0.550 g (3.87 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 4.0 ml Xylol 2.5 h auf 90°C (Bad), engte i. Vak. ein und löste den festen Rückstand aus Methanol um. 0.650 g (89%) farblose Nadeln mit Schmp. 93–94.5°C.

b) Aus 0.426 g (1.50 mmol) **2-Phenyl-5-(p-tolyl)-1,3-dithiolylium-4-olat (1c)**, 0.568 g (4.00 mmol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* und 5.0 ml Toluol wurden nach 7stdg. Erwärmen auf 90 bis 100°C (Bad) 0.474 g (86%) **3b**, Schmp. 97–98°C (Methanol), erhalten. Offensichtlich tritt **3b** in zwei verschiedenen Kristallmodifikationen mit unterschiedlichen Schmp. (Misch-Schmp. ohne Depression) und verschiedenen Preßling-IR-Spektren auf.

IR (KBr): Kristallmodifikation mit Schmp. 93–94.5°C: 3065 (C–H), 3025 (C–H), 2996 (C–H), 2950 (C–H), 2920 (C–H), 2850 (C–H), 1740 (C=O), 1714 (C=O), 1600 (C=C), 1578 (C=C), 1247 (C–O), 1220 (C–O), 1201 (C–O), 1172 (C–O), 816 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 768 (C₆H₅-Wagging), 740 (C₆H₅-Wagging), 703 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging); Kristallmodifikation mit Schmp. 97–98°C: 1728 (C=O), 1241 (C–O), 1200 (C–O), 1174 cm⁻¹ (C–O); in CCl₄ identische Spektren: 1732 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.65 (s, CH₃), 6.31 (s, 2OCH₃), 2.97 bis 2.54 (m, 9 arom. H).

C₂₁H₁₈O₄S (366.4) Ber. C 68.83 H 4.95 S 8.75 Gef. C 69.11 H 5.03 S 8.82

2-(4-Bromphenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3d)

a) Nach 45 min Rückflußkochen von 0.700 g (2.01 mmol) 2-(4-Bromphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1d**) und 0.440 g (3.10 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 3.0 ml Toluol war die tiefviolette Farbe des Mesoions verschwunden. Man engte i. Vak. ein und löste den festen Rückstand aus Methanol um; insgesamt 0.650 g (75%) farblose Kristalle, Schmp. 107 bis 108°C.

b) Analog zu a) erhielt man aus 2.01 mmol 5-(4-Bromphenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1e**) und 3.87 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 90 min eine hellgelbe Lösung, die nach Aufarbeitung 0.790 g (91%) **3d**, Schmp. 107–108°C, erbrachte.

IR (KBr): 1730 (C=O), 1708 (C=O), 1583 (C=C), 1235 (C–O), 1201 (C–O), 1168 (C–O), 745 (C₆H₅-Wagging), 691 (C₆H₅-Wagging), 811 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.25 (s, 2OCH₃), 2.75–2.37 (m, 9 arom. H).

C₂₀H₁₃BrO₄S (431.3) Ber. C 55.69 H 3.51 S 7.43 Gef. C 55.71 H 3.45 S 7.46

2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3f)

a) 0.600 g (2.00 mmol) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1f**), 1.00 ml (11.0 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 2.0 ml Xylol erhitzte man 10 min im 120°C-Bad und engte i. Vak. ein. Der feste Rückstand lieferte aus Methanol/wenig Methylenchlorid 0.690 g (90%) farblose Kristalle mit Roh-Schmp. 100–103°C. Die Analysenprobe (Methanol) schmolz bei 110.5–111.5°C.

b) 1.5stdg. Erwärmen von 0.450 g (1.50 mmol) 5-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1g**), 0.568 g (4.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 5.0 ml Toluol auf 90 bis 100°C (Bad) erbrachte nach analoger Aufarbeitung insgesamt 0.535 g (93%) **3f** mit Schmp. 111–112°C.

IR (KBr): 1720 (C=O), 1603 (C=C), 1567 (C=C), 1248 (C–O), 1200 (C–O), 1169 (C–O), 760 (C₆H₅-Wagging), 700 (C₆H₅-Wagging), 845 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 830 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.31 (s, 2OCH₃), 6.24 (s, OCH₃), 3.24–2.58 (m, AA'BB'-Spektrum, *p*-disubst. C₆H₄), 2.68 (s, C₆H₅).

C₂₁H₁₈O₅S (382.44) Ber. C 65.95 H 4.74 S 8.39 Gef. C 65.98 H 4.73 S 8.41

Überführung von 3f in 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenylthiophen (5b): Die Mischung aus 0.202 g (0.53 mmol) **3f**, 2.00 g (35.7 mmol) Kaliumhydroxid, 5.0 ml Methanol und 1.0 ml Wasser kochte man 1.5 h unter Rückfluß, verdünnte mit 20 ml Wasser, verkochte das Methanol, säuerte mit konz. Salzsäure an und erhielt 0.187 g (100%) 2-(4-Methoxyphenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure (**4b**), Schmp. 192–194°C (Gasentwicklung).

Trockendestillation von 0.090 g (0.25 mmol) **4b** mit 0.30 g Bariumhydroxid bei 10 Torr ergab 0.034 g (50%) farbloses **5b**, Schmp. 165–168°C (Methanol).

IR (KBr): 1603 (C=C), 1569 (C=C), 1508 (C=C), 1247 (C–O), 797 (2,5-disubst. C₄H₂S-Wagging), 750 (C₆H₅-Wagging), 825 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 685 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₇H₁₄OS (266.4) Ber. C 76.66 H 5.30 Gef. C 76.68 H 5.06

2-(4-Dimethylaminophenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3h): 5stdg. Erhitzen von 0.200 g (0.71 mmol) 2-(4-Dimethylaminophenyl)-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (**1h**), 0.800 g (5.63 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 5.0 ml Toluol im 120°C-Bad ergab eine gelb-braune Lösung, die i. Vak. eingengt wurde. Aus Äthanol/Chloroform kristallisierten 0.245 g (88%) hellgelbe, feine Nadeln mit Schmp. 115–116°C.

IR (KBr): 3050 (C–H), 3023 (C–H), 2996 (C–H), 2950 (C–H), 2890 (C–H), 2855 (C–H), 2805 (C–H), 1725 (C=O), 1708 (C=O), 1607 (C=C), 1542 (C=C), 1526 (C=C), 1242 (C–O), 1205 (C–O), 1169 (C–O), 821 (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging), 697 (C₆H₅-Wagging), 753 (C₆H₅-

Wagging), 760 (C₆H₅-Wagging), 735 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 346 (4.06), 258 (4.10), 229 nm (sh 4.16). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 7.02 (s, N(CH₃)₂), 6.29 (s, OCH₃), 6.24 (s, OCH₃), 3.36–2.39 (m, 9 arom. H).

C₂₂H₂₁NO₄S (395.5) Ber. C 66.82 H 5.35 N 3.54 S 8.11
Gef. C 66.89 H 5.35 N 3.61 S 8.21

2-(4-Nitrophenyl)-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3i): Das Gemisch aus 0.200 g (0.71 mmol) 5-(4-Nitrophenyl)-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (1i), 0.700 g (4.93 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 3.0 ml Toluol erwärmte man 12 h auf 90°C und engte i. Vak. ein. Kristallisation aus Äthanol/Chloroform lieferte 0.195 g (70%) blaßgelbe, feine Nadeln mit Schmp. 173–174°C.

IR (KBr): 3083 (C–H), 3018 (C–H), 2956 (C–H), 2850 (C–H), 1736 (C=O), 1712 (C=O), 1599 (C=C), 1577 (C=C), 1516 (antisymm. NO₂), 1350 (symm. NO₂), 1235 (C–O), 1202 (C–O), 1170 (C–O), 742 (C₆H₅-Wagging), 697 (C₆H₅-Wagging), 854 cm⁻¹ (*p*-disubst. C₆H₄-Wagging). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ε) = 327 (4.23), 240 nm (sh 4.30). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 6.19 (s, 2 OCH₃), 2.46 (breites s, C₆H₅), 2.33–1.56 (m, AA'BB'-Spektrum, *p*-disubst. C₆H₄).

C₂₀H₁₃NO₆S (397.4) Ber. C 60.45 H 3.81 N 3.53 S 8.07
Gef. C 60.50 H 3.86 N 3.27 S 8.04

2-Methyl-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (3j): Nach 10 min Erwärmen einer Mischung aus 0.416 g (2.00 mmol) 5-Methyl-2-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (1j) und 0.570 g (4.01 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 2.0 ml Xylol auf 110°C (Bad) isolierte man nach üblicher Aufarbeitung 0.390 g (67%) farblose Kristalle (Methanol) mit Schmp. 78–79.5°C.

IR (KBr): 3055 (C–H), 3025 (C–H), 3000 (C–H), 2947 (C–H), 2920 (C–H), 2830 (C–H), 1730 (C=O), 1717 (C=O), 1707 (C=O), 1596 (C=C), 1575 (C=C), 1540 (C=C), 1222 (C–O), 1202 (C–O), 1160 (C–O), 693 (C₆H₅-Wagging), 758 (C₆H₅-Wagging), 765 (C₆H₅-Wagging), 737 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₅H₁₄O₄S (290.4) Ber. C 62.05 H 4.86 S 11.04 Gef. C 62.11 H 4.85 S 11.18

Umsetzungen von 1a mit weiteren Alkinen

2,5-Diphenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester (6): Das Gemisch aus 0.540 g (2.00 mmol) 1a, 1.30 g (15.5 mmol) Propiolsäure-methylester und 2.0 ml Xylol erwärmte man 3.5 h im 90°C-Bad, engte i. Vak. ein und dest. bei 155–180°C (Bad)/0.001 Torr. PSC-Reinigung (2 mm Kieselgel PF₂₅₄ + 366 Merck) des öligen Destillats (0.610 g) mit Benzol/10% Chloroform lieferte nach Hochvak.-Dest. bei 153–161°C (Bad)/0.001 Torr 0.490 g (83%) farbloses Öl.

IR (Film): 3055 (C–H), 3020 (C–H), 2945 (C–H), 2820 (C–H), 1720 (C=O), 1705 (C=O), 1597 (C=C), 1575 (C=C), 1545 (C=C), 1246 (C–O), 1207 (C–O), 1143 (C–O), 750 (C₆H₅-Wagging), 690 (C₆H₅-Wagging), 853 (?) cm⁻¹.

C₁₈H₁₄O₂S (294.4) Ber. C 73.44 H 4.79 Gef. C 73.52 H 4.94

Überführung von 6 in 5a: 0.310 g (1.05 mmol) 6, 1.50 g (26.8 mmol) Kaliumhydroxid, 3.0 ml Methanol und 0.5 ml Wasser kochte man 2 h unter Rückfluß. Die übliche Aufarbeitung ergab 0.250 g (85%) *2,5-Diphenyl-3-thiophencarbonsäure* (11a), farblose Kristalle mit Schmp. 200–201.5°C.

IR (KBr): 3430 (O–H), 3200–2400 (O–H), 3055 (C–H), 3020 (C–H), 1675 (C=O), 1596 (C=C), 1577 (C=C), 1542 (C=C), 1266 (C–O), 755 (C₆H₅-Wagging), 690 (C₆H₅-Wagging), 738 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₁₇H₁₂O₂S (280.4) Ber. C 72.83 H 4.32 Gef. C 72.92 H 4.14

Decarboxylierung von 0.150 g (0.54 mmol) 11a mit 0.150 g Bariumhydroxid unter 11 Torr lieferte 0.078 g (60%) festes Destillat, das aus Methanol zu farblosen Schuppen mit Schmp. 150 bis

152.5°C umgelöst wurde. Das Decarboxylierungsprodukt war mit dem oben erhaltenen **5a** identisch (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

2,4,5-Triphenyl-3-thiophencarbonsäure-methylester (7): Man erhitzte 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 1.00 g (6.25 mmol) Phenylpropionsäure-methylester und 1.0 ml Xylol 30 min auf 120–125°C (Bad), engte bei 11 Torr ein und löste den Rückstand aus Methanol zu 0.604 g (82%) farblosen Nadeln mit Schmp. 138–139°C um.

IR (KBr): 1715 (C=O), 1590 (C=C), 1200 (C–O), 1137 (C–O), 692 (C₆H₅-Wagging), 762 (C₆H₅-Wagging), 740 (C₆H₅-Wagging), 756 (C₆H₅-Wagging), 711 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₂₄H₁₈O₂S (370.5) Ber. C 77.81 H 4.90 S 8.66 Gef. C 77.66 H 4.86 S 8.67

Überführung von 7 in 2,3,5-Triphenylthiophen (10): 2 stdg. Kochen unter Rückfluß von 86.5 mg (0.23 mmol) **7**, 0.80 g (14.3 mmol) Kaliumhydroxid und 3.0 ml Methanol erbrachte nach bekannter Aufarbeitung 78.8 mg (95%) **2,4,5-Triphenyl-3-thiophencarbonsäure (11b)**; farblose Kristalle, Schmp. 245–246.5°C.

IR (KBr): 3410 (O–H), 3300–2700 (O–H), 3045 (C–H), 3015 (C–H), 1695 (C=O), 1593 (C=C), 1570 (C=C), 1532 (C=C), 1224 (C–O), 690 (C₆H₅-Wagging), 745 (C₆H₅-Wagging), 759 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₂₃H₁₆O₂S (356.5) Ber. C 77.50 H 4.53 S 9.00 Gef. C 77.42 H 4.59 S 8.85

52.0 mg (0.15 mmol) **11b** wurden wie üblich mit 0.200 g Bariumhydroxid unter 11 Torr decarboxyliert; 29.2 mg (64%) **10**, farblose Nadeln, Schmp. 140–142°C (aus Methanol). **10** war mit dem unten beschriebenen Phenylacetylen-Addukt identisch (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

3-Acetyl-2,4,5-triphenylthiophen (8): Die Mischung aus 0.811 g (3.00 mmol) **1a**, 0.700 g (4.86 mmol) Acetylphenylacetylen²²⁾ und 3.0 ml Xylol erhitzte man 25 h im 140°C-Bad und engte i. Vak. ein. Aus Methanol kristallisierten 1.05 g (99%) braunstichige Kristalle mit Roh-Schmp. 105–107°C. Öfteres Umlösen aus Methanol lieferte farblose, feine Nadeln mit Schmp. 111–113°C.

IR (KBr): 3055 (C–H), 3018 (C–H), 2990 (C–H), 1690 (C=O), 1597 (C=C), 1575 (C=C), 1535 (C=C), 695 (C₆H₅-Wagging), 755 (C₆H₅-Wagging), 716 (C₆H₅-Wagging), 732 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₂₄H₁₈OS (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12 S 9.05 Gef. C 81.40 H 5.04 S 9.19

3-Benzoyl-2,4,5-triphenylthiophen (9): 0.270 g (1.00 mmol) **1a**, 0.215 g (1.04 mmol) Benzoylphenylacetylen²²⁾ und 1.0 ml Xylol erhitzte man 195 min auf 110°C und weitere 195 min auf 160°C (Bad), engte i. Vak. ein und erhielt aus Methanol 0.320 g (77%) farblose Nadeln mit Schmp. 157–158°C.

IR (KBr): 3050 (C–H), 3018 (C–H), 1658 (C=O), 1595 (C=C), 1577 (C=C), 1528 (C=C), 689 (C₆H₅-Wagging), 755 (C₆H₅-Wagging), 696 (C₆H₅-Wagging), 733 (C₆H₅-Wagging), 763 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₂₉H₂₀OS (416.6) Ber. C 83.62 H 4.84 S 7.70 Gef. C 83.91 H 4.87 S 7.77

2,3,5-Triphenylthiophen (10): Nach 30 min Erhitzen von 0.540 g (2.00 mmol) **1a**, 1.00 ml (9.12 mmol) Phenylacetylen und 1.0 ml Xylol im 140°C-Bad isolierte man in bekannter Weise 0.570 g (91%) braunstichige Kristalle mit Roh-Schmp. 134–137°C (aus Methanol). Zweimaliges Umlösen aus Methanol erbrachte farblose Nadeln mit Schmp. 142–143°C (Lit.¹⁹⁾: 127°C), identisch mit unabhängig vorbereitetem Material (Misch-Schmp., IR-Vergleich).

IR (KBr): 3050 (C–H), 3018 (C–H), 1594 (C=C), 1570 (C=C), 1480 (C=C), 755 (C₆H₅-Wagging), 693 (C₆H₅-Wagging), 768 cm⁻¹ (C₆H₅-Wagging).

C₂₂H₁₆S (312.4) Ber. C 84.58 H 5.16 S 10.26 Gef. C 84.30 H 5.06 S 10.44

²²⁾ J. V. Nef, Liebigs Ann. Chem. **308**, 264 (1899).