

Protophane und Polyaromaten, XXV¹⁾**Ringverknüpfende Synthese von Thienyl- und Benzo[*b*]thienylchinoxalinen**

Thomas Kauffmann*, Mohammad Ghanem und Rolf Otter

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

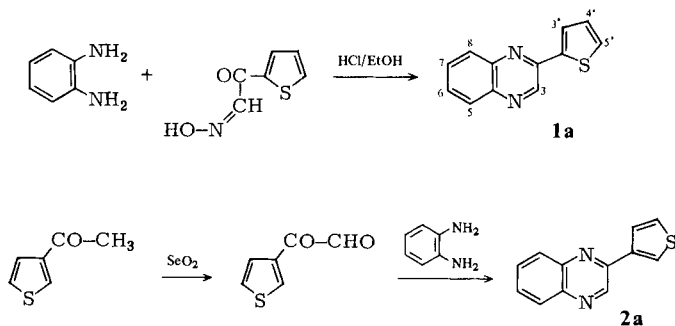
Eingegangen am 7. Mai 1981

2-(2-Thienyl)- (**1a**), 2-(3-Thienyl)- (**2a**) und 2,3-Di(2-thienyl)chinoxalin (**1b**), bisher nur durch mehrstufige ringbildende Synthesen erhältlich, sowie ähnliche Thiophen- und Benzo[*b*]thiophen-Chinoxalin-Kombinationen wurden durch einfache ringverknüpfende Synthesen zugänglich. Einige der erhaltenen Produkte sind günstige Ausgangsverbindungen für die Synthese offenkettiger Polyaromaten sowie von Cyclopolyaromaten.

Protophanes and Polyaromatics, XXV¹⁾**Ring-connecting Synthesis of Thienyl- and Benzo[*b*]thienylquinoxalines**

2-(2-Thienyl)- (**1a**), 2-(3-thienyl)- (**2a**), and 2,3-di(2-thienyl)quinoxaline (**1b**), hitherto only accessible by multi-stage ring-forming syntheses, and similar thiophene- and benzo[*b*]thiophene-quinoxaline combinations have been prepared by easily practicable ring-connecting syntheses. Some of the products are favourable starting materials for the synthesis of open-chain polyaromatics and cyclopolyaromatics.

Das Arenanalogieprinzip²⁾ regt dazu an, Heterodiaromaten, die außer einem stark elektrophilen Heteroarylrest ein Zentrum hoher potentieller Nucleophilie besitzen, nach Metallierung an diesem Zentrum zu Poly- und Cyclopolyaromaten zu kondensieren. Wir interessierten uns daher für 2-Thienyl- (**1**) und 3-Thienylchinoxaline (**2**) und fanden, daß diese Verbindungen bisher nur durch aufwendige ringbildende Synthesen dargestellt worden sind^{3–5)}, von denen zwei als Beispiele formuliert seien.

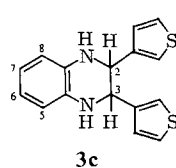
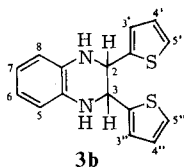
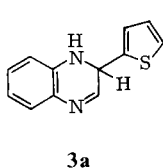
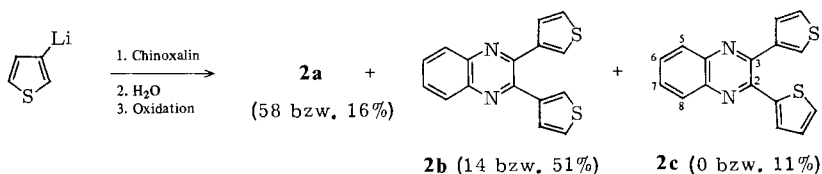
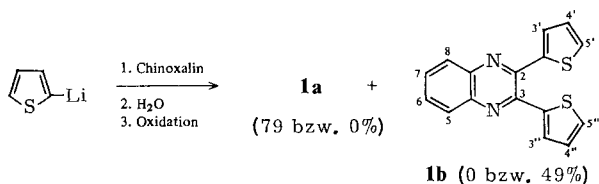


Offenbar war nicht erkannt worden, daß die Verknüpfung eines elektrophilen Heteroaromaten mit einem nucleophilen Heteroaromaten ein naturgemäß sehr günstiger Syntheseschritt ist²⁾. Wir nutzen hier diese vorteilhafte Möglichkeit.

A. Synthese von Thienylchinoxalinen^{6,7)}

1a bzw. **2a** entstanden in guter Ausbeute, als man eine Tetrahydrofuran-Lösung von 2-Lithiothiophen bzw. eine etherische Lösung von 3-Lithiothiophen zur Tetrahydrofuran- bzw. Ether-Lösung einer äquimolaren Menge von Chinoxalin tropfen ließ und das mit Wasser hydrolysierte Addukt oxidierte. Bei dieser Arbeitsweise liegt, abgesehen von der Schlußphase, Chinoxalin stets im Überschuß vor, so daß die Bildung der disubstituierten Chinoxaline **1b** und **2b** unterdrückt wird. Die letzteren Verbindungen wurden zum Hauptprodukt, als man das umgekehrte Zutropfverfahren anwendete und nur eine halbmolare Menge Chinoxalin einsetzte. Die Verwendung von Tetrahydrofuran statt Diethylether als Lösungsmittel erwies sich bei der Synthese von 3-thienylsubstituierten Chinoxalinen als ungünstig, da die Ummetallierung 3-Lithiothiophen \rightarrow 2-Lithiothiophen gefördert wird, so daß in beträchtlichem Maße das unerwünschte 2-Thienylchinoxalin **1a** entsteht.

Das Dithienyl-Derivat **1b** ist bisher ebenfalls nur durch eine ringbildende Synthese dargestellt worden⁴⁾, wogegen das isomere **2b** und 2-(2-Thienyl)-3-(3-thienyl)chinoxalin (**2c**), das bei der Synthese von **2b** als Nebenprodukt (11%) anfiel, unbekannt waren.

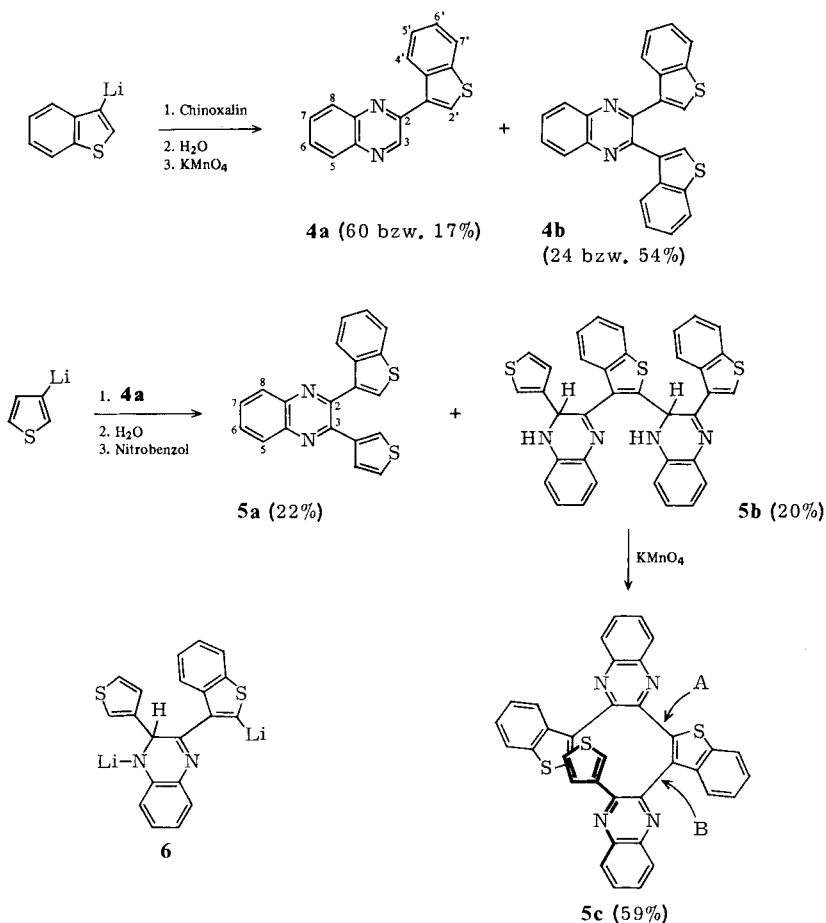


Die bei der Synthese von **1a**, **b** und **2** als Zwischenprodukte auftretenden, bislang unbekannt **Hydroaromaten 3a**, **b** und **c** konnten rein dargestellt werden. Zur Überführung dieser und analoger Zwischenstufen in die entsprechenden aromatischen Systeme sind Kaliumpermanganat oder Chloranil gut geeignet. Dagegen versagte Nitrobenzol als Oxidationsmittel bei **3a** sowie bei der unten erwähnten Verbindung **5b**.

B. Synthese von Benzo[*b*]thienylchinoxalinen⁷⁾

Analog wie die Verbindungen **1a**, **b** und **2a**, **b** wurden die Benzo[*b*]thien-3-ylchinoxaline **4a** und **b** aus 3-Lithiobenzo[*b*]thiophen erhalten. Auf die Isolierung der als Zwischenstufe auftretende Dihydro- bzw. Tetrahydroverbindung wurde verzichtet.

Verbindungen, in denen wie in den hier synthetisierten ein elektrophiler Heteroaromat mit einem nucleophilen verknüpft ist, zeigen die charakteristische Reaktivität der zugrunde liegenden heteroaromatischen Einzelsysteme nur stark abgeschwächt²⁾. Zur Prüfung, ob dennoch eine weitere nucleophile Substitution möglich ist und um gleich-



zeitig eine weitere Vorstufe für Heterocyclopolyaromaten-Synthesen zu erhalten, wurde **4a** mit 3-Lithiothiophen umgesetzt und nach Zugabe von Wasser mit Nitrobenzol bei 120°C oxidiert. Dabei wurde neben unveränderter Ausgangsverbindung **4a** (23%) und dem erwarteten Produkt **5a** (22%) der Tetrahydro-pentaaromat **5b** (20%) isoliert. Offensichtlich ließ sich dieses Nebenprodukt durch Nitrobenzol nicht oxidieren, was durch sterische Hinderung oder die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung bedingt sein mag. Die Dehydrierung zum Pentaaromat **5c** gelang mit Kaliumpermanganat.

Die plausibelste Erklärung für die Bildung von **5b** ist, daß die durch Addition von 3-Lithiothiophen an das Benzo[*b*]thiophen-Derivat **4a** entstandene Zwischenstufe, deren Hydrolyse und Dehydrierung **5a** ergibt, durch Umlithiierung in die Verbindung **6** übergeht, die sich dann an ein weiteres Molekül **4a** addiert.

C. ¹H-NMR- und MS-Spektren der neuen Verbindungen

Die angegebenen und nach den Synthesewegen wahrscheinlichen Strukturen der erhaltenen aromatischen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR- und Massenspektroskopie gesichert.

In den ¹H-NMR-Spektren der *Diaromaten* liegen die Resonanzsignale der 2-Thienyl- und 2-Benzo[*b*]thienyl-Protonen jeweils bei $\delta = 8.1$ und weisen somit eine starke Tieffeldverschiebung verglichen mit entsprechenden Signalen des Thiophens und Benzo[*b*]thiophens^{8,9} auf. Dieser mit dem Feldeffekt der Chinoxalin-N-Atome und durch Anisotropie erklärbare Effekt weist auf weitgehende Koplanarität der beiden Aromaten-Einheiten hin. – In den *Triaromaten* ist aufgrund sterischer Hinderung Planarität nicht anzunehmen; dementsprechend sind hier die Signale der oben genannten Protonen gegenüber den genannten Vergleichssubstanzen nicht wesentlich tieffeldverschoben. Bei dem *Pentaaromaten* **5c** schließlich zeigt sich gegenüber diesen Vergleichssubstanzen eine Hochfeldverschiebung der Thienyl- und Benzo[*b*]thienyl-Protonensignale^{8,9}, die bei den Thienyl-Protonen 0.5 ppm beträgt und vermutlich durch eine Spiralstruktur des *ortho*-verknüpften Polyaromaten hervorgerufen wird, da dadurch die Protonen zwischen die Ebenen aromatischer Ringe gelangen. Ein entsprechender Effekt wird bei den Dehydroooligomeren von **2a** und **4a** beobachtet^{7,10}.

Das *massenspektroskopische Verhalten* der synthetisierten *Di-* und *Triaromaten* ist hauptsächlich durch Schwefel- und Acetylen-Abspaltung bestimmt. Bei den *Triaromaten* wird regelmäßig ein intensiver M – 1-Peak beobachtet, was darauf hindeutet, daß, wie auch sonst bei *Triaromaten* mit *ortho*-Verknüpfung am mittleren Ring häufig beobachtet¹¹, durch Abspaltung eines H-Radikals und Ringschluß ein höher kondensiertes Kation entsteht. – Während bei den *Di-* und *Triaromaten* keine Fragmente auftreten, die auf die Spaltung der Bindungen zwischen den aromatischen Einheiten hindeuten, ist dies – in Übereinstimmung mit Beobachtungen an den Dehydroooligomeren von **2a** und **4a**^{7,10} – bei dem *Pentaaromaten* **5c** der Fall, was wesentlich zur Strukturklärung beitrug, da so ermittelt werden konnte, daß sich in der mittleren Position des Pentaaromaten eine Benzo[*b*]thiophen-Einheit befindet. Es erfolgt auf zweierlei Weise die Abspaltung eines *Diaromaten*-Radikals, nämlich durch Sprengung der Bindung A oder der Bindung B, wobei die letztere Spaltung überwiegt. – Der Mechanismus der Wasserstoff- und *Diaromaten*-Radikal-Abspaltung wird in einer gesonderten Arbeit behandelt werden.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* (Ka 144/27), dem *Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* (Forschungsprojekt „Polyarene“) und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N_2 in trockenen N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexan-Lösung (≈ 2 M) eingesetzt. – IR: Perkin-Elmer-Infracord 137. – UV: Unicam S.P. 800 (Leitz). – 1H -NMR: Varian A 56/60, HA 100 und FT Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, $\delta = 0.00$ ppm). – Siedebereiche des Petrolethers 30–60 °C.

1. Umsetzung von 2-Lithiothiophen mit Chinoxalin⁶⁾

1.1. Molverhältnis 1:1

a) *1,2-Dihydro-2-(2-thienyl)chinoxalin (3a)*: Man ließ zu 3.36 g (40 mmol) Thiophen in ca. 50 ml THF/Ether (1:2) bei 0 °C 40 mmol *n*BuLi tropfen und beließ noch 1.5 h bei 0–10 °C. Zu 5.20 g (40 mmol) Chinoxalin in 100 ml THF, die in einem zweiten Sulfierkolben auf –65 bis –70 °C vorgekühlt worden waren, drückte man im Laufe 1 h mit Stickstoff durch einen Teflonschlauch die 2-Lithiothiophen-Lösung und beließ weitere 16 h bei dieser Temp. Die Kühlung wurde entfernt und nach Erreichen der Raumtemp. mit Wasser hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wurde die etherische mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende blaßgelbe Öl wurde säulenchromatographisch (Al_2O_3 /Benzol) gereinigt. Umkristallisation aus Ether/Petrolether (1:1) ergab 7.71 g (90%) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 112 °C. – MS (70 eV): $m/e = 214$ (37%, M^+), 212 (100).

$C_{12}H_{10}N_2S$ (214.3) Ber. C 67.27 H 4.69 N 13.07 Gef. C 67.33 H 4.85 N 12.85

b) *2-(2-Thienyl)chinoxalin (1a)*: Durch Oxidation von 8.57 g (40 mmol) **3a** mit einer äquivalenten Menge in Aceton gelöstem Kaliumpermanganat bei 35–40 °C, Aufarbeitung analog 1.1.a) (ohne Säulenchromatographie) und Umkristallisieren aus absol. Ether erhielt man eine hellgelbe Substanz, Ausb. 7.47 g (88%), Schmp. 120–121 °C (Lit.⁵⁾ 117–119 °C). – 1H -NMR ($CDCl_3$; 100 MHz): $\delta = 7.08$ – 7.24 (m; 1H, 4'-H), 7.45 – 7.50 (m; 1H, 5'-H), 7.60 – 7.81 (m; 3H, 6-, 7-, 3'-H), 7.97 – 8.07 (m; 2H, 5-, 8-H), 9.19 (s; 1H, 3-H). – MS (70 eV): $m/e = 212$ (100%, M^+).

1.2. Molverhältnis 2-Lithiothiophen: Chinoxalin = 2:1

a) *1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-di(2-thienyl)chinoxalin (3b)*: Zu einer nach 1.1.a) dargestellten Lösung von 2-Lithiothiophen ließ man bei –70 °C innerhalb von ca. 2 h eine Lösung von 2.60 g (20 mmol) Chinoxalin in 100 ml THF tropfen, wobei sich die Reaktionslösung spontan dunkelrot bis schwarz färbte. Nach 20 h Belassen bei –70 °C wurde bei Raumtemp. mit Wasser hydrolysiert (Farbumschlag nach hellgelb) und analog 1.1.a) aufgearbeitet. Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Benzol/ CH_2Cl_2 3:1) des öligen Rohprodukts und Umkristallisieren der kristallinen Hauptfraktion (4.21 g) aus Benzol/Petrolether (2:1) ergab 4.17 g (70%) gelbe Kristalle mit Schmp. 115–117 °C. – 1H -NMR ($CDCl_3$; 100 MHz): $\delta = 3.93$ (s; 2H, NH), 4.62 (s; 2H, 2-, 3-H), 6.53–6.68 (m; 6H, 6-, 7-, 4', 4'', 5', 5''-H), 6.80–6.88 (m; 2H, 3', 3''-H), 7.16–7.22 (m; 2H, 5-, 8-H). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (57%, M^+), 201 (100).

$C_{16}H_{14}N_2S_2$ (298.4) Ber. C 64.39 H 4.73 N 9.38 Gef. C 64.17 H 4.92 N 8.93

b) *2,3-Di(2-thienyl)chinoxalin (1b)*: 5.97 g (20 mmol) **3b** wurden analog 1.1.b) oxidiert. Durch Umkristallisieren aus wasserfreiem Ether erhielt man 3.65 g (62%) gelbe Kristalle mit Schmp. 147–148 °C (Lit.⁴⁾ 143–144 °C). – 1H -NMR ($CDCl_3$; 100 MHz): $\delta = 6.96$ – 7.05 (m; 2H, 4',

4''-H), 7.22–7.26 (m; 2H, 5', 5''-H), 7.44–7.49 (m; 2H, 3', 3''-H), 7.62–7.72 (m; 2H, 6-, 7-H), 8.01–8.11 (m; 2H, 5-, 8-H). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (100%, M^+).

2. Umsetzung von 3-Lithiothiophen mit Chinoxalin⁷⁾

2.1. *Molverhältnis 1 : 1; 2-(3-Thienyl)chinoxalin (2a), 1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-di(3-thienyl)chinoxalin (3c) und 2,3-Di(3-thienyl)chinoxalin (2b)*: 16.30 g (100 mmol) 3-Bromthiophen wurden in 100 ml Ether bei -60°C innerhalb 30 min durch Zutropfen von 100 mmol nBuLi in *n*-Hexan lithiiert. Die weiterhin gekühlte Lösung wurde zu einer -60°C kalten Suspension von 13.03 g (100 mmol) Chinoxalin in 100 ml Ether getropft. Dann wurde innerhalb 14 h auf 20°C erwärmt, mit 50 ml Wasser (Aufhellung des Reaktionsgemisches) hydrolysiert und nach Zugabe von 10 ml Nitrobenzol 30 min auf 36°C erwärmt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel und leichter flüchtigen Reaktionsprodukte bei 1.5 Torr und Temp. bis 70°C wurde säulenchromatographiert (100 × 5 cm; $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$).

Man erhielt als 3. Fraktion: 12.31 g (58%) **2a** als farblose Kristalle mit Schmp. 91°C (aus Ethanol) (Lit.⁵⁾ $86-87^\circ\text{C}$).

Als 1. Fraktion wurden erhalten: 5.37 g (18%) **3c** als farblose Kristalle mit Schmp. 87°C (aus Ether). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 3.90$ (s; 2H, NH), 4.36 (s; 2H, 2-, 3-H), 6.45–6.63 (m; 4H, 6-, 7-H, Thienyl-H), 6.65–6.86 (m; 2H, Thienyl-H), 6.89–7.04 (m; 2H, Thienyl-H), 7.04–7.23 (m; 2H, 5-, 8-H). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (100%, M^+).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2$ (298.4)	Ber. C 64.39	H 4.73	N 9.39
	Gef. C 64.23,	64.50	H 4.58, 4.49
			N 9.28, 9.25

Zur Aromatisierung von **3c** wurden 2.98 g (10 mmol) mit 7.37 g (30 mmol) Chloranil in 50 ml Benzol 5 h auf 80°C erhitzt. Es wurde eingengt, mit 100 ml Ether aufgenommen, zuerst mit wäßriger Kalilauge bis zur weitgehenden Entfärbung, dann mit Wasser gewaschen und wieder eingengt. Die Kugelrohrdestillation ergab 2.31 g (78%) blaßgelbes, kristallines **2b** (siehe 2.2.).

Als 2. Fraktion fielen 0.87 g (4.1%) 2-(2-Thienyl)chinoxalin (**1a**) an (siehe 1.1.b).

2.2. *Molverhältnis 3-Lithiothiophen : Chinoxalin = 2 : 1; 2,3-Di(3-thienyl)chinoxalin (2b) und 2-(2-Thienyl)-3-(3-thienyl)chinoxalin (2c)*: 100 mmol 3-Bromthiophen wurden analog 2.1. lithiiert. Anschließend wurden bei -60°C 6.52 g (50 mmol) festes Chinoxalin zugegeben. Nach gleich verlaufender Reaktion und Aufarbeitung wie bei 2.1. und Hydrolyse mit 20 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und bis zur bleibenden Violettfärbung bei $\approx 20^\circ\text{C}$ mit in Aceton gelöstem Kaliumpermanganat versetzt. Danach wurde eingengt, mit Chloroform aufgenommen, filtriert und säulenchromatographiert (100 × 5 cm; $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$).

Als 2. bzw. 3. Fraktion erhielt man: 7.51 g (51%) blaßgelbes, kristallines **2b** mit Schmp. 139°C (aus Ethanol) (Lit.¹²⁾ $134-135^\circ\text{C}$ bzw. 1.70 g (16%) **2a** als farblose Kristalle mit Schmp. 91°C (aus Ethanol) (Lit.⁵⁾ $86-87^\circ\text{C}$).

Als 1. Fraktion fielen an: 1.60 g (11%) blaßgelbes, kristallines **2c** mit Schmp. 142°C (aus Ethanol). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 100 MHz): $\delta = 6.95-7.05$ (m; 2H, Thienyl-H), 7.20–7.48 (m; 3H, Thienyl-H), 7.55–7.84 (m; 3H, 6-, 7-H, Thienyl-H), 7.95–8.20 (m; 2H, 5-, 8-H). – MS (70 eV): $m/e = 294$ (52%, M^+), 111 (100).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (294.4)	Ber. C 65.28	H 3.42	N 9.52
	Gef. C 65.32, 65.11	H 3.42, 3.40	N 9.65, 9.53

3. Umsetzung von 3-Lithiobenzol[b]thiophen mit Chinoxalin⁷⁾

3.1. *Molverhältnis 1 : 1; 2-(Benzol[b]thien-3-yl)chinoxalin (4a)*: 42.60 g (200 mmol) 3-Brombenzol[b]thiophen wurden in 150 ml Ether wie in 2.1. mit 200 mmol nBuLi lithiiert und dann mit 26.00 g (200 mmol) Chinoxalin in 150 ml Ether zur Reaktion gebracht. Es wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase einmal mit 100 ml

CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden eingengt, es wurde mit Aceton aufgenommen und mit Permanganat in Aceton bis zur bleibenden Violettfärbung bei ca. 20°C oxidiert. Nach Einengen wurde der Rückstand mit CHCl₃ aufgenommen und das gelöste Produktgemisch säulenchromatographiert (160 × 13 cm; SiO₂/CHCl₃).

Als 2. Fraktion wurden erhalten: Nach Kristallisieren aus Ethanol und Umkristallisieren aus Ether 31.48 g (60%) **4a** als farblose Nadeln mit Schmp. 134°C. – UV (CHCl₃): λ_{max} (lg ε) = 245 (4.5), 318 (3.9), 356 nm (4.1). – ¹H-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 7.30–7.40 (m; 2H), 7.65–8.00 (m; 3H), 8.05–8.20 (m; 3H, 8-, 5-, 2'-H), 8.82–8.92 (m; 1H, 4'-H), 9.28 (s; 1H, 3-H). – MS (70 eV): *m/e* = 262 (100%, M⁺).

C₁₆H₁₀N₂S (262.3) Ber. C 73.26 H 3.84 N 10.68
Gef. C 73.13, 73.27 H 3.83, 3.82 N 10.58, 10.60

Als 1. Fraktion: 9.46 g (24%) **4b** (siehe 3.2.).

3.2. *Molverhältnis 2:1; 2,3-Di(benzo[b]thien-3-yl)chinoxalin (4b)*: Unter analogen Bedingungen wie bei 2.1. wurden 4.26 g (20 mmol) 3-Brombenzo[b]thiophen in 100 ml Ether, 20 mmol nBuLi und 1.30 g (10 mmol) Chinoxalin zur Reaktion gebracht. Dann wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert, mit Permanganat in Aceton analog 3.1. oxidiert und mit CHCl₃ aufgenommen. Bei der Säulenchromatographie (130 × 3 cm; SiO₂/CHCl₃) wurden als 1. Fraktion erhalten: 2.13 g (54%) **4b** nach Kristallisieren aus Ethanol und Umkristallisieren aus Ether als gelbe Nadeln mit Schmp. 182°C. – ¹H-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 7.20–7.45 (m; 6H), 7.68–7.90 (m; 4H), 7.90–8.10 (m; 2H), 8.10–8.32 (m; 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 394 (100%, M⁺).

C₂₄H₁₄N₂S₂ (394.5) Ber. C 73.07 H 3.58 N 7.10
Gef. C 72.94, 72.80 H 3.62, 3.55 N 7.10, 7.17

Als 2. Fraktion wurden erhalten: 0.45 g (17%) **4a** (siehe 3.1.).

4. Umsetzung von 3-Lithiothiophen mit **4a**

4.1. *2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-(3-thienyl)chinoxalin (5a)*: Man lithiierte 8.15 g (50 mmol) 3-Bromthiophen in 50 ml Ether analog 2.1. mit 50 mmol nBuLi und ließ dann zu einer –60°C kalten Suspension von 13.12 g (50 mmol) **4a** in 200 ml Ether tropfen. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches innerhalb von 14 h auf 20°C wurde mit 50 ml Wasser hydrolysiert, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Die organische Phase wurde abgetrennt, eingengt und mit dem Niederschlag vereinigt. Nach Zugabe von 10 ml Nitrobenzol wurde 1 h auf 120°C erhitzt. Man destillierte die flüchtigen Bestandteile bei 0.05 Torr und Temp. bis 100°C ab und digerierte den festen Rückstand mit 100 ml Essigsäure-ethylester bei 30°C. Als unlöslicher Rückstand wurden 2.90 g **5b** (siehe 4.2.) abgetrennt und später mit der 1. Fraktion der Säulenchromatographie vereinigt. Die filtrierte Lösung wurde eingengt und säulenchromatographiert (80 × 5 cm; SiO₂/Benzol).

1. Fraktion: siehe 4.2. Als 2. Fraktion wurden erhalten: 3.71 g (22%) **5a** als blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 137°C (aus Ethanol/Aceton). – ¹H-NMR (CDCl₃; 100 MHz): δ = 7.05–7.55 (m; 6H), 7.60–8.00 (m; 4H), 8.00–8.20 (m; 2H, 5-, 8-H). – MS (70 eV): *m/e* = 344 (100%, M⁺).

C₂₀H₁₂N₂S₂ (344.5) Ber. C 69.74 H 3.51 N 8.13
Gef. C 69.90, 70.03 H 3.57, 3.60 N 7.99, 7.99

3. Fraktion: 3.01 g (23%) Ausgangsverbindung **4a**.

4.2. *3-(Benzo[b]thien-3-yl)-1,2-dihydro-2-[3-[3,4-dihydro-3-(3-thienyl)-2-chinoxalinyl]benzo[b]thien-2-yl]chinoxalin (5b)*: Die bei 4.1. als 1. Fraktion erhaltene Substanz (0.40 g) war IR-spektroskopisch mit dem bei 4.1. erhaltenen kristallinen Rückstand identisch. Durch Umkristallisieren der vereinigten Fraktionen aus Benzol erhielt man 3.09 g (20%) gelbe Kristalle mit Schmp. 232–233°C. – ¹H-NMR (DMSO; 90 MHz): δ = 3.30 (s; 2H, NH), 5.91–5.96 (m; 2H),

6.78–7.52 (m; 14H), 7.85–8.10 (m; 4H), 8.30 (s; 1H), 9.16–9.27 (m; 1H). – MS (70 eV): m/e = 608 (25%, M^+), 407 (100).

$C_{36}H_{24}N_4S_3$ (608.8) Ber. C 71.02 H 3.97 N 9.20 Gef. C 71.17 H 3.99 N 8.94

4.3. 2-(Benzo[b]thien-3-yl)-3-[3-[(3-thienyl)-2-chinoxaliny]benzo[b]thien-2-yl]chinoxalin (**5c**): Zur Rearomatisierung der Tetrahydroverbindung **5b** wurden hiervon 1.22 g (2.0 mmol) in $CHCl_3$ suspendiert und bis zur bleibenden Violettfärbung mit Kaliumpermanganat in Aceton versetzt. Nach Einengen der Mischung wurde Benzol (150 ml) zugesetzt und filtriert. Reinigung über SiO_2 und Umkristallisieren aus Benzol ergaben 0.72 g (59%) **5c** in blaßgelben Kristallen mit Schmp. $156^\circ C$. – 1H -NMR ($CDCl_3$; 100 MHz): δ = 6.60–7.20 (m; 4H), 7.29 (s; 1H), 7.32–8.10 (m; 15H). – MS (70 eV): m/e = 604 (53%, M^+), 343 (100).

$C_{36}H_{20}N_4S_3$ (604.8) Ber. C 71.50 H 3.33 N 9.26 Gef. C 71.43 H 3.33 N 9.02

¹) XXIV. Mitteil.: Th. Kauffmann und A. Mitschker, Tetrahedron Lett. **1977**, 393.

²) Vgl. Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).

³) J. Druey und A. Hüni, Helv. Chim. Acta **35**, 2301 (1952).

⁴) I. Deschamps, W. J. King und F. F. Nord, J. Org. Chem. **14**, 184 (1949).

⁵) S. Gronowitz, Ark. Kemi **11**, 519 (1957).

⁶) M. Ghanem, Diplomarbeit, Univ. Münster 1974.

⁷) R. Otter, Dissertation, Univ. Münster 1977.

⁸) R. A. Hoffman und S. Gronowitz, Ark. Kemi **15**, 45 (1960).

⁹) The Aldrich Library of NMR-Spectra, Bd. VIII, S. 81, Aldrich Chemical Company, Milwaukee 1974.

¹⁰) G. Helming, Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1981.

¹¹) Vgl. l. c.¹⁾.

¹²) E. E. Campaigne und R. C. Burgeois, J. Am. Chem. Soc. **75**, 2702 (1953).

[184/81]