

## 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophen, ein anelliertes reaktives Dien

Gerald Dyker und Richard P. Kreher\*

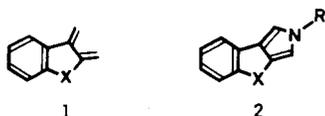
Fachbereich Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Universität Dortmund,  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 11. Januar 1988

### 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophene, a Reactive Anellated Diene

The *cis* configured annellated diene **4** is generated in solution by the reaction of the easily accessible 2,3-bis(bromomethyl)benzo[*b*]thiophene (**3**) with sodium iodide. In the presence of CC or NN dienophiles [4 + 2] cycloaddition reactions take place and lead to **5**, **6**, **11**, and **12** with acceptable yields. This annellation method is useful for the synthesis of polycyclic compounds.

*o*-Chinoide Bismethylenarene haben eine extreme Dien-Reaktivität und werden als reaktive Zwischenstufen bei stereoselektiven Synthesen von Stereoiden eingesetzt<sup>1)</sup>. Das synthetische Potential von 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenindolen (**1**, X = N-R) wird vor allem zur Synthese von Indolalkaloiden genutzt<sup>2)</sup>; das reaktive Dien-System ist in den isolierbaren 2,4-Dihydropyrrolo[3,4-*b*]indolen (**2**, X = NCH<sub>3</sub>) über das konjugationsfähige Heteroatom stabilisiert<sup>3)</sup>. Die kinetische Reaktivität ist trotzdem beachtlich und ermöglicht interessante Cycloadditions- und Isomerisierungsreaktionen. Nach vorläufigen Befunden sind die isoelektronischen tricyclischen S-Heterocyklen **2** (X = S) gleichfalls isolierbar<sup>4)</sup>.

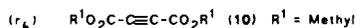
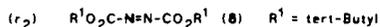
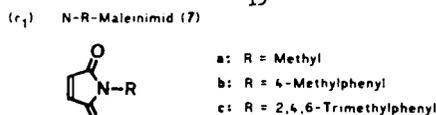
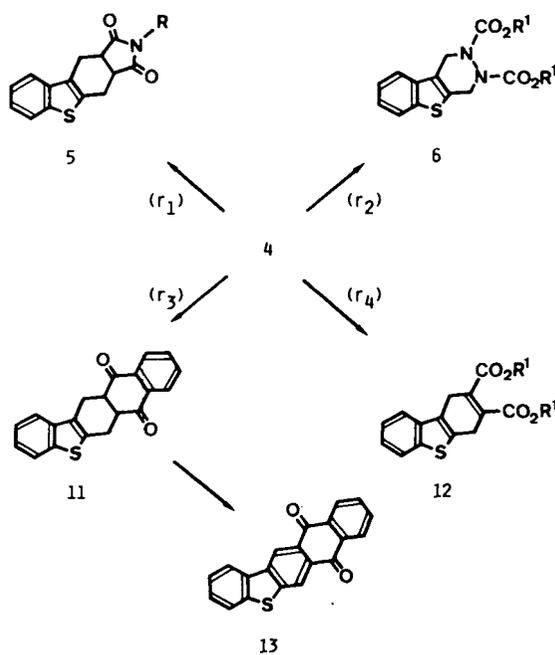


2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophen (**4**) ist bisher unbekannt, während für das valenztautomere 1,2-Dihydrobenzo[*b*]cyclobuta[*d*]thiophen ein vierstufiges Syntheseverfahren von Nekers und Wagenaar<sup>5)</sup> angegeben wird. Die Existenz des monocyclischen 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophens ist durch unabhängige Bildungsmethoden (Vakuumpyrolyse) und Abfangreaktionen gesichert<sup>6)</sup>. Ähnlich dem 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenindol **1** (X = NCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>7)</sup> sollte das isoelektronische *o*-chinoide  $\pi$ -System **4** einerseits aus einfach zugänglichen Edukten unter milden Bedingungen erzeugt und andererseits in Lösung unmittelbar mit Dienophilen umgesetzt werden; diese Randbedingungen sind rationell und essentiell für präparative Anwendungen.

Benzo[*b*]thiophen wird nach Ried und Grabosch<sup>8)</sup> mit Paraformaldehyd und Bromwasserstoff in Eisessig (15 min, 60°C; 1.5 h, Raumtemp.) umgesetzt. Durch zweifache Brommethylierung wird 2,3-Bis(bromomethyl)benzo[*b*]thiophen (**3**, Ausb. 60%) erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die 2H-Singulets der nachbarständigen CH<sub>2</sub>-Gruppen deutlich getrennt ( $\delta$  = 4.75 und 4.80); im Massenspektrum ist nach sukzessiver Abspaltung der Bromatome das Fragment-Ion M<sup>+</sup> - 2 Br der Basispeak.



Das bifunktionelle Benzo[*b*]thiophen **3** wird mit Natriumiodid in Dimethylformamid bei 50–60°C umgesetzt. Durch eine Iodid-Ionen-induzierte 1,4-Eliminierung dürfte das extrem reaktive anellierte Dien **4** entstehen. Abfangreaktionen mit *N*-R-Maleinimiden **7a–c** sind erfolgreich und werden auch durch sterisch anspruchsvolle Arylreste nicht verhindert. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen die Konstitution und ermöglichen Folgerungen zur bevorzugten Konformation; der Rest R = 2,4,6-Trimethylphenyl ist eine geeignete spektroskopische Sonde. Neben zwei 3H-Singulets im Normalbereich ( $\delta$  = 2.06 und 2.23) fällt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Cycloaddukts **5c** ein 3H-Singulett bei  $\delta$  = 0.99 durch eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Diese *o*-ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe liegt aufgrund der Hetaren-seitigen Orientierung des dienophilen Struktursegments im abschirmenden Anisotropiebereich<sup>9)</sup> des Benzo[*b*]thiophens.



Die Existenz des anellierten Dien-Systems **4** kann gleichfalls durch Cycloaddition mit 1,4-Naphthochinon (**9**) gesichert werden. Das Cycloaddukt **11** (Ausb. 79%) liegt nach spektroskopischen Befunden (IR:  $\nu$  = 1685 cm<sup>-1</sup>) in der Carbonyl-Form vor und kann unter basischen Bedingungen (KOH/Ethanol) mit Sauerstoff praktisch quantitativ zum anellierten Anthrachinon **13** oxidiert werden.

Die Cycloadditionsreaktion mit Ethindicarbonsäure-dimethylester (**10**) führt erwartungsgemäß zum 1,4-Dihydro-dibenzothiophen **12** (Ausb. 36%).

Mit dem reaktiven NN-Dienophil **8** tritt gleichfalls Cycloaddition ein; die Anellierung des Pyridazin-Ringes zu **6** gelingt mit 50proz. Ausbeute. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind komplex; dafür dürften Konformations- und Inversionsgleichgewichte verantwortlich sein. Ähnliche spektroskopische Effekte sind von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2-pyridazindicarbonsäure-dialkylestern bekannt<sup>10,11</sup>.

Mit der gleichen Synthesefolge kann unabhängig die Existenz des 2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]furans (**1**, X = O) bestätigt werden, das nach Chou und Trahanovsky<sup>12</sup> bei der Vakuumpyrolyse von (2-Methylbenzo[*b*]furan-3-ylmethyl)benzoat entsteht. Die Abfangreaktion mit dem CC-Dienophil **7c** ist erfolgreich und die Konfiguration des korrespondierenden Cycloadduktes aufschlußreich<sup>3</sup>. Dieser unabhängige Zugang ist für präparative Anwendungen rationell und vorteilhaft.

Aufgrund des praktikablen Verfahrens kann das Synthesepotential der heteroanellierten Diene **1** (X = O) und **4** durch [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen mit CC- und NN-Dienophilen vielfältig zur Gewinnung von polycyclischen Heteraren genutzt werden.

Diese Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi-Gerät (SMR 20) und Kofler Heitzschmikroskop Reichert Thermovar HT 1 B 11. —  $^1\text{H}$ -NMR (TMS interner Standard): Bruker AM 300 (300 MHz). —  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AM 300 (75 MHz). — IR (KBr-Preßlinge): Perkin Elmer 457 und 325 sowie Philips PU 9706. — UV-VIS: Varian MAT Cary 17D. — MS: Atlas MAT CH 5 und CH 7 sowie Finnigan MAT 8230. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt und Analytisches Labor des Instituts für Chemie der Universität Dortmund.

**2,3-Bis(brommethyl)benzo[*b*]thiophen (3)**: 8.5 g (0.28 Moläquivalente) Paraformaldehyd suspendiert man in 40 ml Eisessig und leitet unter Rühren Bromwasserstoff ca. 1 h bei Raumtemp. bis zur vollständigen Lösung des Feststoffs ein. 9.39 g (70.0 mmol) Benzo[*b*]thiophen werden zugefügt; danach wird 15 min auf 60°C erhitzt und 1.5 h bei Raumtemp. nachgerührt. Die Reaktionslösung kühlt man auf -20°C und saugt den Niederschlag ab. Das Filtrat wird zur Zerstörung des *canzerogenen* Bis(brommethyl)ethers mit ca. 50 ml konz. Ammoniak/Methanol (1:3) versetzt. Das dunkle Rohprodukt (19.2 g, 86%) wird aus 70 ml Benzol/Petrolether (1:1) umkristallisiert. Ausb. 13.5 g (60%) **3**, gelbliche Kristalle mit Schmp. 132–135°C. 0.50 g werden aus 4 ml Aceton umkristallisiert; Ausb. 0.17 g farblose Kristalle mit Schmp. 137°C (Lit.<sup>9</sup>) 138–139°C). — IR (KBr):  $\nu = 1440\text{ cm}^{-1}$ , 1430, 1215, 1200, 1160, 1140, 770, 735. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 228 nm (4.08), 248 (3.85; sh), 285 (3.85), 303 (3.78; sh). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 4.75$  (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 4.80 (s; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.40, 7.46 (m; 2H, 5,6-H), 7.79, 7.82 (m; 2H, 4,7-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.86$  (t, CH<sub>2</sub>), 24.50 (t, CH<sub>2</sub>), 122.11, 122.56, 124.86, 125.72 (d, C-4,5,6,7), 130.51, 137.75, 138.87, 138.93 (s, C-2,3,3a,7a). — MS (70 eV; 75°C):  $m/z$  (%) = 322/320/318 (8/15/8, M<sup>+</sup>), 241/239 (53/50, M<sup>+</sup> - Br), 161 (12), 160 (100, M<sup>+</sup> - 2 Br), 115 (30).

**C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>S (320.1)** Ber. C 37.53 H 2.52 Gef. C 37.66 H 2.48

Umsetzungen von **2,3-Dihydro-2,3-bismethylenbenzo[*b*]thiophen (4)** mit Dienophilen<sup>13</sup>

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.32–0.64 g (1.0–2.0 mmol) **3** werden mit 0.3–0.6 g (2–4 mmol) Natriumiodid und 1–4 mmol Di-

enophil in 10 ml absol. Dimethylformamid unter Argon gerührt. Nach Konzentrieren der dunkelroten Suspension nimmt man den öligen Rückstand in 30–50 ml Dichlormethan auf und schüttelt mit 10–50 ml 10proz. wäßriger Natriumthiosulfat-Lösung. Die organische Phase wird mit 2mal 10 ml Wasser gewaschen und mit CaCl<sub>2</sub> oder MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und das Rohprodukt durch Umkristallisieren oder durch SC gereinigt.

**1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-methylthiophen-2,3-dicarboximid (5a)**: 0.64 g (2.0 mmol) **3** werden mit 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid und 0.22 g (2.0 mmol) **7a** in 10 ml absol. Dimethylformamid 1.5 h bei 50°C gerührt. Das ölige Rohprodukt, 0.56 g (> 100%), löst man in 20 ml Dichlormethan/10 ml 2-Propanol und konzentriert auf ca. 5 ml. Der Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0.52 g (96%) **5a**, gelbliche Kristalle mit Schmp. 188–193°C. 0.35 g werden bei 110°C/0.005 Torr sublimiert. Ausb. 0.18 g farblose Kristalle mit Schmp. 193°C. — IR (KBr):  $\nu = 1695\text{ cm}^{-1}$ , 1435, 1380, 1290. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 200 nm (4.59), 231 (4.42), 238 (4.28; sh), 263 (3.81), 268 (3.81), 291 (3.43), 300 (3.45). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.85$  (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.87–2.94 (m; 1H), 3.06–3.13 (m; 1H), 3.40–3.56 (m; 4H), 7.29, 7.37 (m; 2H, 7,8-H), 7.67, 7.77 (m, 2H, 6,9-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 22.64$ , 24.61 (t, C-1,4), 25.24 (q, NCH<sub>3</sub>), 39.26, 40.06 (d, C-2,3), 120.54, 122.42, 124.08, 124.22 (d, C-6,7,8,9), 128.48, 134.12, 138.13, 138.59 (s, C-4a,5a,9a,9b), 178.93 (s, CO), 179.28 (s, CO). — MS (70 eV; 100°C):  $m/z$  (%) = 271 (64, M<sup>+</sup>), 185 (23), 184 (16), 160 (100), 115 (21), 92 (17), 58 (11).

**C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S (271.3)** Ber. C 66.40 H 4.83 N 5.16

Gef. C 66.55 H 4.76 N 5.13

**1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-(4-methylphenyl)dibenzothiophen-2,3-dicarboximid (5b)**: 0.64 g (2.0 mmol) **3** werden mit 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid und 0.37 g (2.0 mmol) **7b** in 10 ml absol. Dimethylformamid 3 h bei 100°C gerührt. Das ölige Rohprodukt wird aus 30 ml Ether umkristallisiert; Ausb. 0.43 g (62%) **5b**, gelbliche Kristalle mit Schmp. 163–165°C. Die Fraktion löst man in 20 ml Dichlormethan/10 ml 2-Propanol und konzentriert auf ca. 5 ml. Der Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0.40 g (58%) **5b**, farblose Kristalle mit Schmp. 166 bis 167°C. — IR (KBr):  $\nu = 1705\text{ cm}^{-1}$ , 1690, 1515, 1400, 1185, 1175, 820, 765, 750, 730. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (4.52), 263 (3.83), 291 (3.39), 300 (3.39). —  $^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.30$  (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.96–3.03 (m; 1H), 3.15–3.22 (m; 1H), 3.49–3.64 (m; 4H), 6.88 (m; 2H, Phenyl-H), 7.14 (m; 2H, Phenyl-H), 7.30, 7.37 (m; 2H, 7,8-H), 7.68, 7.79 (m; 2H, 6,9-H). —  $^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 21.13$  (q, CH<sub>3</sub>), 23.03, 25.11 (t, C-1,4), 39.56, 40.29 (d, C-2,3), 120.61, 122.46, 124.15, 124.29 (d, C-6,7,8,9), 125.98, 129.60 (d, C-2',3',5',6'), 128.71, 128.96, 134.08, 138.11, 138.60, 138.60 (s, C-4a,5a,9a,9b,1',4'), 178.10 (s, CO), 178.40 (s, CO). — MS (70 eV; 150°C):  $m/z$  (%) = 347 (81, M<sup>+</sup>), 186 (63), 185 (100), 184 (93), 160 (50), 115 (30), 107 (22), 91 (21).

**C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S (347.4)** Ber. C 72.60 H 4.93 N 4.03

Gef. C 72.34 H 4.82 N 4.02

**1,2,3,4-Tetrahydro-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)dibenzothiophen-2,3-dicarboximid (5c)**: 0.64 g (2.0 mmol) **3** werden mit 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid und 0.43 g (2.0 mmol) **7c** in 10 ml absol. Dimethylformamid 1.5 h bei 50°C gerührt. Ausb. 0.61 g (81%) **5c**; das ölige Rohprodukt löst man in 5 ml Dichlormethan/3 ml Methanol und konzentriert auf ca. 2 ml. Der Niederschlag wird abgesaugt und i. Vak. über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0.30 g (40%) **5c**, farblose Kristalle mit Schmp. 235–236°C. — IR (KBr):  $\nu = 1705\text{ cm}^{-1}$ , 1380, 1210, 1195, 765. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 229 nm (4.42), 238 (4.37; sh), 262 (3.81), 270 (3.79; sh), 290 (3.39), 299 (3.39). —  $^1\text{H}$ -

NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.94 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.87–2.94 (m; 1H), 3.10–3.17 (m; 1H), 3.58–3.77 (m; 4H), 6.67 (s; 1H, Phenyl-H), 6.87 (s; 1H, Phenyl-H), 7.29, 7.36 (m; 2H, 7,8-H), 7.69, 7.78 (m; 2H, 6,9-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.92 (q, CH<sub>3</sub>), 17.62 (q, CH<sub>3</sub>), 20.96 (q, CH<sub>3</sub>), 23.37, 25.33 (t, C-1,4), 40.00, 40.74 (d, C-2,3), 120.47, 122.36, 124.09, 124.31, 128.93, 129.12 (d, C-6,7,8,9,3',5'), 127.39, 134.37, 134.72, 135.17, 138.13, 138.63, 139.09 (s, C-4a,5a,9a,9b,1',2',4',6'), 177.96 (s, CO), 178.38 (s, CO); ein Singulett ist überlagert. – MS (70 eV; 180°C): *m/z* (%) = 375 (88, M<sup>+</sup>), 185 (100), 184 (45), 160 (19), 120 (15), 115 (18), 91 (17).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S (375.5) Ber. C 73.57 H 5.64 N 3.73  
Gef. C 73.46 H 5.78 N 3.72

**1,2,3,4-Tetrahydro[1]benzothieno[2,3-*d*]pyridazin-2,3-dicarbon-säure-di-*tert*-butylester (6):** 0.64 g (2.0 mmol) **3** werden mit 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid und 0.46 g (2.0 mmol) **8** in 10 ml absol. Dimethylformamid 1.5 h bei 60°C gerührt. Das ölige Rohprodukt, 0.91 g (>100%), wird durch SC (Kieselgel/Dichlormethan; R<sub>f</sub> = 0.91, 0.30; *l* = 20 cm, *d* = 2 cm) gereinigt und die isolierte Fraktion mit R<sub>f</sub> = 0.30 aus 3 ml Ether/5 ml *n*-Pentan bei –25°C umkristallisiert. Ausb. 0.39 g (50%) **6**, gelbliche Kristalle mit Schmp. 128°C. – IR (KBr): ν = 1700 cm<sup>-1</sup>, 1395, 1365, 1230, 1170, 1155, 760. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 199 nm (4.42), 230 (4.47), 258 (3.83), 263 (3.82; sh), 280 (3.34; sh), 286 (3.34; sh), 288 (3.37), 297 (3.42). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.49 [s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 [s; 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 4.3–4.8 (m; 2H), 4.9–5.4 (m; 2H), 7.27–7.42 (m, 2H), 7.50–7.63 (m; 1H), 7.73–7.85 (m; 1H); sämtliche <sup>1</sup>H-NMR-Signale sind verbreitert; die Signale der Tieftemperaturmessung (–55°C) sind nur unwesentlich feiner strukturiert. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.22 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 28.25 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.89, 43.68 (t, verbr., C-1,4), 81.35 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 81.61 [q, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 120.26 (s, verbr.), 122.56 (d), 124.35 (d), 124.44 (d), 126.06 (s, verbr.), 132.24 (s, verbr.), 136.66 (s), 138.51 (s), 154.25 (s, verbr.; 2 CO). – MS (70 eV; 100°C): *m/z* (%) = 390 (2, M<sup>+</sup>), 334 (2, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 290 (3, M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CO<sub>2</sub>), 278 (12, M<sup>+</sup> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 261 (18), 235 (14), 234 (76, M<sup>+</sup> – 2C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> – CO<sub>2</sub>), 217 (25), 190 (36), 189 (30), 173 (54), 161 (35), 160 (79), 115 (34), 58 (94), 57 (40), 56 (22), 44 (74), 43 (100), 41 (74).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (390.5) Ber. C 61.52 H 6.71 N 7.17  
Gef. C 61.46 H 6.99 N 6.92

**6,6a,12a,13-Tetrahydroantra[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophen-7,12-dion (11):** 0.32 g (1.0 mmol) **3** werden mit 0.30 g (2.0 mmol) Natriumiodid und 0.16 g (1.0 mmol) **9** in 10 ml Dimethylformamid 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das ölige Rohprodukt, 0.42 g (>100%), kristallisiert man aus 50 ml Methanol aus; Ausb. 0.25 g (79%) **11**, farblose Kristalle mit Schmp. 173–178°C. 0.20 g werden durch SC (Kieselgel/Dichlormethan; R<sub>f</sub> = 0.90, *l* = 20 cm, *d* = 2 cm) gereinigt. Ausb. 0.14 g **11**, farblose Kristalle mit Schmp. 193–197°C. – IR (KBr): ν = 1695 cm<sup>-1</sup>, 1685, 1595, 1260, 755, 750, 730, 725. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 226 nm (4.73), 255 (4.21, sh), 289 (3.38), 299 (3.62). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.88–3.25 (m; 3H), 3.45–3.52 (m; 1H), 3.67–3.77 (m; 2H), 7.28–7.35 (m; 2H, Aromaten-H), 7.53 (m; 1H, Aromaten-H), 7.74–7.81 (m; 3H, Aromaten-H), 8.05–8.12 (m; 2H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.66, 24.81 (t, C-6,13), 46.72, 47.47 (d, C-6a,12a), 120.48, 122.25, 124.04, 124.12, 126.90, 127.05, 134.46, 134.46 (d, C-1,2,3,4,8,9,10,11), 126.31, 133.73, 133.84, 133.91, 138.49, 138.69 (s, C-4a,5a,7a,11a, 13a,13b), 196.65 (s, CO), 197.42 (s, CO). – MS (70 eV; 100°C): *m/z* (%) = 319 (23), 318 (100, M<sup>+</sup>), 303 (16), 302 (12), 301 (51, M<sup>+</sup> – OH), 300 (34), 271 (21), 185 (12), 184 (14), 160 (12), 145 (10).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (318.4) Ber. C 75.45 H 4.43 Gef. C 75.56 H 4.41  
**Antra[2,3-*b*]benzo[*d*]thiophen-7,12-dion (13):** 0.16 g (0.50 mmol) **11** löst man in 10 ml gesättigter ethanolischer KOH-Lösung und

leitet unter Rühren Prebluft ein. Nach 3 h bei Raumtemp. wird mit 30 ml 10proz. Salzsäure versetzt, der Niederschlag abgesaugt und mit 2mal 5 ml Wasser gewaschen. Ausb. 0.15 g (95%) **13**, gelbe Kristalle mit Schmp. 290°C. – IR (KBr): ν = 1665 cm<sup>-1</sup>, 1595, 1580, 1325, 1300, 1280, 950, 730, 710. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 222 nm (4.53), 250 (4.49), 264 (4.36), 302 (4.52), 392 (3.80). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.54–7.61 (m; 2H), 7.79–7.86 (m; 2H), 7.89–7.94 (m; 1H), 8.33–8.41 (m; 3H), 8.79 (s; 1H, 6-H), 9.06 (s; 1H, 13-H). – MS (70 eV; 230°C): *m/z* (%) = 315 (27), 314 (100, M<sup>+</sup>), 286 (32, M<sup>+</sup> – CO), 258 (57, M<sup>+</sup> – 2 CO), 213 (22), 129 (22), 76 (20), 51 (22).

C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S (314.4) Ber. C 76.41 H 3.21 Gef. C 76.70 H 2.98

**1,4-Dihydrodibenzothiophen-2,3-dicarbon-säure-dimethylester (12):** 0.64 g (2.0 mmol) **3** werden mit 0.60 g (4.0 mmol) Natriumiodid und 0.37 g (4.0 mmol) **10** in 10 ml absol. Dimethylformamid 21 h bei Raumtemp. gerührt. Das ölige Rohprodukt, 0.81 g (>100%), wird aus 3 ml Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.22 g (36%) **12**, farblose Kristalle mit Schmp. 96–98°C. Nach Umkristallisieren aus 4 ml Methanol erhält man 0.15 g (24%) farblose Kristalle mit Schmp. 100°C. – IR (KBr): ν = 1740 cm<sup>-1</sup>, 1725, 1655, 1445, 1430, 1350, 1270, 1245, 1205, 1170, 1060, 770, 755. – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 200 nm (4.42), 230 (4.49), 261 (3.80, sh), 290 (3.34), 298 (3.36). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.72, 3.82 (AA'BB'; 4H, 2CH<sub>2</sub>), 3.84 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.87 (s; 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.28–7.39 (m; 2H, 7,8-H), 7.55, 7.77 (m; 2H, 6,9-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 27.12, 28.30 (t, C-1,4), 52.50 (q, 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 120.73, 122.34, 124.24, 124.34 (d, C-6,7,8,9), 124.59, 131.32, 131.50, 133.25, 137.89, 138.82 (s, C-2,3,4a,5a,9a,9b), 167.63 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 168.34 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV; 100°C): *m/z* (%) = 302 (44, M<sup>+</sup>), 271 (54), 270 (100, M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub>), 243 (21, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 211 (83, M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> – OCH<sub>3</sub>), 184 (90, M<sup>+</sup> – 2 CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 183 (46), 139 (37), 59 (27).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S (302.3) Ber. C 63.56 H 4.67 Gef. C 63.77 H 4.64

#### CAS-Registry-Nummern

**3:** 99074-13-2 / **4:** 113354-58-8 / **5a:** 113354-59-9 / **5b:** 113354-63-5 / **5c:** 113354-64-6 / **6:** 113354-60-2 / **7a:** 930-88-1 / **7b:** 1631-28-3 / **7c:** 95-15-8 / **8:** 870-50-8 / **9:** 130-15-4 / **10:** 762-42-5 / **11:** 113354-61-3 / **12:** 113354-62-4 / **13:** 13781-50-5

- R. L. Funk, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Soc. Rev.* **9** (1980) 41.
- P. Magnus, T. Gallagher, P. Brown, P. Pappalardo, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 35.
- R. P. Kreher, G. Dyker, *Z. Naturforsch., Teil B.* **42** (1987) 473.
- <sup>4a)</sup> G. Dyker, *Dissertation*, Universität Dortmund, 1988; *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1984. – <sup>4b)</sup> H. Götte, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, 1988.
- D. C. Neckers, F. L. Wagenaar, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 3939.
- Y. J. Huang, *Report 1984*, IS-T-1139; Order No. DE 85007077, 66pp. (Eng), Avail NTIS [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 33963k; *Energy Res. Abstr.* **1985**, 10(8), Abstr. No. 13937].
- B. Saroja, P. C. Srinivasan, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5429.
- W. Ried, J. Grabosch, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2485.
- U. Eberhardt, W. Schwarz, H. Musso, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 809.
- T. H. Fisher, J. C. Crook, S. Chang, *Tetrahedron* **43** (1987) 2443.
- E. W. Bittner, J. T. Gerig, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 913.
- C.-H. Chou, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 4208.
- Anmerkung bei der Korrektur (11. 4. 1988):* Chauhan et al. haben in der Zwischenzeit über die Bildung von 2,3-Dihydro-2,3-bismethylen[*b*]thiophen durch Gasphasenpyrolyse (750°C/10<sup>-2</sup> Torr) von 2-Chlormethyl-3-methylbenzo[*b*]thiophen berichtet. Die Abfangreaktion mit 1-Buten-3-on liefert isomere Diels-Alder-Addukte (Ausb. 45%); auf die Isolierung eines [4+2]-Dimeren wird hingewiesen. Die Gasphasenpyrolyse dürfte für intramolekulare Folgereaktionen vorteilhaft sein. P. M. S. Chauhan, G. Jenkins, S. M. Walker, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 117.