

Ein neuer Weg zu isoanellierten Heteroaromaten, 1

# Synthese und Reaktionen von Furofuranen, Thienofuranen, Furobenzofuranen und Benzothienofuranen

Wolfgang Eberbach<sup>\*a</sup>, Norbert Laber<sup>a</sup>, Jörg Busenius<sup>a</sup>, Hans Fritz<sup>b</sup> und Greta Rihs<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg<sup>a</sup>,  
Albertstraße 21, W-7800 FreiburgCiba-Geigy AG<sup>b</sup>,  
CH-4002 Basel

Eingegangen am 26. Oktober 1992

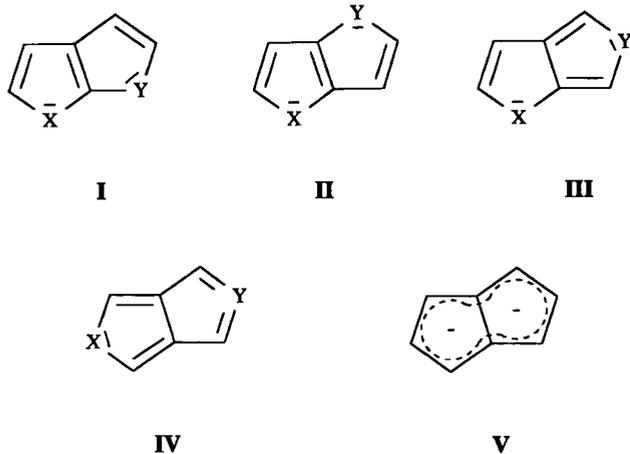
**Key Words:** Pentalenes, dihetero- / Cyclizations, 1,7-dipolar / Carbonyl ylides / Cycloallenes / Diels-Alder reactions / *o*-Quinodimethanes, hetero analogues

## A Novel Route to Isoannulated Heteroaromatic Compounds, 1. – Synthesis and Reactions of Furofurans, Thienofurans, Furobenzofurans, and Benzothienofurans

A general method for the synthesis of furo- and thienofurans **4–7** has been developed. The reaction principle is based on the thermal transformation of suitably structured epoxyhexenyne (**15–19**) following the general reaction sequence **1** → **2** → **3** (annulation type A). Derivatives of the so far unknown diheteropentalenes furo[3,4-*b*]furan (**4b, c, d, g, h**), furo[3,4-*b*]benzofuran (**6b, d, e, 45**) as well as benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]furan (**7b, d**) are obtained by short-time thermolysis. Likewise two representatives of the previously reported thieno[2,3-*c*]furan system are prepared (**5b, c**). By flash vacuum thermolysis the benzo-annulated epoxyhexenyne **19b** rearranges in poor yield to the isobenzofuran **52** (identified as

dimethyl acetylenedicarboxylate adduct **47**) and 2-cyano- $\alpha$ -naphthol (**46**). The structure of the furo[3,4-*b*]furan **4b** has been established by X-ray structural analysis. A mechanistic explanation of the transformation of the epoxyhexenyne to diheteropentalenes is proposed. Indications for the occurrence of carbenes as product-determining species are obtained with the phenylcyano-substituted oxiranes **15c, h** and **17e** which – in addition to the furofurans **4c, h** and **6e** – lead to the furylindenes **31c, h/32c, h** and **41**, resp. The Diels-Alder reactivity of the furo- and thienofurans **4g, 5b, c**, and **6b** has been examined.

A,B-Diheteropentalene bestehen aus zwei anellierten, über eine C–C-Bindung verknüpfte Fünfringheteroaromaten. Unter den vier ( $X = Y$ ) bzw. fünf ( $X \neq Y$ ) möglichen Kombinationen I–IV sind für  $X/Y = N$  und/oder O nur die Strukturen I–III von Bedeutung<sup>[1]</sup>. Für Verbindungen des Typs IV, die als dipolare bzw. diradikalische Formen oder als Tetraen beschrieben werden müssen, sind nur S- und Se-Derivate bekannt.



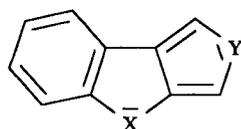
Alle Heterobicyclen der Strukturen I–IV sind potentielle 10- $\pi$ -Aromaten, isoelektronisch mit dem Pentalen-Dianion V. Theoretische Ansätze zur Bestimmung der Resonanzenergie kommen zum Ergebnis, daß den Systemen bestenfalls geringer aromatischer Charakter zuzuordnen ist. Von Trinajstić<sup>[2]</sup> wurde die Topologische Resonanzenergie (TRE) als Maß für die Stabilisierung solcher Verbindungen eingeführt. Seinen Berechnungen zufolge weisen die Diheteropentalene mit Ausnahme der Furofurane (I–III,  $X = Y = O$ ) und aller [3,4-*c*]-anellierter Verbindungen (IV) eine Stabilisierung auf, die in der Reihenfolge  $I \cong II > III$  abnimmt<sup>[2]</sup>. Nach neueren MNDO-Berechnungen von Buemi zur Bildungsenthalpie der Spezies sind hingegen nur geringe Energiedifferenzen zwischen den Isomeren I–IV festzustellen; in einigen Fällen ist der Typ III sogar stabiler als I oder II<sup>[3]</sup>. Übereinstimmung besteht jedoch, daß Heteropentalene der Struktur IV am instabilsten sind.

Heteropentalene interessieren nicht nur unter theoretischen Aspekten, sondern z. B. auch als Synthesebausteine für Farbstoffe und optische Sensibilisatoren<sup>[1a]</sup>. Für Derivate mit Thiophen- und Pyrrol-Teilstrukturen liegen erste Erfahrungen als organische Leiter vor<sup>[4]</sup>.

Als cyclische *o*-Chinodimethan-Analoga sind isoanellierte Fünfringaromaten der Struktur III für inter-<sup>[5]</sup> und intra-

molekulare Cycloadditionen<sup>[6]</sup> von Bedeutung; für beide Reaktionsarten sind zahlreiche präparative Anwendungen bekannt.

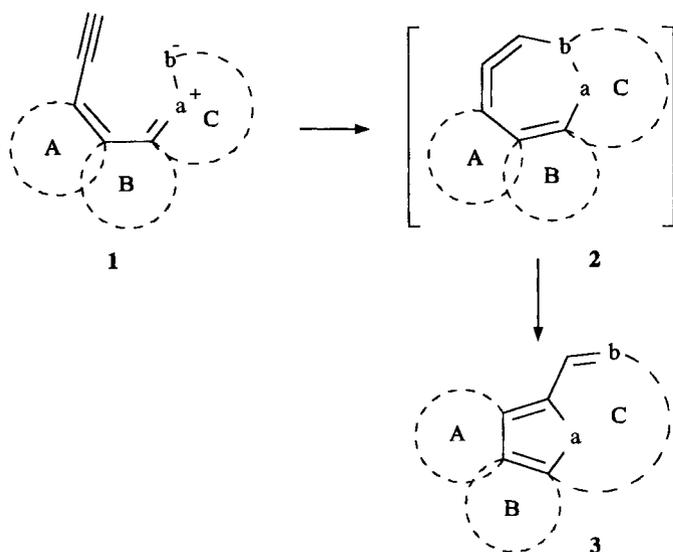
Neben den einfachen Heterobicyclen werden zunehmend auch benzo-anellierte Heteropentalene (vor allem vom Typ VI) beschrieben und für Synthesezwecke eingesetzt, obwohl die Diels-Alder-Reaktivität dieser Systeme in der Regel eingeschränkt ist<sup>[5a,5c,7,8,9d]</sup>. Mit der Addition von 2,3-Dehydropyridin an ein Pyrroloindol wurde von Gribble ein Weg zu dem Alkaloid Ellipticin eröffnet<sup>[8]</sup>.



VI

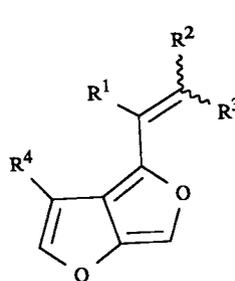
Für den Aufbau der präparativ besonders interessanten *o*-Chinodimethan-Analoga III und VI sind bereits Methoden bekannt<sup>[1,9]</sup>. Nachteilig an diesen Verfahren ist einerseits die häufig aufwendige Synthese der Vorstufen, andererseits, daß die Heterocyclen wegen ihrer hohen Reaktivität meist in situ umgesetzt werden müssen. Wir haben vor einiger Zeit ein Verfahren gefunden, das auf der 1,7-dipolaren Cyclisierung von Buteninyldipolen als Schlüsselschritt beruht<sup>[10]</sup> und die Synthese einfacher und anellierter Furane und Pyrrole ermöglicht (vgl. Sequenz 1 → 2 → 3)<sup>[11]</sup>.

Wir berichten über die Anwendung dieses Reaktionsprinzips für die Synthese von Derivaten der Titelverbindungen. Mit 4 wurden auf diesem Wege zum ersten Mal Vertreter des Furo[3,4-*b*]furan-Systems erhalten (III, X = Y = O)<sup>[12]</sup>. Außerdem werden in dieser Arbeit Herstellung und einige Reaktionen der Verbindungen 5–8 beschrieben.

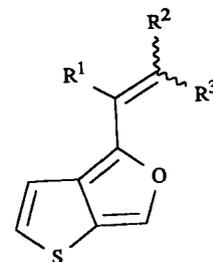


### Synthesen

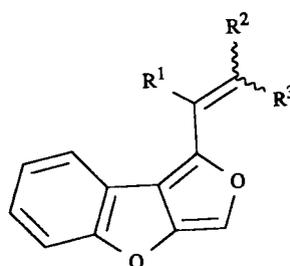
Als Vorstufen der angestrebten Furan-Derivate dienten konjugierte Carbonyllyld-Zwischenstufen (1, a = O, b = CRR'; Anellierungstyp A), die ihrerseits in situ durch ther-



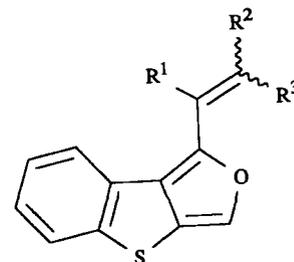
4



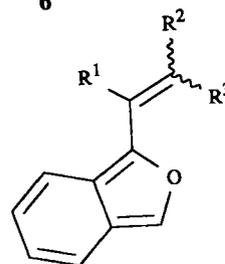
5



6



7



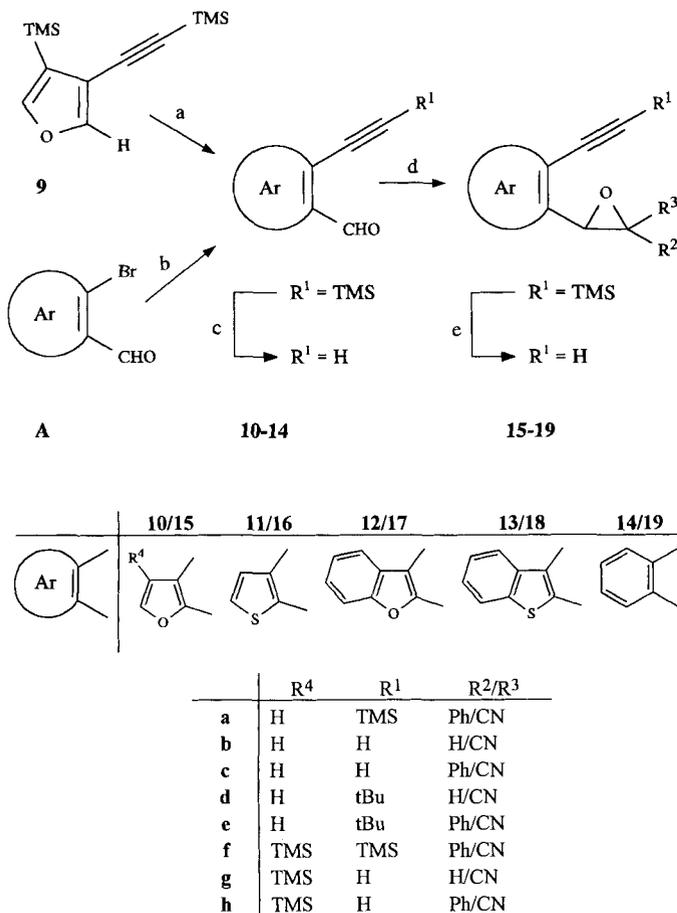
8

misch induzierte C–C-Spaltung der entsprechenden Oxirane 15–19 erzeugt werden<sup>[13]</sup>. Für die Herstellung der Epoxide hat sich die Route über die Alkynylaldehyde 10–14 am besten bewährt (vgl. Schema 1, Tab. 1); im Falle der Cyan-Derivate b, d, g kann die Darzens-Reaktion sowohl unter PTC-Bedingungen als auch mit KOtBu als Base durchgeführt werden. Beim Einsatz von (Trimethylsilyl)alkynylaldehyden war die PTC-Variante insofern vorteilhaft, als der Aufbau des Epoxidrings in einem Reaktionsschritt mit der Abspaltung des Silylrestes erfolgt<sup>[14]</sup>. Wie für die Beispiele 15c, h und 16c gezeigt [Weg (e)], kann die Protodesilylierung auch nachträglich unter Erhalt der Oxiran-Einheit vorgenommen werden.

Als effizienter und variabler Weg zu den anellierten Alkynylcarbaldehyden 10–14 hat sich die Pd-katalysierte Kopplung<sup>[15]</sup> der bereits bekannten Heteroaryl bromide A mit den entsprechenden terminalen Alkinen erwiesen (Ausbeuten zwischen 58 und 93%).

Nur für 10f wurde ein anderer Weg gewählt: Ausgehend von dem von Liotta beschriebenen, aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)butadiin über die Oxazol-Route zugänglichen Furan 9<sup>[16]</sup> wird durch Lithierung und anschließende Umsetzung mit *N*-Formylmorpholin der zweifach silylierte Heterocyclus 10f erhalten. Da keine Hinweise für die Bildung des stellungs-isomeren Aldehyds bestehen, muß die Metallierung regio-selektiv in  $\alpha$ -Stellung neben der Alkingruppe erfolgt sein.

Schema 1



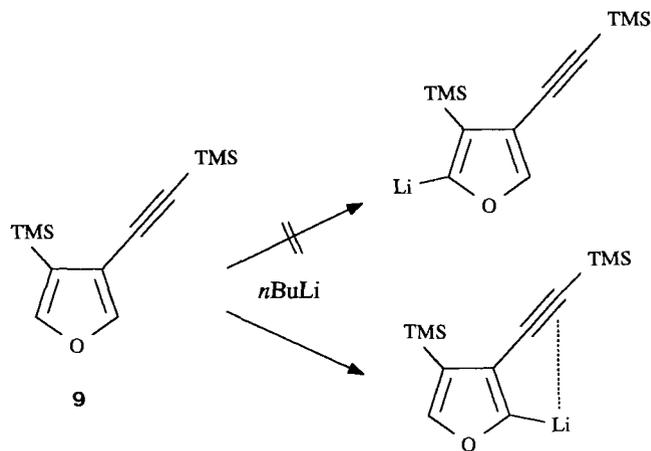
a: *n*BuLi, *N*-Formylmorpholin; b: R<sup>1</sup>C≡CH, Pd[Cl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI, Amin; c: MeOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; d: R<sup>2</sup>CHXR<sup>3</sup> (X = Br, Cl), Base; e: NaOH, CH<sub>3</sub>CN, TEBA-Cl

Tab. 1. Synthese und Ausbeuten der Verbindungen 10–19

Edukt	Produkt	Weg (Ausb.)	Edukt	Produkt	Weg (Ausb.)
[a]	10a	b (77%)	16a	16c	e (88%)
10a	10b	c (93%)	[c]	12a	b (58%)
10a	15a	d (98%)	12a	12b	c (99%)
10b	15b	d (93%)	12b	17b	d (59%)
15b	15c	e (90%)	[c]	12d	b (73%)
[a]	10d	b (82%)	12d	17d	d (74%)
10d	15d	d (94%)	12d	17e	d (79%)
9	10f	a (75%)	[d]	13a	b (85%)
10f	15f	d (67%)	13a	13b	c (95%)
10f	15g	d (88%)	13b	18b	d (86%)
15f	15h	e (81%)	[d]	13d	b (90%)
[b]	11a	b (93%)	13d	18d	d (87%)
11a	16a	d (84%)	[e]	19b	d (92%)
11a	16b	d (85%)			

[a] 3-Brom-2-furancarbaldehyd. — [b] 3-Brom-2-thiophencarbaldehyd. — [c] 3-Brombenzofuran-2-carbaldehyd. — [d] 3-Brombenzothiophen-2-carbaldehyd. — [e] 2-Ethynylbenzaldehyd.

Als Erklärung für den *ortho*-dirigierenden Effekt der 3-Silylalkinylgruppe wird in ähnlichen Fällen eine schwache Komplexierung des Li durch die Dreifachbindung diskutiert<sup>[17]</sup>; in unserem Falle dürfte noch zusätzlich die Abschirmung der C-5-Position durch die 4-Silylgruppe hinzukommen.



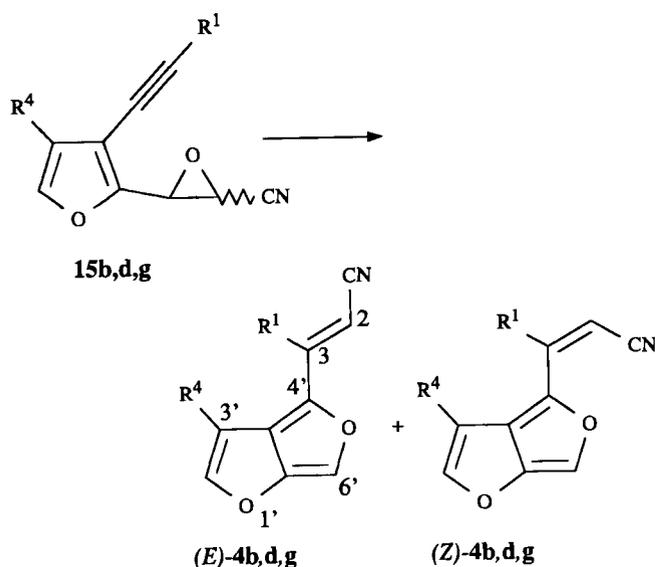
Die Gesamtausbeute der nach Schema 1 synthetisierten Oxirane 15–19 ist zufriedenstellend. Während die Phenyl/Cyan-Verbindungen bei der Darzens-Kondensation praktisch ausschließlich als (*Z*)-Isomere anfallen<sup>[18]</sup>, entstehen die Cyan-Derivate in der Regel als 1:1-Isomergemisch. Die Strukturzuordnung der neuen Verbindungen basiert auf den üblichen, im experimentellen Teil zusammengestellten spektroskopischen Daten. Zur Ermittlung der Konfiguration des Oxiranrings dienten die geminalen H,H-Kopplungskonstanten und unterschiedliche chemische Verschiebungen (diamagnetischer Anisotropieeffekt des Phenylrings) oder NOE-Untersuchungen im Falle der trisubstituierten Epoxide.

### Thermolyse der Oxiranylfurane 15b, d und g

Zweifach aktivierte Oxirane gehen die Ringöffnung zum Carbonyllyd in der Regel erst oberhalb 200 °C ein, wobei häufig rasche Zersetzungsreaktionen eintreten<sup>[13,18]</sup>. Aus diesem Grunde haben wir für die angestrebten Reaktionen Kurzzeitthermolyse-(KZT-)Bedingungen angewandt, bei denen die Kontaktzeit nur ca. 10 s beträgt (s. Exp. Teil). Diese Methode ist einfacher und meist auch für größere Substanzmengen durchzuführen als die Blitzthermolyse, die in Kontrollexperimenten keine Vorteile zeigte. Im Falle von 18b wurde die kürzlich von Diederich beschriebene „Spray-Thermolyse“-Technik<sup>[19]</sup> erfolgreich eingesetzt (s.u.).

Nach KZT der Furan-Derivate 15b, d, g bei 350 °C erhielt man ein Rohthermolysat (70–80%), das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse jeweils zu 50–60% aus zwei Hauptprodukten besteht. Wie die Strukturanalyse zeigte, handelt es sich bei den Verbindungen um die ersten Vertreter des Furo[3,4-*b*]furan-Systems, eines noch unbekanntes A,B-Diheteropentalens<sup>[1]</sup>. In allen drei Fällen entstehen Isomergemische mit (*E*)- und (*Z*)-konfigurierter Vinylgruppe, wobei nur für 4d eine ausgeprägte Selektivität besteht; im Verhältnis 5:1 dominiert hier das Derivat mit der sterisch günstigeren (*Z*)-Konfiguration.

Während bei der blitzchromatographischen Reinigung (*E*)-**4b** und (*E*)-**4d** in Form gelber bzw. gelboranger Kristalle und (*Z*)-**4d** sowie (*Z*)-**4g** als gelbe Öle rein isoliert wurden, fielen (*Z*)-**4b** und (*E*)-**4g** als Diastereomeregemische an.



Routinemäßig wurden für die KZT ca.  $10^{-2}$  M Lösungen in trockenem Benzol verwendet. Daß die Konzentration der Edukte jedoch gesteigert werden kann, wurde am Beispiel von **15b** geprüft: selbst  $10^{-1}$  M Lösungen führen nur zu einer geringen Ausbeuteminderung. Unter diesen Bedingungen kann ein Umsatz von ca. 5 g/d erzielt werden.

Durch Massenspektrum und Elementaranalyse sind die Thermolyse-Produkte eindeutig als Isomere der Ausgangs-oxirane ausgewiesen (Exp. Teil). Stellvertretend für **4d** und **4g** sowie für später beschriebene Furofurane sollen am Bei-

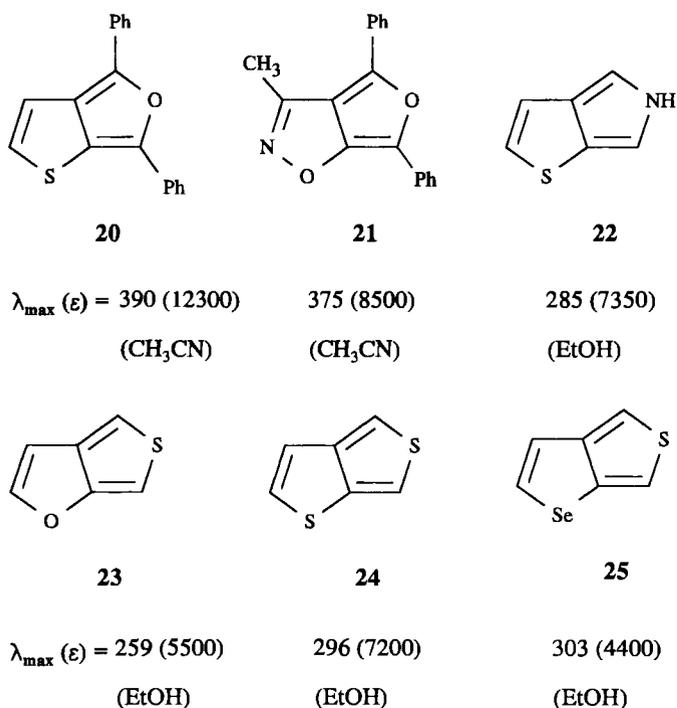
spiel des Cyanvinyl-Derivats (*E*)-**4b** die auf physikalischen Daten beruhenden Argumente der Strukturzuweisung diskutiert werden.

Während das IR-Spektrum von (*E*)-**4b** keine offensichtlichen Gerüst-typischen Schwingungsfrequenzen erkennen läßt, deutet das Elektronenspektrum auf ein ausgeprägtes Konjugationssystem hin. Mit einem längstwelligen Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 345$  nm ( $\epsilon = 2780$ ) ähnelt das Absorptionsverhalten dem von Friedrichsen beschriebenen 4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan (**20**)<sup>[5d]</sup> und dem Furoisoxazol **21**<sup>[9f]</sup>. Im Vergleich mit den Werten nicht substituierter Analoga wie **22**<sup>[5b]</sup>, **23**<sup>[9b]</sup>, **24**<sup>[20]</sup> und **25**<sup>[21]</sup> läßt sich ein beträchtlicher Einfluß von  $\pi$ -Substituenten auf die energieärmste Anregung erkennen; für das Furo[3,4-*b*]furan-Grundsystem sowie für **23** und **24** liegen auch Werte aus Rechnungen vor<sup>[3]</sup>.

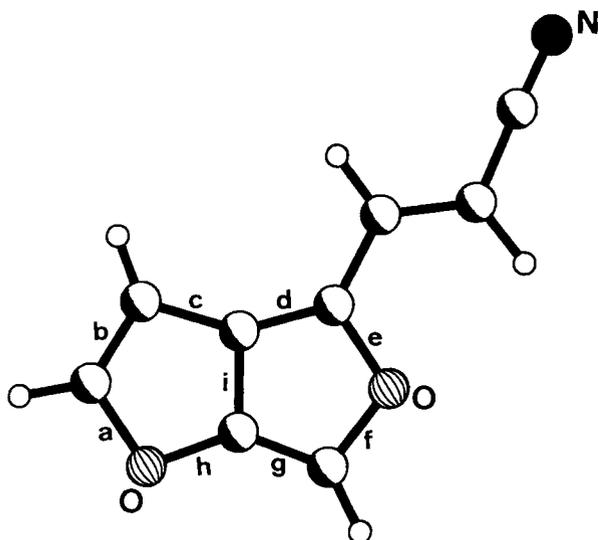
Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (*E*)-**4b** besteht erwartungsgemäß aus wenigen Signalgruppen im olefinischen Bereich (Tab. 2). Neben den AB-Dubletts der Wasserstoffatome aus der Seitenkette werden für die Ringprotonen Absorptionen im Furan-typischen Bereich registriert. Die Kopplungskonstante zwischen 2'-H und 3'-H ist mit 2.7 Hz etwas größer als im einfachen Furan (1.8 Hz). Kleine Aufspaltungen (0.3–0.7 Hz) der Signale für 3', 6'- und 2-H sind auf Fernkopplungen zurückzuführen. Auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist hinsichtlich Signalzahl und Kopplungsverhältnissen mit der Furofuran-Struktur im Einklang. Bemerkenswert ist die Absorption von C-6' bei  $\delta = 121.3$ , die deutlich von dem Wert für die  $\alpha$ -Protonen des Furans abweicht ( $\delta = 143$ ).

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der Furofurane **4b, d, g**

<sup>1</sup> H-NMR-Daten					
	2'-H	3'-H/R <sup>4</sup>	6'-H	3-H/R <sup>1</sup>	2-H
( <i>E</i> )- <b>4b</b>	7.48	6.50	7.45	7.17	5.63
( <i>Z</i> )- <b>4b</b>	7.45	6.99	7.52	6.97	5.24
( <i>E</i> )- <b>4d</b>	7.45	6.49	7.45	1.53	5.53
( <i>Z</i> )- <b>4d</b>	7.42	6.66	7.53	1.31	5.31
( <i>E</i> )- <b>4g</b>	7.24	0.29	7.38	7.05	5.66
( <i>Z</i> )- <b>4g</b>	7.29	0.34	7.58	6.80	5.15
<sup>13</sup> C-NMR-Daten					
	C-2'	C-3'	C-3a'	C-4'	C-6'
( <i>E</i> )- <b>4b</b>	154.5	104.1	126.7	135.0	121.3
( <i>E</i> )- <b>4g</b>	158.6	110.7	131.0	135.7	120.7
( <i>Z</i> )- <b>4d</b>	152.5	104.0	125.5	136.1	119.2
	C-6a'	C-3	C-2	C=N	R <sup>4</sup> oder R <sup>1</sup>
( <i>E</i> )- <b>4b</b>	152.2	135.4	90.7	118.8	
( <i>E</i> )- <b>4g</b>	152.7	134.2	90.5	118.8	-1.3
( <i>Z</i> )- <b>4d</b>	151.4	160.4	90.7	118.5	37.7/29.5



Die aus den physikalischen Daten abgeleitete Struktur der Furo[3,4-*b*]furane konnte für das Acrylnitril-Derivat (*E*)-**4b** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 1, Tab. 3).

Abb. 1. Struktur von (*E*)-**4b** im KristallTab. 3. Ausgewählte Strukturdaten des Furofurans (*E*)-**4b**; Bezeichnung der Bindungen a–i siehe Abb. 1

Bindungslängen [Å]			Bindungswinkel [°]				
exp.	ber.		exp.	ber.			
	PM3[22]	MMX		PM3[22]	MMX		
a	1.39	1.40	1.37	a-b	114	114	118
b	1.34	1.37	1.37	b-c	105	-	102
c	1.44	1.44	1.44	c-d	148	-	149
d	1.37	1.38	1.37	d-e	108	-	111
e	1.39	1.40	1.36	e-f	108	-	106
f	1.36	1.38	1.37	f-g	107	108	112
g	1.34	1.37	1.36	g-h	138	141	139
h	1.37	1.39	1.35	h-a	104	104	99
i	1.41	1.46	1.41	h-i	111	111	116

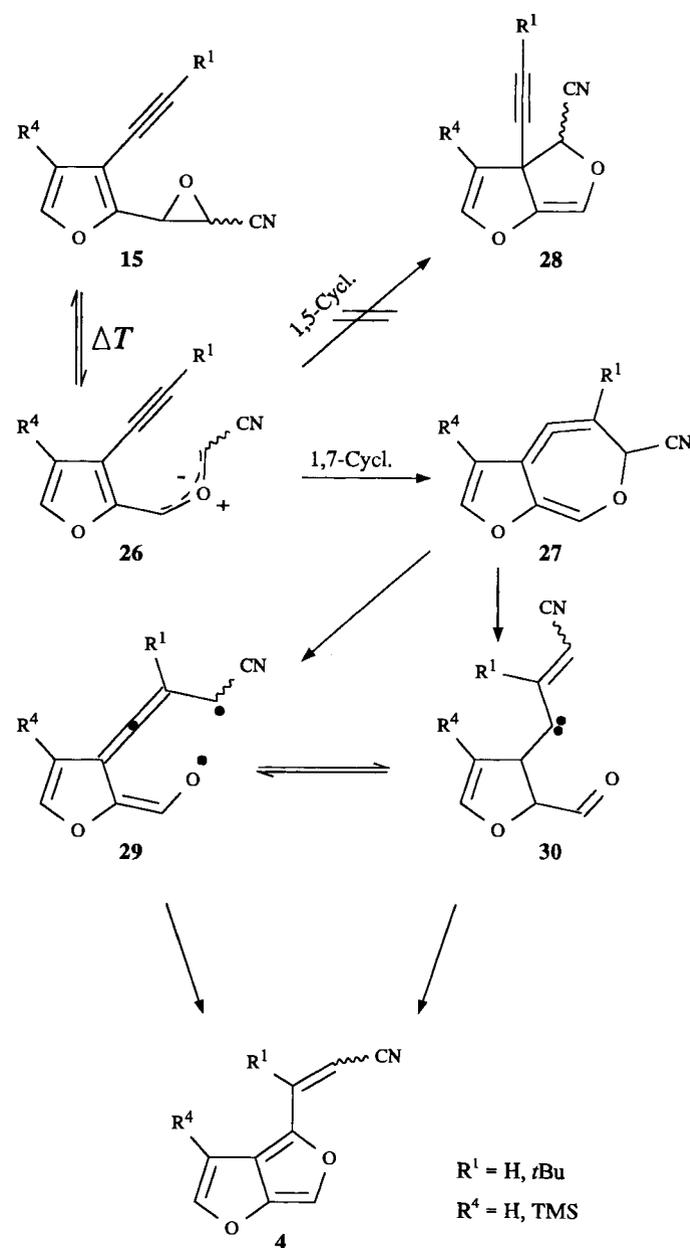
Aus den Daten geht hervor, daß das Furofuran praktisch planar ist; die Abstände und Bindungswinkel zeigen keine gravierenden Besonderheiten. Die Struktur wird durch das semiempirische Rechenverfahren PM3 recht gut wiedergegeben<sup>[22]</sup>; nur die zentrale Brückenbindung (C-5/C-8) fällt mit 1.456 Å gegenüber dem experimentellen Wert (1.41 Å) deutlich zu lang aus. Mit dem auf dem MMX-Kraftfeld basierenden Programm PC-Model haben wir für die Bindungslängen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhalten, bei den Bindungswinkeln hingegen bestehen z.T. kleinere Abweichungen (Tab. 3).

#### Zum Bildungsmechanismus der Furo[3,4-*b*]furane **4**

Mit der Überführung der Oxiran-Derivate **15** in die Dioxapentalene **4** ist eine Skelettlagerung verbunden, wie sie bereits bei einfachen sowie bei aliphatisch anellierten Epoxyhexeninen beobachtet wurde<sup>[10]</sup>. Einleitender Schritt ist demnach die Öffnung des Oxiranrings zur Carbonylylid-Zwischenstufe **26**, welche trotz der Furoanellierung die erwartete 1,7-dipolare Cyclisierung zum siebengliedrigen Cy-

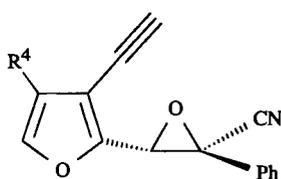
cloallen **27**, einem Oxepin-Isomeren, eingeht (Schema 2). Hinweise für eine konkurrierende 1,5-dipolare Cyclisierung zu **28** bestehen nicht<sup>[13b,c]</sup>. Als plausibler Folgeschritt kann eine Spaltung der bisallylischen C–O-Bindung zu dem Allyl-pentadienyl-Diradikal **29** angenommen werden, welches sich unter Rekombination zu **4** stabilisiert; formal läßt sich die Umwandlung von **27** zum Furan **4** als eine 1,3-O-Verschiebung beschreiben. Eine Alternative zur diradikalischen Zwischenstufe **29** stellt andererseits das Divinylcarben **30** dar, für dessen 6- $\pi$ -Ringschluß zum Furan-System Analogbeispiele bekannt sind<sup>[23]</sup>, u.a. auch zur Synthese von 3,4-isoanellierten Furanen<sup>[24]</sup>. Im Falle der Phenyl/Cyan-substituierten Oxiran-Derivate **15c** und **15h** haben wir Hinweise für das Auftreten solcher Carben-Intermediate erhalten<sup>[11]</sup> (s. u.).

Schema 2

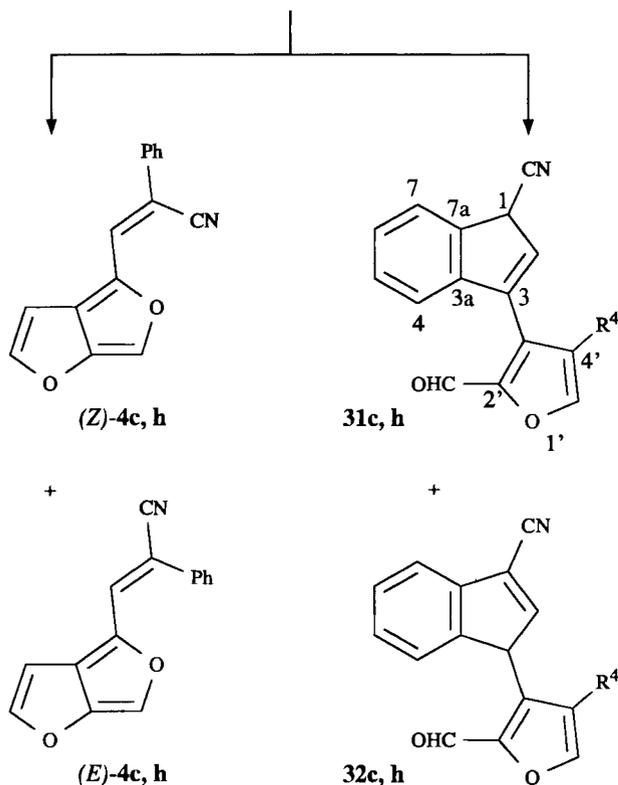


### Thermolyse der Phenyl/Cyan-substituierten Oxirane **15c, h**

Im Hinblick auf die deutlich geringere Aktivierungsbarriere der C–C-Spaltung von trisubstituierten Epoxyverbindungen sollte die Ringöffnung von **15c, h** unterhalb 200°C erfolgen. In der Tat tritt beim Erhitzen in einem inerten Solvens bereits bei 150°C die Umwandlung zu den angestrebten Furofuranen langsam ein; d. h. die Bildung der Carbonylid-Zwischenstufen dürfte für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein. Die präparativ besten Ergebnisse werden durch Erhitzen von ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  M Benzollösungen bei 210°C erzielt. Nach 3 h sind **15c** und **15h** praktisch quantitativ zu einem Reaktionsgemisch umgesetzt, das neben den erwarteten Furofuranen **4** jedoch noch ein (**h**) bzw. zwei weitere Produkte (**c**) enthielt, bei denen es sich laut GC/MS-Analyse ebenfalls um Isomere von **15c, h** handelt (Ausbeuten in Tab. 4).



**15c, h**



(*Z*)-**4c, h**

**31c, h**

(*E*)-**4c, h**

**32c, h**

Während die Heteropentalene (*Z*)-**4c** und (*Z*)-**4h** in reiner Form isoliert werden konnten, erwiesen sich die anderen Produkte bei allen chromatographischen Reinigungsversuchen als so instabil, daß stets nur verunreinigte Fraktionen erhalten wurden. Dennoch ist es mit Hilfe detaillierter NMR-spektroskopischer Untersuchungen gelungen, die

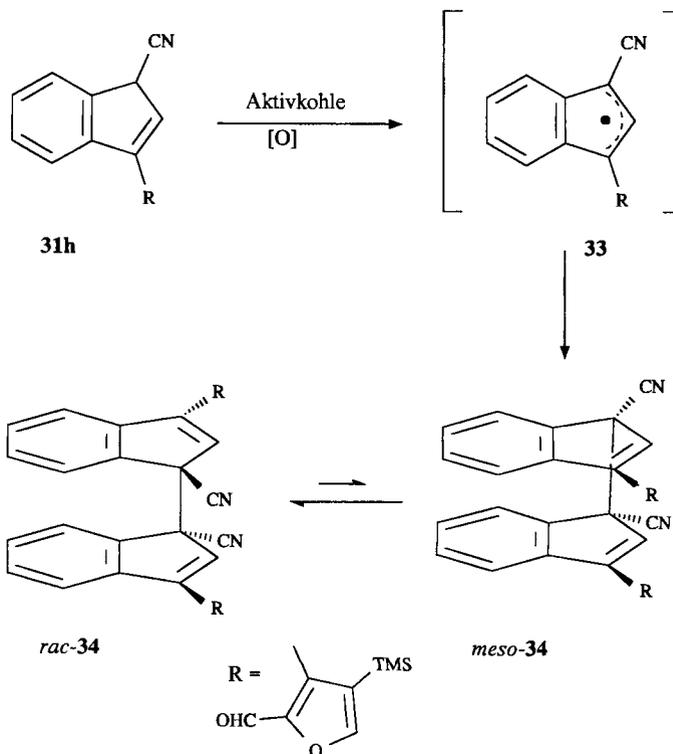
Thermolyseprodukte zweifelsfrei als die Furylindene **31c/32c** und **31h** zu identifizieren. Besonders strukturtypische Merkmale bilden einerseits die Signale der aliphatischen Kerne in den Positionen 1 und 3 ( $\delta = 4.65/4.63$  bzw.  $5.55$  für  $^1\text{H}$  und  $\delta = 37.8/37.9$  bzw.  $46.4$  für  $^{13}\text{C}$ ), andererseits wird die Anellierung des Phenylrings durch die Zahl und die Multiplizität der aromatischen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Signale belegt (Daten im Exp. Teil).

Tab. 4. Thermolyseergebnisse mit **15c, h**

	Ausbeute <sup>[a, b]</sup>			
	( <i>Z</i> )- <b>4</b>	( <i>E</i> )- <b>4</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
<b>15c</b>	22 (27)	Spuren	30 <sup>[c]</sup> (38)	22 <sup>[c]</sup> (27)
<b>15h</b>	28 (37)	(3)	20 <sup>[d]</sup> (30)	Spuren

<sup>[a]</sup> In % nach chromatographischer Auftrennung. – <sup>[b]</sup> Werte in Klammern nach  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse des Rohpyrolysats. – <sup>[c]</sup> Gemisch **31** und **32**. – <sup>[d]</sup> Verunreinigte Fraktion.

Ein zusätzlicher chemischer Hinweis für die Struktur der Indene ergab sich bei dem Versuch, die aus der Thermolyse von **15h** erhaltene Indenfraktion mit Aktivkohle von Verunreinigungen zu befreien. Hierbei erhielt man nach Blitzchromatographie nicht **31h** oder **32h**, sondern farblose Kristalle, die sich als das Binäden *meso*-**34** erwiesen. Offensichtlich ist die neue Verbindung durch oxidative Dimerisierung von **31h** entstanden. Die hohe Bildungstendenz des Indenyl-Radikals **33** geht auch daraus hervor, daß sich die *meso*-Verbindung bereits beim Stehenlassen in Chloroform in das racemische Stereoisomere *rac*-**34** umwandelt<sup>[25]</sup> (das Verhältnis nach 72 h in  $\text{CDCl}_3$  beträgt 1:9)<sup>[26]</sup>.

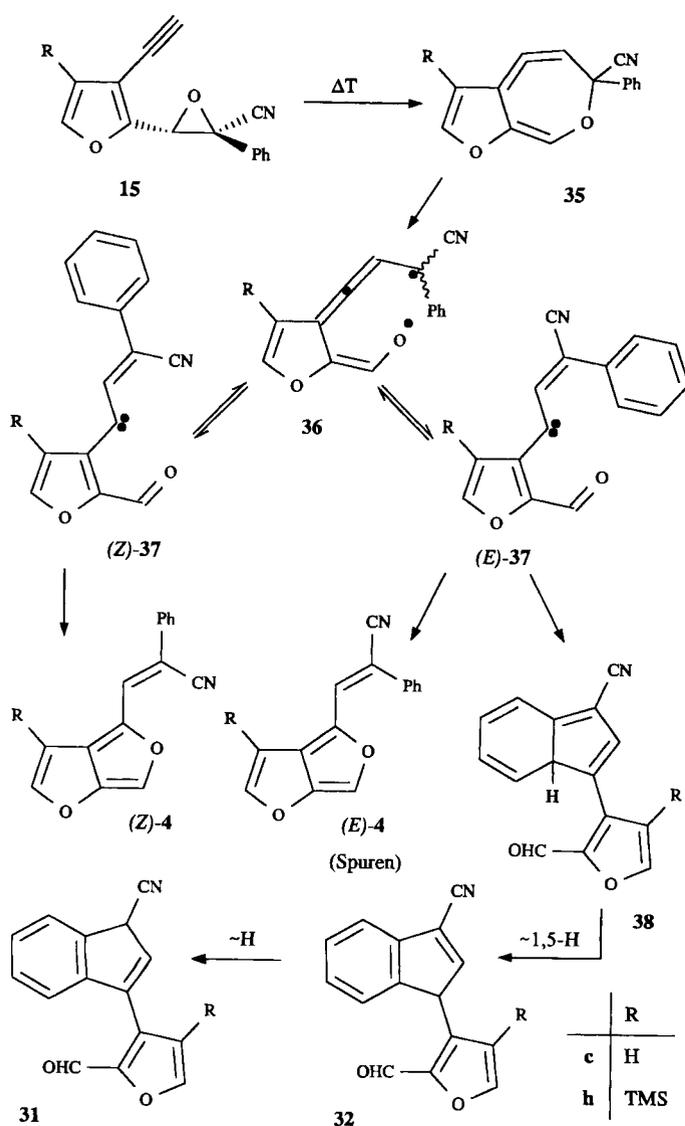


*rac*-**34**

*meso*-**34**

Das überraschende Auftreten der Inden-Derivate **31** und **32** erlaubt eine weitere Präzisierung des für die Bildung von **4** vorgeschlagenen Mechanismus (Schema 3). Wie auch für analoge Epoxyhexenin-Isomerisierungen bereits diskutiert, dürfte das primär gebildete, hochreaktive Cyclisierungsprodukt **35** rasch unter C–O-Spaltung zu einem Intermediat geöffnet werden, welches als Diradikal **36** oder als biskonjugiertes Carben **37** beschrieben werden kann. Zur Interpretation der kompetitiven Bildung der Furofurane **4** und der Indene **31** bietet die Carbenzwischenstufe **37** eine plausible Erklärung: Je nach Konfiguration der Spezies tritt entweder 6- $\pi$ -Cyclisierung zum Furan (*Z*)-**4** [aus (*Z*)-**37**] oder zum Inden **38** ein [aus (*E*)-**37**]; letzteres stabilisiert sich über zwei H-Verschiebungsprozesse zum beobachteten Isomeren **31**. Der äußerst geringe Anteil des Furofurans (*E*)-**4h** ist darauf zurückzuführen, daß die prinzipiell mögliche Furanbildung aus der Carbenzwischenstufe (*E*)-**37** mit dem Ringschluß zum Inden **38** nicht konkurrieren kann; möglicherweise liegt (*E*)-**37** in einer Vorzugskonformation vor, bei der

Schema 3



keine räumliche Nähe von Carbenzentrum und Carbonylsauerstoff besteht. Eine ähnlich konsistente Deutung des Reaktionsergebnisses ist mit dem Diradikal **36** als produktbestimmender Vorstufe nicht ersichtlich<sup>[27]</sup>.

Eine weitere Stütze des Carbenmechanismus folgt aus der Beobachtung, daß bei nicht-heteroarylüberbrückten Epoxyhexenin analoge Indene nicht entstehen<sup>[27]</sup>. Dieses Resultat ist damit zu deuten, daß sich die Furoanellierung bei einer Carbenzwischenstufe verlangsamt auf die – unter Entaromatisierung des ersten Furanrings verlaufende – Bildung des Heteropentalens auswirkt, nicht aber bei der Kombination einer diradikalischen Spezies, in welcher die *o*-chinoide Struktur bereits stärker ausgeprägt ist (vgl. Formel **36**); damit gewinnt aber der bei nicht-anellierten Derivaten unbedeutende 6- $\pi$ -Ringschluß mit dem Phenylring an Bedeutung.

### Thermolyse der (3-Ethynylthienyl)oxirane **16b, c**

Die Ergebnisse mit den Thieno-Derivaten **16b, c** entsprechen weitgehend denen der Furan-Analoga: Während das (*E*)/(*Z*)-Gemisch der Monocyano-Verbindungen **16b** unter Kurzzeitthermolyse-Bedingungen zu den Thienofuranen **5b** sowie geringen Anteilen 3-Ethynyl-2-thiophencarbaldehyd als einzigen definierten Produkten reagiert, werden im Falle des Phenyl/Cyano-Eduktes **16c** neben dem Heteropentalen (*Z*)-**5c** (ca. 35%) noch zusätzlich die isomeren Thienylindene **39/40** gebildet (zusammen ca. 20%).

Im Gegensatz zu dem analog substituierten Furofuran ist das Thienofuran **5b** so instabil, daß eine Reinsolierung nicht gelang; bereits bei der Konzentrierung der Thermolyseelösung macht sich die Polymerisationsneigung durch Ausflocken höhermolekularer Anteile bemerkbar. Dennoch konnte die Struktur aus NMR-spektroskopischen Messungen eindeutig abgeleitet werden (Tab. 5). Die chemischen Verschiebungen von **5b, c** unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Dioxapentalene **4** (Tab. 2); die Vincinalkopplung  $J_{2,3}$  im Thiophenteil ist mit 5.3 Hz erwartungsgemäß größer als die im Furanteil von **4**. Zur weiteren Struktursicherung

Tab. 5. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten ( $\delta$ -Werte) der Thienofurane **5b, c**

<sup>1</sup> H-NMR-Daten						
	2'-H	3'-H	6'-H	3-H	2-H	Ph-H
( <i>E</i> )- <b>5b</b>	7.25	6.88	7.61	7.25	5.65	-
( <i>Z</i> )- <b>5b</b>	7.25	7.10	7.72	7.00	5.12	-
( <i>Z</i> )- <b>5c</b>	7.32	7.21	7.80	7.45	-	7.69, 7.35-7.48
<sup>13</sup> C-NMR-Daten						
	C-2'	C-3'	C-3a'	C-4'	C-6'	C-6a'
( <i>Z</i> )- <b>5c</b>	135.8	115.4 <sup>[a]</sup>	121.1	133.4	114.0 <sup>[a]</sup>	134.7
	C-3	C-2	C=N	Ph-C	Ph-C	Ph-C
	125.6	105.0	118.6	127.2	128.8	129.1

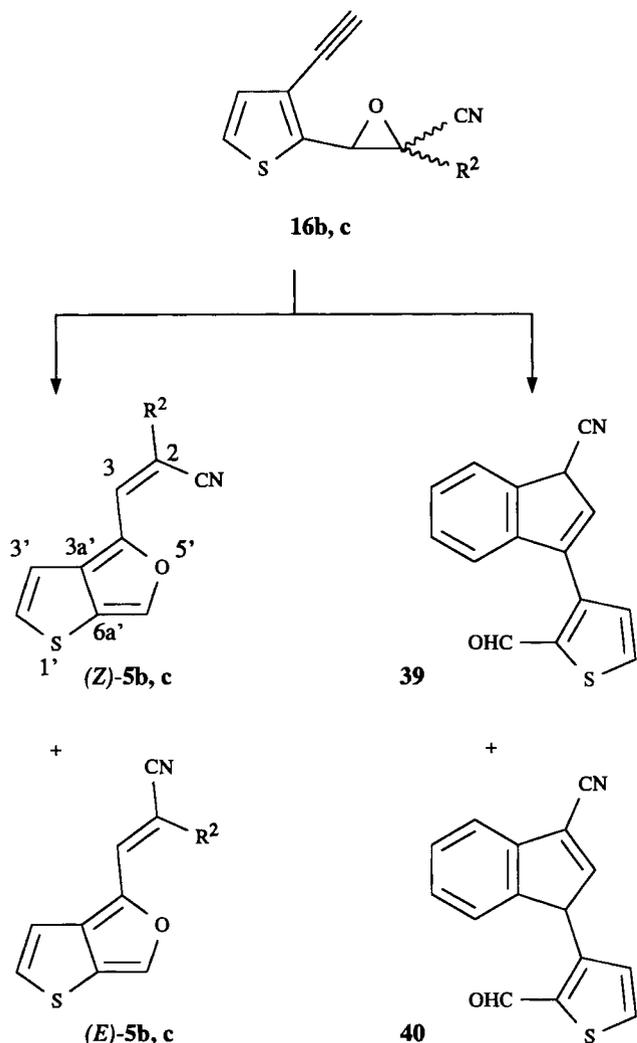
<sup>[a]</sup> Signale vertauschbar.

Tab. 6. Thermolyseprodukte der Benzofuro- und Benzothieno-Systeme 17b, d, e und 18b, d

Edukte	Bedingungen	X	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> /R <sup>3</sup>	Produkte (E)/(Z) <sup>[a]</sup>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>
17b	350°C/10s	O	H	H/CN	6b	2.2
17d	350°C/10s	O	<i>t</i> Bu	H/CN	6d	0.4
17e	240°C/3h	O	<i>t</i> Bu	Ph/CN	6e	1
					41	17 <sup>[c]</sup>
18b	350°C/10s	S	H	H/CN	7b	3.3
18b	[d]	S	H	H/CN	7b	4.9
18d	350°C/10s	S	<i>t</i> Bu	H/CN	7d	0.4

<sup>[a]</sup> <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohpyrolysats. — <sup>[b]</sup> In % nach Chromatographie. — <sup>[c]</sup> Verunreinigte Fraktion. — <sup>[d]</sup> Spray-Technik<sup>[19]</sup>.

wandelt werden (240°C/3 h/Benzol), wobei neben dem Furfuran 6e (36%) ebenfalls wieder die Bildung eines Indens (41, ca. 15%) beobachtet wird. Wegen der hohen Zersetzungstendenz bei der chromatographischen Auftrennung ist die Reinsolierung von 41 nicht gelungen; dennoch erlaubte die NMR-Analyse, gestützt auf Vergleichsdaten analoger Indene, eine eindeutige Identifizierung (Exp. Teil).



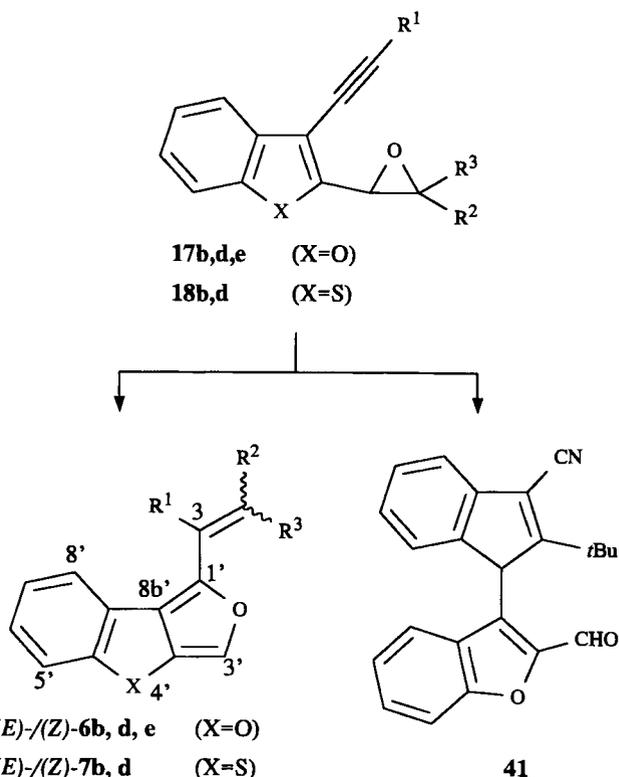
dienten Abfangexperimente mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, die direkt mit der Thermolyse durchgeführt wurden (s.u.); an Hand der isolierten Cycloaddukte wurde die Ausbeute an den Thienofuranen 5b zu mindestens 40% berechnet.

Es ist plausibel, als Bildungsweg für die Produkte 5 und 39/40 eine der Umwandlung von 15 analoge Reaktionssequenz anzunehmen (Schema 3).

### Thermolyse der Benzofuro- und Benzothieno-anellierten Epoxyhexenine 17b, d, e und 18b, d

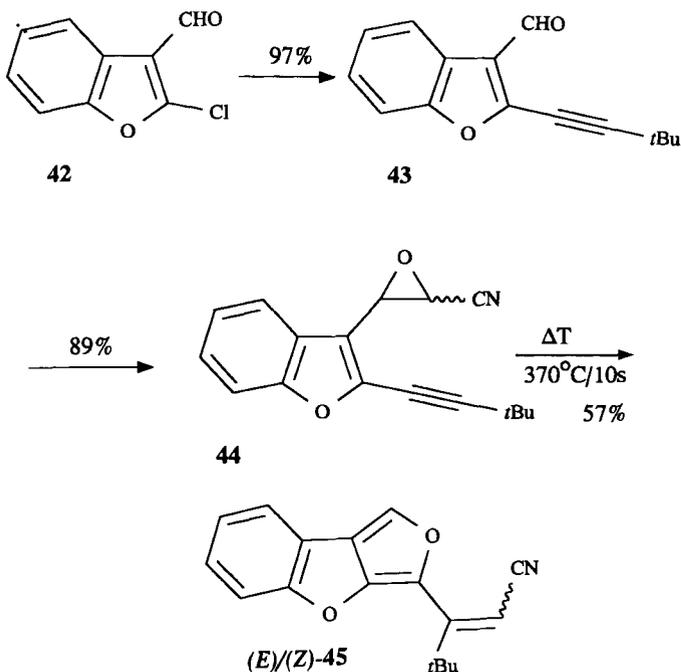
Durch die Benzoanellierung der Furan- und Thiophen-Derivate 17 und 18 sollte die Stabilität der angestrebten Furo- bzw. Thienofurane erhöht werden. In der Tat zeigte sich, daß bei der Kurzzeithermolyse der Cyan-heteroaryl-substituierten Epoxide die Benzoheteropentalene 6 und 7 in Ausbeuten von 50–60% entstehen und von diesen 40–50% isoliert werden können (Tab. 6). Je nach Größe des Alkylrestes dominiert hierbei das (E)- (R = H) bzw. das (Z)-Diastereomer (R = *t*Bu); eine chromatographische Trennung der Isomeren ist nur für 7b nicht gelungen.

Wie im Falle der nicht-anellierten Ausgangsfurane 4c, h kann auch das Phenyl/Cyan-System 17e in Lösung umge-



Für die Benzofuransysteme konnte gezeigt werden, daß auch das mit 86% Ausbeute aus dem bekannten 2-Chlor-3-benzofurancarbaldehyd (42) zugängliche Regioisomer 44, in dem der Oxiranring in 3-Position und der Alkylrest an C-2 angeordnet ist, entsprechend zu dem 6-Vinyl-hetero-

pentalen **45** als einzigem definierten Produkt umgewandelt werden kann. Lediglich die für vollständigen Umsatz benötigte Reaktionstemperatur ist geringfügig höher.



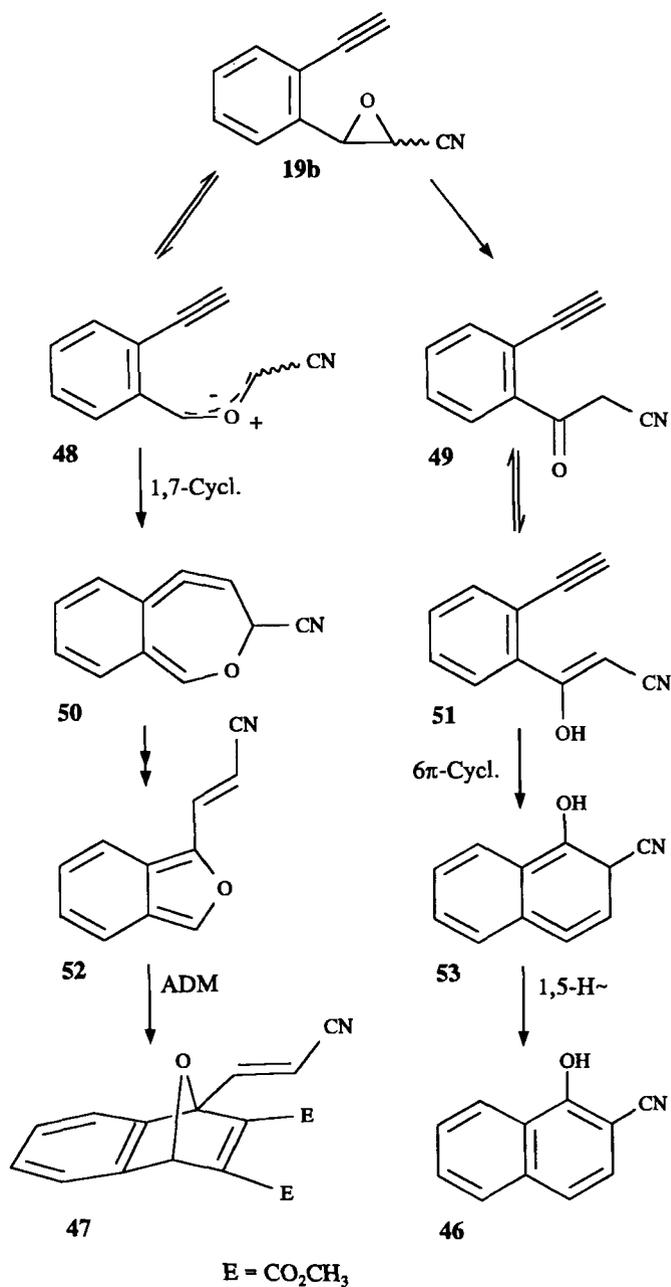
### Thermische Reaktivität der Benzo-anellierten Eninyloxirane **19b, c**

Die positiven Erfahrungen bei der Synthese von Furo- und Thieno-furanen veranlaßten uns, diese Methode auch zur Herstellung von Isobenzofuranen einzusetzen<sup>[24]</sup>. Erste Versuche mit dem aus *o*-Ethynylbenzaldehyd über eine Darzens-Reaktion hergestellten Phenyl/Cyan-Oxiran **19b** verliefen insofern negativ, als das Rohgemisch der Kurzzeitthermolyse neben ca. 5% des Ethynylbenzaldehyds aus komplexen, undefinierten Anteilen bestand. Wegen der bekannt hohen Reaktivität von Isobenzofuranen ist jedoch nicht aus-

zuschließen, daß diese hier zwar gebildet werden, bei der relativ langen Kontaktzeit (ca. 10 s) jedoch in höhermolekulares Material übergehen.

Zur Vermeidung möglicher Zersetzungsreaktionen haben wir deshalb die isomeren Cyan-Derivate **19b** unter Blitzthermolysebedingungen umgesetzt ( $600^\circ\text{C}$ ,  $10^{-4}$  Torr), bei der die Kontaktzeit im ms-Bereich liegt, und das Thermolysat bei  $-180^\circ\text{C}$  an einem mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) beschichteten Kühlfinger aufgefangen. Nach Abtrennen von überschüssigem ADM und polymeren Produkten erhielt man ein noch verunreinigtes Produktgemisch, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse aus dem Naphthol **46** und dem Benzooxanorborenen **47** als Hauptkomponenten besteht (ca. 10 bzw. 5%); beide Verbindungen wurden chromatographisch rein erhalten.

Schema 4



Das Cyannaphthol **46** ist eine bekannte Verbindung<sup>[28]</sup>, deren Schmelzpunkt und physikalische Eigenschaften mit denen des Thermolyseprodukts übereinstimmen. Zusätzlich wurde durch Umsetzung mit Diazomethan der Methylether hergestellt und an Hand eines NOE-Experiments die  $\alpha$ -Position des O-Restes belegt. Für das zweite Produkt wird die Aufnahme eines ADM-Äquivalents durch das Massenspektrum angezeigt ( $M^+$ :  $m/z = 311$ ); die Struktur von **47** ergibt sich zweifelsfrei aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (Daten im Exp. Teil).

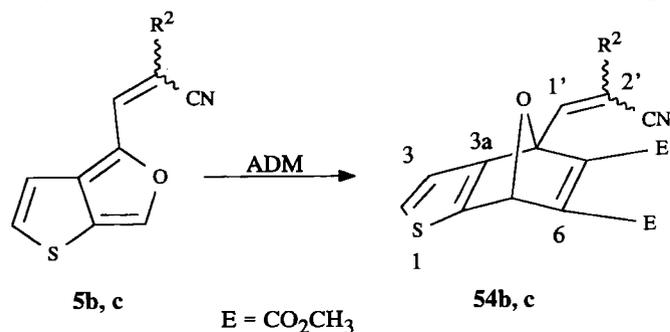
Die Bildung des benzoanelierten Oxanorbornadiens **47** ist ein klares Indiz für das Auftreten des Vinylisobenzofurans als eines der Thermolyseprodukte von **19b**. Allerdings weist die sehr niedrige Ausbeute auf einen Reaktionspfad hin, der offensichtlich noch ungünstiger ist als der zum Naphthol **46**. Die geringe Bildungstendenz des Isobenzofurans **52** ist sicher nicht auf eine erschwerte Carbonylylid-Bildung **19b**  $\rightarrow$  **48** zurückzuführen (gleichartig substituierte, nicht aromatisch-anelierte Epoxyhexenin-Systeme gehen die entsprechende Umwandlung mit weit höherer Effizienz ein<sup>[10,11]</sup>), sondern auf die 1,7-dipolare Cyclisierung von **48** zu dem überbrückten *o*-Chinodimethan **50**, die hier offensichtlich den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Als Bildungsmechanismus für **46** schlagen wir eine Sequenz vor, bei der im einleitenden Schritt unter C–O-Spaltung des Oxiranrings das Keton **49** entsteht (Schema 4); für die 6- $\pi$ -Cyclisierung des Enols **51** zum energiereichen Cyclohexa-1,2,4-trien-Derivat **53** und dessen Tautomerisierung zum aromatischen System sind Analogbeispiele bekannt<sup>[29]</sup>.

### Diels-Alder-Reaktionen mit Furofuran- und Thienofuran-Derivaten

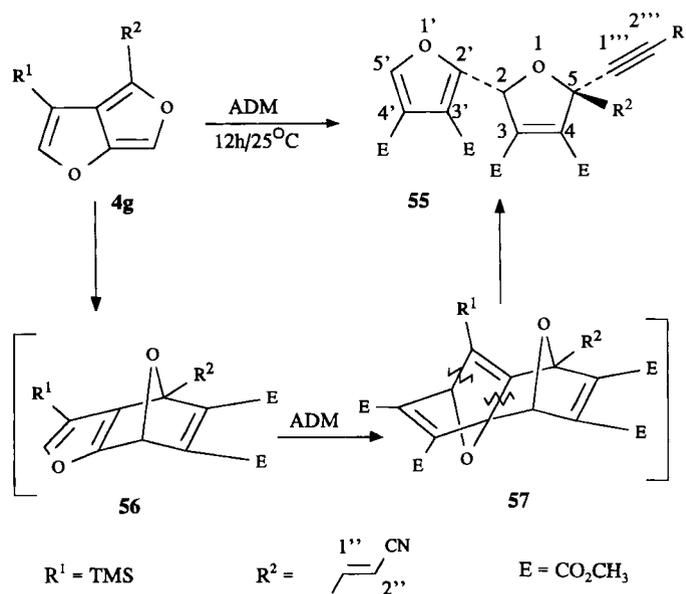
Unter den heteroüberbrückten *o*-Chinodimethan-Analoga ist die Reaktivität des Isobenzofuran-Systems am ausführlichsten untersucht. Vor allem über Diels-Alder-Reaktionen liegen detaillierte kinetische Daten und umfangreiche präparative Erfahrungen vor<sup>[24]</sup>.

Auch Diheteropentalene des Typs **III** wurden bereits für Cycloadditionen eingesetzt<sup>[5,6]</sup>. An Hand von Konkurrenzexperimenten hat Friedrichsen z.B. für die Addition von Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) an 4,6-Diphenylthieno[2,3-*c*]furan eine zu Diphenylisobenzofuran vergleichbare Reaktivität festgestellt<sup>[5d]</sup>. Im Falle der (Cyanvinyl)thienofurane **5b, c** haben auch wir eine rasche Addition beobachtet. In beiden Fällen, besonders aber für das labile Cyan-Derivat **b**, erwies sich die Adduktbildung als eine geeignete Abfangmethode, die gleichzeitig eine zuverlässige



Ausbeutebestimmung erlaubte. Für **5b** wurde dazu das Thermolysegemisch bei 0°C direkt in einer benzolischen ADM-Lösung als Vorlage aufgefangen; nach chromatographischer Aufarbeitung erhielt man ca. 40% der Thienoxanorbornadiene **54b** als einzige definierte Reaktionsprodukte. In ähnlicher Weise ergab die Umsetzung des Rohthermolysats von **16c** mit ADM die Cycloaddukte **54c**.

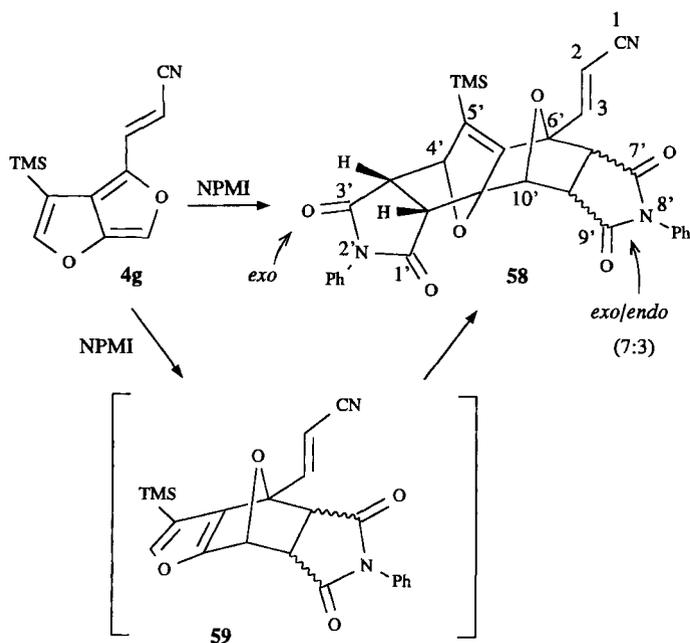
Im Gegensatz zu den Resultaten mit **5b, c** konnte bei der Umsetzung des Furofurans **4g** mit drei Moläquivalenten ADM (Raumtemp., 12 h) das entsprechende Furooxanorbornadien **56** nicht nachgewiesen werden. Nach chromatographischer Aufarbeitung erhielt man in einer Ausbeute von 70–80% ein einheitliches Produkt, das sich laut Massenspektrum als 2:1-Addukt erwies. Auf Grund der spektroskopischen Daten konnte die mechanistisch plausible Struktur des Diaddukts **57** jedoch ebenfalls nicht bestätigt werden. Detaillierte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen belegten schließlich eine Konnektivität der C-Atome (Daten im Exp. Teil), die nur mit der Struktur des (5-Alkynyl-2-furyl)-2,5-dihydrofurans **55** übereinstimmt. Die Bildung dieser Verbindung läßt sich mit einer [4 + 2]-Cycloreversion des zunächst entstandenen 2:1-Addukts **57** deuten, bei der die beiden anderen  $\sigma$ -Bindungen des neuen Oxanorbornadien-Systems gespalten werden<sup>[30]</sup>.



Obwohl die Stereochemie des Bisaddukts **57** unbekannt ist, dürfte die Addition an das Furooxanorbornadien **56** in Analogie zur bekannten Diels-Alder-Reaktivität von Isodicyclopentadienen von der Oberseite („top“) erfolgen<sup>[31]</sup>. Diese Annahme wird gestützt durch die Additionsexperimente von **4g** mit *N*-Phenylmaleinimid (NPMI): zwar entzieht sich auch hier das Monoaddukt **59** der Identifizierung, das 2:1-Addukt **58** jedoch ist stabil und kann mit ca. 80% Ausbeute als 7:3-Gemisch der top-*exo,exo*/top-*exo,endo*-Isomeren kristallin isoliert werden.

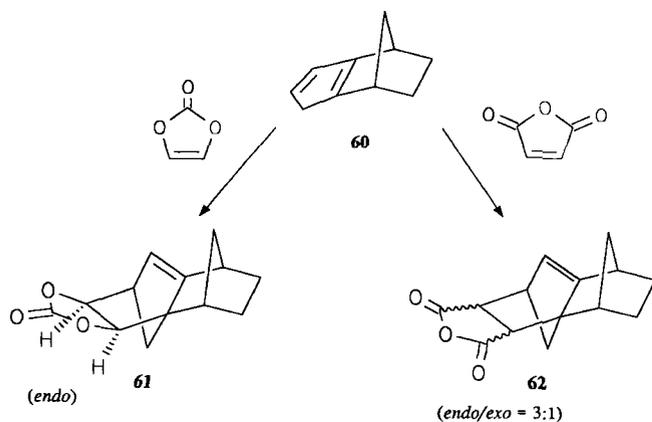
Aus stereochemischer Sicht ist bemerkenswert, daß nicht nur die Primäraddition – entgegen der Alder-Regel und im Unterschied zu Untersuchungen mit 4,6-Diphenylthieno-

[2,3-*c*]furan<sup>[54]</sup>, 1,3-Diphenylisobenzofuran<sup>[32]</sup> und 1,5-Dihydropentalen<sup>[31c]</sup> – *exo*-selektiv verläuft<sup>[33]</sup>, sondern daß der „top“-Angriff an das 1:1-Addukt **59** anders als im Falle der Zweitaddition an Isocyclopentadien (vgl. z. B **60** → **61** bzw. **62**) sogar ausschließlich zum *exo*-Produkt führt<sup>[34]</sup>. Da eine thermodynamische Produktkontrolle in Anbetracht der milden Reaktionsbedingungen unwahrscheinlich ist, dürften vor allem die sterischen Wechselwirkungen zwischen der Oxa-Brücke und einer der NPMI-Carbonylgruppen dirigierend wirken.



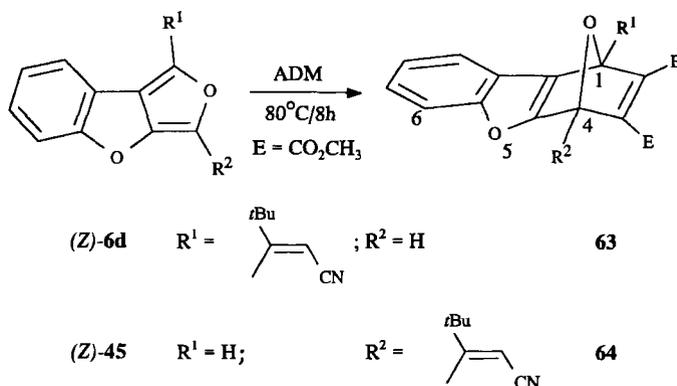
Mit weniger reaktiven Dienophilen wie Tolan oder Hexin wurden keine Cycloadditionsprodukte erhalten.

Es war nicht unerwartet, daß die Diels-Alder-Reaktivität der Dioxapentalene durch eine Benzoanellierung reduziert wird. Entsprechend sind die beiden regioisomeren Furobenzofurane (*Z*)-**6d** und (*Z*)-**45** erst nach achttündigem Sieden einer benzolischen Lösung mit fünf Äquivalenten ADM vollständig umgesetzt. Nach chromatographischer Reinigung erhält man die Benzofuro-oxanorbornadiene **63** und **64** in Ausbeuten von ca. 60 bzw. 90%, wobei in diesen Fällen die 1:1-Cycloaddukte wie erwartet keine Zweitaddition eingehen.

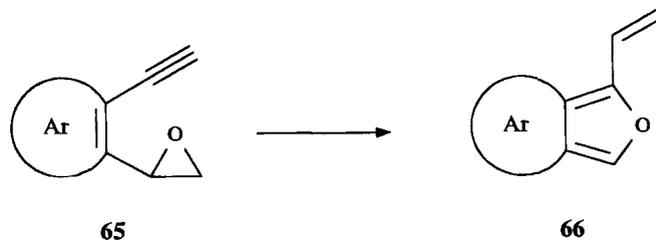


Die Struktur der Additionsverbindungen **63/64** ist durch die üblichen analytischen Daten abgesichert (vgl. Exp. Teil). Die Oxanorbornadien-Derivate können einerseits als Vorstufe speziell funktionalisierter Dibenzofurane fungieren, andererseits verdienen die Homodiene aber auch im Hinblick auf photochemische Isomerisierungsreaktionen Interesse<sup>[35a]</sup>; erste orientierende Versuche mit **64** weisen auf eine hohe Photoreaktivität hin<sup>[35b]</sup>.

Als Resümee unserer Untersuchungen ist festzustellen, daß das Prinzip der thermisch induzierten Eninyloxiran-Vinylfuran-Umwandlung auch auf Systeme angewendet werden kann, bei denen eine aromatische Doppelbindung beteiligt ist (Typ **65**). Damit ist ein neuartiger Zugang zu isoanellierten Aromaten der allgemeinen Struktur **66** möglich. Vertreter des Furo[3,4-*b*]furans (**4**), des Furo[3,4-*b*]benzofurans (**6**) und des Benzothieno[2,3-*c*]furans (**7**) wurden auf diese Weise erstmalig hergestellt.



Allerdings hängt die Effizienz der Reaktion in signifikanter Weise von der Art des Aromaten ab<sup>[36]</sup>. Während benzoanellierte Eninyloxirane nur in geringem Umfang in Isobenzofurane übergehen, reagieren die Furan- und Thiophen-Analoga in deutlich höherer Ausbeute zu den entsprechenden Diheteropentalenen (40–60%). Eine Bewertung der verschiedenen Systeme wird jedoch dadurch erschwert, daß mit steigender Stabilität des (hetero)aromatischen Rings in den Edukten die Stabilität der isoanellierten Produkte abnimmt und dadurch eine exakte Bestimmung der tatsächlich gebildeten Verbindungen erschwert. Als Beispiel sei auf die Kurzzeitthermolysen des Thieno-Derivats **16b** hingewiesen, bei der die Ausbeutebestimmung für das Thienofuran **5b** über das Abfangprodukt mit ADM (**54b**) vorgenommen wurde. Da jedoch andererseits der präparative Nutzen der Diheteropentalene vornehmlich auf deren Diels-Alder-Reaktivität beruht, kann sich der Nachteil der Instabilität durchaus zum Vorteil umkehren.



Auch wenn die Ausbeute der isoanellierten Heteroaromaten nach dem hier vorgestellten Reaktionsprinzip nur um 50% oder sogar darunter liegt, ist diese Methode eine nützliche präparative Variante, die wegen des relativ einfachen Zugangs der Vorstufen mit anderen Synthesewegen erfolgreich konkurrieren kann. Darüber hinaus bietet die allgemeine Umwandlungssequenz auch die Möglichkeit, durch Variation der Dipol-Komponenten *o*-Chinodimethan-Analoga mit anderen Heteroatomen herzustellen. Über Ergebnisse zur Umwandlung entsprechend strukturierter Nitronen in isoanellierte Pyrrole und  $\alpha$ -Pyridone werden wir später berichten<sup>[38]</sup>.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie* großzügig unterstützt.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoscop und Apparat Tottoli (Fa. Büchi), nicht korrigiert. — IR: Perkin-Elmer 457 Infracord. — <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 250 (250 MHz), Bruker WM 400 (400 MHz), TMS als interner Standard (wenn nicht anders spezifiziert, handelt es sich bei <sup>1</sup>H-NMR um 250-MHz-Daten, bei <sup>13</sup>C-NMR um 100-MHz-Daten, in CDCl<sub>3</sub>). — MS: Finnigan MAT 44S (70 eV) mit Datensystem MAT SS 200. — Elementaranalysen: Perkin Elmer Elemental Analyzer 240. — Säulenfiltration: Kieselgel 60, 0.05–0.2 mm, Fa. Macherey-Nagel; Aluminiumoxid Woelm B Super 1 neutral, Aktivitätsstufe 3. — Blitzchromatographie: ICN Silica 32–36, Fa. ICN Biomedicals. — MPLC: Lichroprep Si 60, Fa. Merck. — Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60 F-254, neutral, Typ E, 0.2 mm (Merck 5550). — Abkürzungen: TEBA-Cl (Tetrabutylammoniumchlorid), TMS (Trimethylsilyl), THF (Tetrahydrofuran), ADM (Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester), NPMI (*N*-Phenylmaleinimid).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift 1. Synthese von Cyanoxiranen unter PTC-Bedingungen:* In eine gut gerührte Lösung von 10 mmol des entsprechenden Aldehyds, 828 mg (11 mol) Chloracetonitril und 80 mg (0.35 mmol) TEBA-Cl in 5 ml Acetonitril tropft man bei 0°C langsam 10 ml einer wässrigen 50proz. NaOH-Lösung. Man rührt noch weitere 15 in bei 0°C, läßt dann auf Raumtemp. aufwärmen und rührt bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle). Nach Hydrolyse mit 100 ml Wasser/Ether (1:1) extrahiert man dreimal mit je 100 ml Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen noch zweimal mit je 100 ml ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird chromatographisch gereinigt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift 2. Synthese von Phenyl/Cyan-substituierten Oxiranen:* Zu der Lösung von 10 mmol Aldehyd und 4.9 g (25 mmol) Bromphenylacetonitril in 30 ml *t*BuOH/Benzol (10:1) werden bei Raumtemp. sehr langsam 28.0 g (2 Äquiv.) einer 8proz. KO<sup>t</sup>Bu-Lösung im gleichen Solvensgemisch getropft (10 mmol = 14 g Lösung). Nach vollständiger Zugabe rührt man noch 2 d. Nun hydrolysiert man in 100 ml Wasser/Ether (1:1), extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether und wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird chromatographisch gereinigt. Es empfiehlt sich, zunächst das zusätzlich entstandene Dicyanstilben durch Kristallisation abzutrennen (Ether).

*3-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]-2-furancarbaldehyd (10a):* Zu der Lösung aus 10.0 g (57.1 mmol) 3-Brom-2-furancarbaldehyd<sup>[39]</sup> in 300 ml Triethylamin werden 714 mg (1.43 mmol) Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 6.7 g (68.5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen und 8 mg CuI gegeben.

Man rührt unter N<sub>2</sub> bei Raumtemp. bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle, ca. 24 h). Nun wird das Unlösliche abfiltriert, mit Ether nachgewaschen und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Filtrieren [SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1:1)] und Sublimation (Raumtemp./10<sup>-2</sup> Torr) erhält man 8.5 g (77%) **10a** als zunächst farblose, sich rasch gelb verfärbende Kristalle vom Schmp. 50°C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3310 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H), 2980, 2900, 2160 (C≡C), 1690 (C=O), 1490, 1400, 1380, 1340, 1270, 1250, 1110. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 8.74 (d, CHO; *J* = 0.5 Hz), 7.58 (dd, 5-H; *J* = 1.8/0.5 Hz), 6.58 (d, 4-H; *J* = 1.8 Hz), 0.25 (s, TMS). — MS (EI); *m/z* (%): 192 (18) [M<sup>+</sup>], 177 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Si Ber. 192.0607 Gef. 192.0604 (MS)

*3-Ethinyl-2-furancarbaldehyd (10b):* Eine Lösung von 3.5 g (18.2 mmol) **10a** in 50 ml Methanol wird mit 100 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) bei Raumtemp. gerührt. Nun werden ca. 40 ml des Methanols i. Vak. entfernt, und die restliche Lösung wird mit 50 ml gesätt. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Nach einmaliger Extraktion mit je 50 ml Ether wäscht man die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit ges. NaCl-Lösung. Trocknen mit MgSO<sub>4</sub>, Entfernen des Ethers i. Vak. und Filtrieren über eine kurze Säule [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1)] ergibt 2.0 g (93%) **10b** als gelben Feststoff vom Schmp. 45°C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3305 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H), 2960, 2900, 2820, 1680, (C=O), 1490, 1375, 1345, 1315, 1270, 1250, 1240, 1100. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.80 (d, CHO; *J* = 0.5 Hz), 7.64 (dd, 5-H; *J* = 1.8/0.5 Hz), 6.65 (d, 4-H; *J* = 1.8 Hz), 3.46 (s, 2'-H).

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (120.1) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 69.81 H 3.33

*3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)-2-furancarbaldehyd (10d):* Eine Suspension von 5.0 g (28.6 mmol) 3-Brom-2-furancarbaldehyd, 360 mg Pd [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (0.72 mmol) und 2.8 g (1.2 Äquiv.) *t*Butylacetylen in 150 ml Triethylamin wird nach Zugabe von 15 mg CuI bei Raumtemp. unter N<sub>2</sub> bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) gerührt. Nun wird das Unlösliche abfiltriert und mit Ether nachgewaschen. Entfernen des Lösungsmittels und blitzchromatographische Reinigung [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1)] ergibt 4.1 g (82%) **10d** als gelbes, sich braun verfärbendes Öl. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3120 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2930, 2240, (C≡C), 1680 (C=O), 1560, 1490, 1460, 1420, 1370, 1300, 1280, 1240, 1200, 1150, 1080, 1050. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.74 (d, CHO; *J* = 0.5 Hz), 7.61 (dd, 5-H; *J* = 1.8/0.5 Hz), 6.47 (d, 4-H; *J* = 1.8 Hz), 1.34 (s, *t*Bu). — MS (EI); *m/z* (%): 176 (5) [M<sup>+</sup>], 161 (100), 119 (19), 105 (36), 91 (26), 79 (35), 77 (48).

*4-(Trimethylsilyl)-3-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2-furancarbaldehyd (10f):* Zu einer auf –78°C abgekühlten gerührten Lösung von 10.0 g (42.2 mmol) **9** in 45 ml wasserfreiem THF werden unter N<sub>2</sub> 18.5 ml einer 2.5 *n* *n*BuLi-Lösung getropft. Nach vollständiger Zugabe rührt man noch weitere 5 h bei dieser Temp. und gibt dann eine Lösung von 5.8 g (52.3 mmol) *N*-Formylmorpholin in 50 ml wasserfreiem THF zu. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen, rührt noch weitere 24 h und hydrolysiert dann mit 100 ml Wasser. Man extrahiert dreimal mit je 100 ml Ether und wäscht anschließend die vereinigten organischen Extrakte mit ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:10)] erhält man 8.4 g (75%) **10f** als gelbes Öl. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3240 cm<sup>-1</sup>, 3220, 2840, 2120 (C≡C), 1670 (C=O), 1480, 1415, 1365, 1280, 1140, 1080, 1040. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 9.80 (s, CHO; *J* = 0.5 Hz), 7.45 (d, 5-H; *J* = 0.5 Hz), 0.34 (s, 4-TMS), 0.28 (s, 2'-TMS). — MS (EI); *m/z* (%): 264 (48) [M<sup>+</sup>], 250 (23), 133 (20), 117 (27), 75 (24), 73 (100), 59 (21).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (264.3) Ber. C 59.06 H 7.62 Gef. C 59.91 H 7.31

*(Z)-2-Phenyl-3-[3-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2-furyl]-2-oxiran-carbonitril (15a):* Gemäß der allgemeinen Vorschrift 2 werden 3.84 g

(20 mmol) **10a** und 9.8 g Bromphenylacetonitril in 60 ml *t*BuOH/Benzol (10:1) mit 70 g KO*t*Bu-Lösung versetzt. Nach Blitzchromatographie [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:5), dann (1:2)] isoliert man 5.49 g (89%) **15a** als farblosen Feststoff vom Schmp. 54°C (Ether/Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $\text{cm}^{-1}$ , 2980, 2160, 1620, 1590, 1510, 1490, 1450, 1280, 1250, 1140, 1110, 1060, 1020. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.55 (m, *o*-H), 7.49 (d, 5'-H; *J* = 1.8 Hz), 7.48 (m, *m*-, *p*-H), 6.50 (d, 4'-H; *J* = 1.8 Hz), 4.27 (s, 3-H), 0.20 (s, TMS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$  (307.4) Ber. C 70.33 H 5.57 N 4.56  
Gef. C 70.12 H 5.52 N 4.60

(*E*)/(*Z*)-3-(3-Ethynyl-2-furyl)-2-oxirancarbnitril (**15b**): Zu einer gut gerührten Lösung von 1.14 g (9.5 mmol) **10b** und 1.56 g (20.8 mmol) Chloracetonitril in 14 ml wasserfreiem *t*BuOH und 9.5 ml wasserfreiem Ether tropft man unter  $\text{N}_2$  bei 0°C langsam eine Lösung von 1.12 g (10 mmol) KO*t*Bu in 9.5 ml *t*BuOH. Nach vollständiger Zugabe rührt man bei Raumtemp., bis der gesamte Aldehyd umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Nun wird in 60 ml eines 1:1-Wasser/Ether-Gemisches hydrolysiert und die Wasserphase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird über eine kurze Säule filtriert [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1)]. Man isoliert 1.4 g (93%) eines Gemisches [(*E*)/(*Z*) = 65:45] der Oxirane **15b** in Form eines gelben, sich an der Luft rasch braun verfärbenden Öls. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3280  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3150, 3040, 2250 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2120 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1510, 1425, 1390, 1280, 1270, 1215, 1145, 1130, 1080, 1060, 900. –  $^1\text{H-NMR}$  [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.35 [7.46] (d, 5'-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 6.49 [6.52] (d, 4'-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 4.51 [4.42] (d, 2-H; *J* = 1.8 [1.8] Hz), 4.11 [3.90] (d, 3-H; *J* = 1.8 [1.8] Hz), 3.31 [3.28] (s, 2''-H).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2$  (159.1) Ber. C 67.93 H 3.17 N 8.80  
Gef. C 67.95 H 3.07 N 8.83

(*Z*)-3-(3-Ethynyl-2-furyl)-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**15c**): Eine Lösung von 1.55 g (5 mmol) **15a** in 10 ml Acetonitril wird mit einer Spatelspitze TEBA-Cl versetzt. Bei 0°C werden nun 5 ml 50proz. NaOH-Lösung zugetropt, und die Lösung wird weitere 15 min bei dieser Temp. gerührt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird mit Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Trocknen mit  $\text{MgSO}_4$ , Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Filtrieren durch eine kurze, mit  $\text{SiO}_2$  gefüllte Säule und Kristallisation (Ether/Hexan) ergibt 1.05 g (90%) **15c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 95°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3300  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3140, 3060, 2250 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2120 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1640, 1600, 1510, 1450, 1420, 1365, 1290, 1235, 1135, 1060. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.58–7.44 (m, Ph), 7.49 (d, 5'-H; *J* = 1.8 Hz), 6.54 (d, 4'-H; *J* = 1.8 Hz), 4.28 (s, 3-H), 3.24 (s, 2''-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_2$  (235.2) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95  
Gef. C 76.65 H 3.83 N 6.11

(*E*)/(*Z*)-3-[3-(3,3-Dimethyl-1-butanyl)-2-furyl]-2-oxirancarbnitril (**15d**): Gemäß der allgemeinen Vorschrift 1 werden 1.5 g (8.5 mmol) **10d** in 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit 703 mg (9.3 mmol) Chloracetonitril und 68 mg TEBA-Cl versetzt. Nach Zugabe von 10 ml 50proz. NaOH-Lösung und extraktiver Aufarbeitung wird über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1)]. Man erhält 1.72 g (94%) eines 1:1-(*E*)/(*Z*)-Gemisches der Oxirane **15d** als gelbes, sich rasch braun verfärbendes Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2980  $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 2220, 1590, 1480, 1460, 1430, 1370, 1290, 1230, 1200, 1150, 1070. –  $^1\text{H-NMR}$  [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer; *a-c* = in Gruppen vertauschbar]:  $\delta$  = 7.41<sup>a</sup> [7.31<sup>a</sup>] (d, 5'-H; *J* = 1.8 [1.8] Hz), 6.44<sup>b</sup> [6.41<sup>b</sup>] (d, 4'-H; *J* = 1.8 [1.8] Hz), 4.44 [4.36] (d, 3-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 4.11 [3.88] (d, 2-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 1.32<sup>c</sup> [1.31<sup>c</sup>] (s,

*t*Bu). – MS (EI), *m/z* (%): 215 (65) [ $\text{M}^+$ ], 159 (94), 145 (78), 115 (75), 91 (67), 57 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  Ber. 215.0946 Gef. 215.0946 (MS)

(*Z*)-2-Phenyl-3-[4-(trimethylsilyl)-3-[2-(trimethylsilyl)ethynyl]-2-furyl]-2-oxirancarbnitril (**15f**): Nach der allgemeinen Vorschrift 2 werden zu einer Lösung von 5.0 g (18.9 mmol) **10f** und 9.25 g Bromphenylacetonitril in 20 ml *t*BuOH/Benzol (10:1) 66.5 ml Basenlösung getropft. Nach Aufarbeitung, Blitzchromatographie [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (4:1)] und Kristallisation (Ether/Petrolether) erhält man 4.8 g (67%) **15f** als farblose Würfel vom Schmp. 92°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3140  $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2900, 2245 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2160 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1640, 1580, 1515, 1450, 1250, 1120, 1105. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.60–7.46 (m, Ph), 7.34 (s, 5'-H), 4.28 (s, 3-H), 0.31 (s, 4'-TMS), 0.21 (s, 2''-TMS).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{Si}_2$  (379.6) Ber. C 66.45 H 6.64 N 3.69  
Gef. C 66.55 H 6.56 N 3.86

(*E*)/(*Z*)-3-[3-Ethynyl-4-(trimethylsilyl)-2-furyl]-2-oxirancarbnitril (**15g**): Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 1 werden zu einer Lösung von 6.4 g (24.6 mmol) **10f**, 1.2 g Chloracetonitril und 132 mg TEBA-Cl in 13 ml Acetonitril 25 ml einer 50proz. NaOH-Lösung getropft. Nach extraktiver Aufarbeitung und Filtrieren [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan (1:1)] erhält man 5.0 g (88%) eines (*E*)/(*Z*)-Gemisches (60:40) der Oxirane **15g** als gelbes, sich rasch braun verfärbendes Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3310  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 2960, 2900, 2250 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 2220 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 2115 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1510, 1410, 1355, 1340, 1310, 1265, 1250, 1210, 1105, 1070. –  $^1\text{H-NMR}$  [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.17 [7.28] (s, 5'-H), 4.49 [4.41] (d, 2-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 4.10 [3.89] (d, 3-H; *J* = 2.1 [3.8] Hz), 3.36 [3.34] (s, 2''-H), 0.28 [0.30] (s, 4'-TMS). – MS (EI), *m/z* (%) = 231 (20) [ $\text{M}^+$ ], 216 (73), 188 (69), 161 (69), 73 (100), 43 (51).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$  (231.3) Ber. C 62.31 H 5.66 N 6.05  
Gef. C 62.88 H 5.72 N 5.78

(*Z*)-3-[3-Ethynyl-4-(trimethylsilyl)-2-furyl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**15h**): Zu einer Lösung von 3.04 g (8.2 mmol) **15f** und 68 mg TEBA-Cl (3.5 Mol-%) in 7 ml Acetonitril tropft man bei 0°C unter intensivem Rühren 6.8 ml einer 50proz. NaOH-Lösung und läßt noch 15 min rühren. Danach wird in 100 ml Ether/Wasser (1:1) hydrolysiert. Nun trennt man die organische Phase ab, extrahiert die Wasserphase dreimal mit je 50 ml Ether und wäscht anschließend die vereinigten organischen Extrakte zweimal mit je 50 ml ges. NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Durch Kristallisation (Ether/Petrolether) erhält man 2.0 g (81%) **15h** in großen, farblosen Rauten vom Schmp. 105°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3280  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ), 3130, 2960, 2260/2115 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1620, 1575, 1505, 1455, 1410, 1385, 1250, 1100. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 7.33 (s, 5'-H), 7.56–7.42 (m, Ph), 4.27 (s, 3-H), 3.26 (s, 2''-H), 0.28 (s, 4'-TMS).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{Si}$  (307.4) Ber. C 70.33 H 5.57 N 4.56  
Gef. C 70.16 H 5.54 N 4.63

3-[2-(Trimethylsilyl)ethynyl]-2-thiophencarbaldehyd (**11a**): Zu einer Lösung von 10.0 g (52 mmol) 3-Brom-2-thiophencarbaldehyd<sup>[40]</sup> in 200 ml Triethylamin gibt man 720 mg  $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , 6.1 g (1.2 Äquiv.) (Trimethylsilyl)acetylen und 10 mg CuI und rührt unter Ar bei Raumtemp. bis zu vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle; ca. 5 h). Nun wird filtriert, mit Ether nachgewaschen und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Der schwarze, ölige Rückstand wird mittels Blitzchromatographie [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:2)] gereinigt. Es verbleiben 10.0 g (93%) **11a** als gelbes Öl. – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2960  $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 2840, 2820, 2250 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1675 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1510, 1420, 1380, 1360, 1250, 1190. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  = 10.06 (d, CHO; *J*

= 1.3 Hz), 7.61 (dd, 5-H;  $J = 5.3/1.3$  Hz), 7.13 (d, 4-H;  $J = 5.3$  Hz), 0.26 (s, TMS).

**2,4-Dinitrophenylhydrazon von 11a**, hergestellt zur vollständigen Charakterisierung von **11a**. Orangerote Kristalle vom Schmp. 252°C (Essigester/Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3280$  cm<sup>-1</sup> (N—H), 3100, 2950, 2150, 1620, 1600, 1580, 1540, 1520, 1440, 1420, 1330, 1270, 1220, 1140, 1090, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 11.3$  (breit, NH), 9.16 (d, 6'-H;  $J = 3$  Hz), 8.41 (d, 1'-H;  $J = 0.3$  Hz), 8.38 (dd, 8'-H;  $J = 6.8/3$  Hz), 8.02 (d, 9'-H;  $J = 6.8$  Hz), 7.36 (dd, 5-H;  $J = 5.3/0.3$  Hz), 7.10 (d, 4-H;  $J = 5.3$  Hz), 0.30 (s, TMS).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>SSi (388.5) Ber. C 49.47 H 4.15 N 14.42  
Gef. C 49.25 H 4.15 N 14.15

**(E)-2-Phenyl-3-{3-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2-thienyl}-2-oxirancarboxonitril (16a)**: Nach der allgemeinen Vorschrift 2 werden zu einer Lösung von 5.0 g (24 mmol) **11a** und 11.8 g Bromphenylacetoneitril in 90 ml *t*BuOH/Benzol (10:1) 84 ml einer 8proz. KO<sub>t</sub>Bu-Lösung getropft. Nach Aufarbeitung wird blitzchromatographisch gereinigt [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:5)]: 6.6 g (84%) **16a**, farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100$  cm<sup>-1</sup>, 3080, 2960, 2150, 1530, 1500, 1450, 1440, 1370, 1350, 1250, 1170, 1100, 1080, 1030, 990, 970. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.55$  (m, *o*-H), 7.47 (m, *m*-, *p*-H), 7.30 (d, 5'-H;  $J = 4.8$  Hz), 7.08 (d, 4'-H;  $J = 4.8$  Hz), 4.60 (s, 2'-H), 0.11 (s, TMS).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NOSSi (323.5) Ber. C 66.83 H 5.30 N 4.33  
Gef. C 66.28 H 5.27 N 4.31

**(E)/(Z)-3-(3-Ethinyl-2-thienyl)-2-oxirancarboxonitril (16b)**: 2.5 g (12.1 mmol) **11a**, 934 mg Chloracetoneitril und 95 mg TEBA-Cl in 12 ml Acetonitril werden gemäß der allgemeinen Vorschrift 1 mit 12 ml einer 50proz. NaOH-Lösung versetzt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Chromatographie [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt. III, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1)] isoliert man 1.50 g (85%) eines 1:1-Gemisches der Oxirane **(E)/(Z)-16b** als braunes Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3310$  cm<sup>-1</sup> (C≡C—H), 2250 (C≡C), 2110 (C≡N), 1450, 1370, 1340, 1310, 1250, 1220, 1040. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (Z)-Isomer]:  $\delta = 7.27$  [7.32] (dd, 5'-H;  $J = 4.8$  [4.8]/0.3 [0.3] Hz), 7.07 [7.12] (d, 4'-H;  $J = 4.8$  [4.8] Hz), 4.76 [4.72] (dd, 2-H;  $J = 1.8$  [3.3]/0.3 [0.3] Hz), 3.70 [3.89] (d, 3-H;  $J = 1.8$  [3.3] Hz), 3.38 [3.36] (s, 2'-H).

C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NOS (175.2) Ber. C 61.70 H 2.88 N 7.99  
Gef. C 61.66 H 2.83 N 7.41

**(E)-3-(3-Ethinyl-2-thienyl)-2-phenyl-2-oxirancarboxonitril (16c)**: Zu einer Lösung von 1.7 g (5.2 mmol) **16a** und einer Spatelspitze TEBA-Cl in 30 ml CH<sub>3</sub>CN tropft man bei 0°C langsam 10 ml einer 50proz. NaOH-Lösung. Nach Erwärmen auf Raumtemp. (15 min) versetzt man mit 100 ml Wasser/Ether (1:1) und extrahiert mit Ether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Filtrieren über eine kurze Säule [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1)] und Kristallisation (Ether/Hexan) erhält man 1.16 g (88%) **16c** in farblosen Nadeln vom Schmp. 86°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3280$  cm<sup>-1</sup> (C≡C—H), 3100, 3080, 3060, 3040, 2240 (C≡C), 2100 (C≡N), 1770, 1620, 1600, 1530, 1500, 1450, 1360, 1320, 1250, 1110, 1080, 1040. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 7.55$  (m, *o*-H), 7.48 (m, *m*-, *p*-H), 7.37 (d, 5'-H;  $J = 4.8$  Hz), 7.14 (d, 4'-H;  $J = 4.8$  Hz), 4.60 (s, 2-H), 3.25 (s, 2'-H).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS (251.3) Ber. C 71.69 H 3.60 N 5.57  
Gef. C 71.98 H 3.64 N 5.63

**3-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]benzofuran-2-carbaldehyd (12a)**: In einer verschlossenen Glasbombe werden unter Ar 1.64 g (7.3 mmol) 3-Brombenzofuran-2-carbaldehyd<sup>[41]</sup>, 25 ml Triethylamin, 1.43 g (14.6 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 102 mg (0.15 mmol) Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 14 mg (0.07 mmol) CuI während 15 min auf

60°C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert. Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 1.03 g (58%) **12a** als gelben Feststoff vom Schmp. 85°C (Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3060$  cm<sup>-1</sup>, 2960, 2840, 2150 (C≡C), 1685 (C=O), 1610. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 10.04$  (s, CHO), 7.82, 7.55, 7.40 (m, Ar-H), 0.34 (s, TMS).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Si (242.3) Ber. C 69.39 H 5.82 Gef. C 69.30 H 5.81

**3-Ethinylbenzofuran-2-carbaldehyd (12b)**: Eine Lösung aus 765 mg (3.16 mmol) **12a** in 70 ml wasserfreiem Methanol wird nach Zugabe einer Spatelspitze K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt; man erhält 531 mg (99%) **12b** als gelben Feststoff, Schmp. 99°C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3300$  cm<sup>-1</sup> (C≡C—H), 3060, 2840, 1690 (C=O), 1610, 1335, 1290. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 10.05$  (s, CHO), 7.82, 7.57, 7.41 (m, Ar-H), 3.70 (s, C≡CH).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (170.2) Ber. C 77.64 H 3.55 Gef. C 77.43 H 3.51

**3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzofuran-2-carbaldehyd (12d)**: In einer verschlossenen Glasbombe erwärmt man unter Ar 2.60 g (11.5 mmol) 3-Brombenzofuran-2-carbaldehyd, 1.42 g (17.3 mmol) *tert*-Butylacetylen, 161 mg (0.23 mmol) Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], 15 ml Triethylamin und 23 mg (0.12 mmol) CuI auf 70°C und rührt 4 h bei dieser Temp. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird über Kieselgel filtriert und sodann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Blitzchromatographische Reinigung [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 1.91 g (73%) **12d**, gelbe Kristalle, Schmp. 92°C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3050$  cm<sup>-1</sup>, 2980, 2220 (C≡C), 1685 (C=O), 1615, 1450, 1245, 920. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 10.00$  (s, CHO), 7.78, 7.55, 7.38 (m, Ar-H), 1.43 (s, *t*Bu).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (226.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.81 H 6.22

**(E)/(Z)-3-(3-Ethinylbenzofuran-2-yl)-2-oxirancarboxonitril (17b)**: Zu einer gut gerührten Lösung von 187 mg (1.1 mmol) **12b** und 190 mg (2.5 mmol) Chloracetoneitril in 40 ml *t*BuOH/Benzol (10:1) tropft man unter Feuchtigkeitsausschluß 1.55 g einer 8proz. Lösung von KO<sub>t</sub>Bu im gleichen Solvensgemisch und rührt 15 min. Dann wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben, mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden mit Wasser und anschließend mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand mittels Blitzchromatographie [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] gereinigt; man erhält 136 mg (59%) eines **(E)/(Z)**-Isomerengemisches (2.5:1) der Epoxide **17b** als dunkelrotes Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3300$  cm<sup>-1</sup> (C≡C—H), 3060, 2920, 2240/2120 (C≡C, C≡N), 1195, 665. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (E)-Isomer]:  $\delta = 7.68$ , 7.54, 7.45–7.31 [7.65, 7.46–7.29] (m, Ar-H), 4.57 [4.66] (d, 3-H), 3.98 [4.23] (d, 2-H,  $J_{2,3} = 3.8$  [1.8] Hz), 3.53 [3.54] (s, C≡CH). — MS (EI), *m/z* (%): 209 (66) [M<sup>+</sup>], 154 (25), 153 (100), 127 (35), 126 (99), 87 (22), 74 (25).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 209.0477 Gef. 209.0474 (MS)

**(E)/(Z)-3-[3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzofuran-2-yl]-2-oxirancarboxonitril (17d)**: Gemäß der allgemeinen Vorschrift 1 werden 727 mg (3.21 mmol) **12d**, 257 mg (3.40 mmol) Chloracetoneitril und 25 mg (0.11 mmol) TEBA-Cl in 7 ml Acetonitril mit 4 ml 50proz. NaOH-Lösung umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird der dunkle, ölige Rückstand durch eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule filtriert [Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)]: 634 mg (74%) eines **(E)/(Z)**-Isomerengemisches (1:1) der Epoxide **17d**. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3060$  cm<sup>-1</sup>, 2970, 2220, 1455, 1270, 1250. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (E)-Isomer]:  $\delta = 7.63$ , 7.51, 7.41–7.29 [7.61, 7.42–7.27] (m, Ar-H), 4.53 [4.61] (d, 3-H,  $J = 3.8$  [1.8] Hz), 3.98 [4.22] (d, 2-H;  $J = 3.8$  [1.8] Hz),

1.38 [1.40] (s, *t*Bu). — Ms (EI),  $m/z$  (%): 265 (36) [M<sup>+</sup>], 209 (68), 195 (38), 153 (35), 57 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 265.1103 Gef. 265.1103 (MS)

(*Z*)-3-[3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzofuran-2-yl]-2-phenyl-2-oxirancarbnitril (**17e**): Gemäß der allgemeinen Vorschrift 2 werden eine Lösung aus 890 mg (3.94 mmol) **12d** und 1.93 g (9.85 mmol) Bromphenylacetonitril in 50 ml trockenem *t*BuOH/Benzol (10:1) mit 17.0 g (12.1 mmol) Baselösung umgesetzt. Nach Aufarbeitung wird durch Blitzchromatographie gereinigt (SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan): 1.06 g (79%) **17e**, rötliche Kristalle, Schmp. 91 °C (Ether/Pentan). IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2220, 1455, 1250, 1200. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.67–7.29 (m, Ar-H und Ph-H), 4.39 (s, 3-H), 1.35 (s, *t*Bu).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (341.4) Ber. C 80.92 H 5.61 N 4.10  
Gef. C 80.95 H 5.67 N 4.03

3-[2-(Trimethylsilyl)ethinyl]benzothiophen-2-carbaldehyd (**13a**): In einer verschlossenen Glasbombe rührt man unter Ar das Gemisch aus 501 mg (2.08 mmol) 3-Brombenzothiophen-2-carbaldehyd<sup>[42]</sup>, 247 mg (2.5 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen, 5 ml wasserfreies Benzol, 5 ml Triethylamin, 2 Mol-% Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 1 Mol-% CuI 45 min bei Raumtemp. Die Reaktionsmischung wird filtriert und anschließend durch Blitzchromatographie gereinigt [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)]: 458 mg (85%) **13a**, hellorange Kristalle, Schmp. 79 °C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2820, 2140, 1675 (C=O), 1340, 1245, 1205, 840. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 10.38 (s, CHO), 8.05, 7.86, 7.57–7.46 (m, Ar-H), 0.35 (s, TMS).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>OSSi (258.4) Ber. C 65.07 H 5.44 Gef. C 65.16 H 5.49

3-Ethinylbenzothiophen-2-carbaldehyd (**13b**): Eine Lösung aus 2.16 g (8.37 mmol) **13a** in 50 ml wasserfreiem Methanol wird nach Zugabe einer Spatelspitze K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ca. 10 min bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird nun in 100 ml Wasser gegeben und mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und dann mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand blitzchromatographisch gereinigt [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)]: 1.48 g (95%) **13b**, gelbe Kristalle, Schmp. 133 °C (Zers.; Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H), 3060, 2820, 1675 (C=O), 1500, 1340, 1205. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 10.37 (s, CHO), 8.07, 7.59–7.47, 7.37 (m, Ar-H), 3.73 (s, C≡CH).

C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>OS (186.2) Ber. C 70.95 H 3.25 Gef. C 70.86 H 3.24

3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzothiophen-2-carbaldehyd (**13d**): In einer verschlossenen Glasbombe wird unter Ar ein Gemisch aus 1.03 g (4.3 mmol) 3-Brombenzothiophen-2-carbaldehyd, 0.43 g (5.2 mmol) *tert*-Butylacetylen, 15 ml wasserfreiem Benzol, 10 ml Triethylamin, 2 Mol-% Pd[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] und 1 Mol-% CuI 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 934 mg (90%) **13d** als grauen Feststoff, Schmp. 103 °C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2820, 2210 (C≡C), 1675 (C=O), 1505, 1205. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 10.34 (s, CHO), 8.03, 7.84, 7.55–7.43 (m, Ar-H), 1.42 (s, *t*Bu).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>OS (242.3) Ber. C 74.35 H 5.82 Gef. C 74.36 H 5.82

(*E*)/(*Z*)-3-(3-Ethinylbenzothiophen-2-yl)-2-oxirancarbnitril (**18b**): Eine Lösung von 620 mg (3.33 mmol) **13b** und 503 mg (6.66 mmol) Chloracetonitril in 50 ml Acetonitril wird unter N<sub>2</sub> mit 7.0 g einer 8proz. Lösung von KO<sup>t</sup>Bu in *t*BuOH/Benzol (10:1) versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird in Wasser gegossen, die Lösung mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte werden zweimal mit ges. NaCl-Lö-

sung gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Blitzchromatographie [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] ergibt 648 mg (86%) **18b** als 1:1-(*E*)/(*Z*)-Isomerenmisch. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H), 3050, 2100, 1385, 1230. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.96–7.89, 7.84–7.75, 7.50–7.39 [7.96–7.89, 7.84–7.75, 7.50–7.39] (m, Ar-H), 4.86 [4.92] (d, 3-H; *J* = 1.8 [3.4] Hz), 3.74 [3.94] (d, 2-H; *J* = 1.8 [3.4] Hz), 3.62 [3.60] (s, C≡CH). — MS (EI),  $m/z$  (%): 225 (73) [M<sup>+</sup>], 196 (100), 171 (29), 170 (44), 169 (43), 126 (38).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>NOS Ber. 225.0248 Gef. 225.0245 (MS)

(*E*)/(*Z*)-3-[3-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzothiophen-2-yl]-2-oxirancarbnitril (**18d**): Nach der allgemeinen Vorschrift 1 wird eine intensiv gerührte Lösung aus 720 mg (2.97 mmol) **13d**, 270 mg (3.57 mmol) Chloracetonitril und einer Spatelspitze TEBA-Cl in 20 ml Acetonitril mit 5 ml 50proz. NaOH-Lösung versetzt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle; ca. 90 min. Rühren bei Raumtemp.) und Aufarbeitung wird der dunkle, ölige Rückstand mittels Blitzchromatographie gereinigt [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)]: 723 mg (87%) **18d** als (*E*)/(*Z*)-Gemisch (1:1), rotes Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2210, 1360, 1245. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.89–7.72, 7.49–7.36 [7.89–7.72, 7.49–7.36] (m, Ar-H), 4.85 [4.82] (d, 3-H; *J* = 2.0 [3.6] Hz), 3.76 [3.93] (d, 2-H; *J* = 2.0 [3.6] Hz), 1.42 [1.40] (s, *t*Bu). — MS (EI),  $m/z$  (%): 281 (43) [M<sup>+</sup>], 57 (100).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NOS (281.4) Ber. C 72.57 H 5.37 N 4.98  
Gef. C 72.34 H 5.33 N 4.87

(*E*)/(*Z*)-3-(2-Ethinylphenyl)-2-oxirancarbnitril (**19b**): Nach der allgemeinen Vorschrift 1 werden 1.3 g (10 mmol) *o*-Ethinylbenzaldehyd<sup>[43]</sup> in 10 ml Acetonitril unter PTC-Bedingungen mit 790 mg Chloracetonitril, 80 mg TEBA-Cl und 10 ml 50proz. NaOH-Lösung umgesetzt. Man erhält nach Aufarbeitung und Reinigung [Blitzchromatographie, SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1)]: 1.56 g (92%) **19b** als (*E*)/(*Z*)-Isomerenmisch (1:1). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3360 cm<sup>-1</sup> (C≡C–H), 3340, 2250, 1490, 1450, 1410, 1400, 1330, 1240, 1200, 1110, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR [Werte in Klammern für (*Z*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.14 [7.58] (m, 6'-H), 7.48–7.35 [7.48–7.35] (m, 3', 4', 5'-H), 4.73 [4.66] (d, 2-H; *J* = 1.8 [3.8] Hz), 3.37 [3.86] (d, 3-H; *J* = 1.8 [3.8] Hz), 3.46 [3.41] (s, 2''-H).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO (169.2) Ber. C 78.09 H 4.17 N 8.28  
Gef. C 77.83 H 4.00 N 8.13

#### Thermolyseexperimente

**Allgemeine Vorschrift 3. Kurzzeithermolyse (KZT):** Eine ca. 10<sup>-2</sup> M Lösung des Thermolysesubstrats in wasserfreiem Benzol wird mit 15 Tropfen/min (ca. 13 ml/h) auf eine vertikal angeordnete, mit Raschigringen gefüllte, 1–1.5 h vorgeheizte Thermolysesäule (35 × 3 cm) unter gleichzeitigem Durchleiten von N<sub>2</sub> (750 ml/h) getropft. Unter diesen Bedingungen beträgt die Kontaktzeit ca. 10 s. Das Thermolysat wird in einem auf 0 bis –10 °C abgekühlten Gefäß aufgefangen. Das Reaktionsgemisch wird vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand ausgewogen (Rückstand/eingesetzte Menge = % Rohpyrolysat). Die Zusammensetzung des Rohpyrolysats wird vor der Auftrennung stets <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht.

**Allgemeine Vorschriften 4. Thermolyse in Lösung:** Eine ca. 10<sup>-2</sup> M Lösung des Thermolysesubstrats in wasserfreiem Benzol wird in eine verschraubbare 100-ml-Glasampulle oder einen Autoklaven gefüllt (maximale Füllmenge 70 ml) und anschließend mit Ar begast. Man verschließt das Gefäß und thermolysiert bei der jeweils angegebenen Temp. Die Reaktion wird durch Unterbrechen nach bestimmten Zeitintervallen (Abkühlen im Eisbad) verfolgt (DC-

Kontrolle), wobei nach jedem Öffnen erneut mit Ar gespült wird. Das Rohgemisch wird vom Lösungsmittel befreit, die Zusammensetzung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht und anschließend in der jeweils beschriebenen Weise aufgetrennt.

**Thermolyse von 15b:** Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3 werden 100 mg (0.63 mmol) der Oxirane **15b** in 42 ml wasserfreiem Benzol bei  $350^\circ\text{C}$  thermolysiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels isoliert man 68 mg (68%) Rohpyrolysat, das nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ein 2:3-Gemisch von (*E*)/(*Z*)-3-(Furo[3,4-*b*]furan-4-yl)-2-propennitril [(*E*)/(*Z*)-**4b**] enthält. Nach Abtrennung des Polymermaterials ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) isoliert man 50 mg (50%) des (*E*)/(*Z*)-Gemisches, aus dem blitzchromatographisch [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1)] 21 mg (21%) (*E*)-**4b** als gelbe Kristalle isoliert werden. (*Z*)-**4b** ist sehr instabil und kann nicht in reiner Form isoliert werden.

(*E*)-**4b**: Gelbe Nadeln, Schmp.  $144^\circ\text{C}$  (Zers., Ether/Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3160\text{ cm}^{-1}$ , 3140, 3120, 3060, 2210 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1750, 1690, 1650, 1600, 1550, 1515, 1415, 1290, 1280, 1240, 1130, 1110, 1100, 1050, 1040, 1005, 990. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.48$  (d, 2'-H;  $J = 2.5$  Hz), 7.45 (s, 6'-H), 7.17 (d, 3-H;  $J = 16.5$  Hz), 6.50 (dd, 3'-H;  $J = 2.5/0.6$  Hz), 5.63 (dd, 2-H;  $J = 16.5/0.6$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 154.5$  (C-2'), 152.1 (C-6a'), 135.4 (C-3), 135.0 (C-4'), 126.7 (C-3a'), 121.3 (C-6'), 118.8 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 104.1 (C-3'), 90.7 (C-2). – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda$  (e) = 345 nm (2780), 263 (390).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2$  (159.1) Ber. C 67.93 H 3.17 N 8.80  
Gef. C 67.70 H 3.19 N 8.68

**Röntgenstrukturanalyse von (E)-4b:**  $\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2$ , Kristallgröße  $0.59 \times 0.51 \times 0.12$  mm, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), Zellkonstanten:  $a = 3.7959(4)$ ,  $b = 8.6793(7)$ ,  $c = 11.4460(8)$  Å,  $\alpha = 90.32(1)$ ,  $\beta = 93.69(1)$ ,  $\gamma = 101.98(1)^\circ$ ,  $V = 368.1$  Å<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.436$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (Cu- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator),  $2\theta_{\text{max}} = 150^\circ$ , 1739 gemessene Reflexe, davon 1504 beobachtet [ $I > 3\sigma(I)$ ],  $\mu = 8.22$  cm<sup>-1</sup>, keine Absorptionskorrektur. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Positionen der Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese, 129 verfeinerte Parameter,  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.052$ ,  $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$ , max. Restelektronendichte =  $0.22$  eÅ<sup>-3</sup>. Die Atompositionen sind in Tab. 7 zusammengestellt<sup>[45]</sup>.

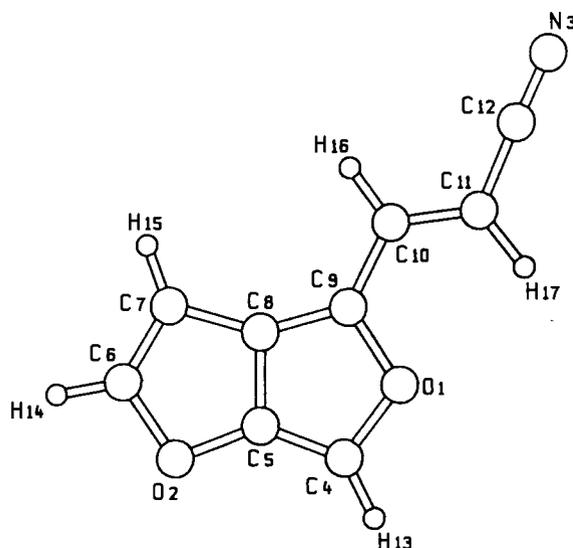


Abb. 2. Struktur von (*E*)-**4b** mit gewählter Numerierung

(*Z*)-**4b**: Gelbes, instabiles Öl. –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 7.52$  (s, 6'-H), 7.45 (d, 2'-H;  $J = 3$  Hz), 6.99 (dd, 3'-H;  $J = 3/1$  Hz), 6.97 (d, 3-H;  $J = 13$  Hz), 5.24 (dd, 2-H;  $J = 13/1$  Hz).

Tab. 7. Atomkoordinaten und thermische Parameter [ $\text{Å}^2$ ] von (*E*)-**4b**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}/U_{\text{iso}}$
O1	0.3631(4)	-0.0533(2)	-0.3194(1)	0.054(1)
O2	0.3287(7)	-0.1440(2)	-0.0166(1)	0.055(1)
N3	0.1238(7)	-0.3679(3)	-0.7089(2)	0.074(1)
C4	0.4005(7)	-0.0028(3)	-0.2070(2)	0.055(1)
C5	0.3401(6)	-0.1159(2)	-0.1345(2)	0.045(1)
C6	0.2427(7)	-0.2918(3)	-0.0096(2)	0.058(1)
C7	0.2028(6)	-0.3564(3)	-0.1128(2)	0.054(1)
C8	0.2641(5)	-0.2429(2)	-0.1983(2)	0.043(1)
C9	0.2795(6)	-0.2016(2)	-0.3135(2)	0.046(1)
C10	0.2226(6)	-0.2785(3)	-0.4185(2)	0.050(1)
C11	0.2481(6)	-0.2196(3)	-0.5261(2)	0.055(1)
C12	0.1778(7)	-0.3042(3)	-0.6269(2)	0.057(1)
H13	0.465(7)	-0.104(3)	-0.200(2)	0.07(1)[a]
H14	0.216(7)	-0.329(3)	-0.074(2)	0.07(1)[a]
H15	0.142(7)	-0.456(3)	-0.129(2)	0.06(1)[a]
H16	0.148(7)	-0.385(3)	-0.409(2)	0.05(1)[a]
H17	0.316(7)	-0.105(3)	-0.539(2)	0.06(1)[a]

[a] H-Atome wurden isotrop verfeinert; äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

**Thermolyse von 15c:** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 werden 94 mg (10.4 mmol) **15c** in 40 ml wasserfreiem Benzol 1.5 h auf  $220^\circ\text{C}$  erhitzt. Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse enthält das Rohpyrolysat 27% (*Z*)-3-(Furo[3,4-*b*]furan-4-yl)-2-phenyl-2-propennitril [(*Z*)-**4c**], 38% 3-(2-Formyl-3-furyl)-1*H*-inden-1-carbonitril (**31c**) und 27% des 3*H*-Isomeren **32c**. Nach Blitzchromatographie [ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:3), (1:1), dann (1:0)] isoliert man 20 mg (22%) (*Z*)-**4c** und ein nicht weiter trennbares Gemisch (49 mg, 52%) der Indene **31c/32c**.

(*Z*)-**4c**: Gelbe Kristalle, Schmp.  $107^\circ\text{C}$  (Ether/Hexan). – IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 2850, 2210, ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1740, 1670, 1510, 1450, 1410, 1270, 1240, 1150, 1120, 1080, 890. –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.65$  (m, *p*-H), 7.57 (s, 6'-H), 7.47 (d, 2'-H;  $J = 2.3$  Hz), 7.42 (m, *m*-H), 7.35 (m, *o*-H), 7.45 (s, 2-H), 7.10 (d, 3'-H;  $J = 2.3$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 153.2$  (C-2'), 152.5 (C-6a'), 135.5 (C-4'), 134.1 (C-3a'), 129.1 (*m*-C), 128.7 (*p*-C), 125.4 (*o*-C), 128.7 (C-3), 121.2 (C-6'), 118.7 (C-1), 104.9 (C-2), 104.6 (C-3'). – MS (EI),  $m/z$  (%): 235 (100) [ $\text{M}^+$ ], 206 (31), 179 (22), 178 (57), 177 (22), 152 (42), 151 (44), 77 (28), 76 (54), 75 (32).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{NO}_2$  (235.2) Ber. C 76.59 H 3.86 N 5.95  
Gef. C 75.78 H 3.94 N 5.92

**31c/32c:**  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , Wert für **32c** in Klammern; a–c = Signale in Gruppen vertauschbar):  $\delta = 9.71$  [9.91] (s, CHO), 7.78 [7.51] (d, 5'-H;  $J = 1.8$  [1.8] Hz), 7.72<sup>a</sup> [7.57<sup>a</sup>] (m, 7-H), 7.38<sup>a</sup> [7.44<sup>a</sup>] (m, 5-, 6-H), 7.31<sup>a</sup> [7.31<sup>a</sup>] (m, 4-H), 6.82 [6.01] (d, 4'-H;  $J = 1.8$  [1.8] Hz), 6.65 [7.21] (d, 2-H;  $J = 1.8$  [1.8] Hz), 4.63 [–] (d, 1-H;  $J = 1.8$  [–] Hz), – [5.55] (d, 3-H;  $J = 1.8$  Hz). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 176.8$  [179.8] (CHO), 148.9 [149.1] (C-5'), 148.9 [149.1] (C-2'), 143.9<sup>b</sup> [141.9<sup>b</sup>] (C-7a), 139.0<sup>c</sup> [138.6<sup>c</sup>] (C-3a), 137.6<sup>c</sup> [46.4] (C-3), 128.9 [128.9] (C-6), 129.1 [149.1] (C-2), 127.6 [127.7] (C-5), 124.2 [124.3] (C-7), 121.0<sup>c</sup> [120.6] (C-4), 116.0 [113.7] ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 113.2 [112.4] (C-4'), 37.9 [117.4] (C-1);  $^1J_{\text{C,H}}$  [Hz]: C-2: 178 [178]; C-1: 136 [–]; C-3: [134]; C-5': 206 [206]; C-4': 178 [178]; CHO: 182 [182]; C-4: 160 [160]; C-7: 160 [160]; C-6: 160 [160]; C-5: 160 [160].

**Thermolyse von 15d:** 300 mg (1.39 mmol) **15d** in 140 ml Benzol werden nach der allgemeinen Vorschrift 3 bei 350 °C unter Kurzzeitthermolyse-Bedingungen erhitzt. Man erhält 202 mg Rohpyrolysat (67%), das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu 55% aus einem 1:5-Gemisch von (*E*)/(*Z*)-3-(*Furo*[3,4-*b*]furan-4-yl)-4,4-dimethyl-2-pentennitril [(*E*)/(*Z*)-**4d**] und in Anteilen von jeweils < 5% aus mehreren nicht identifizierten Nebenprodukten besteht. MPLC [Essigester/Hexan (1:5)] liefert 75 mg (25%) (*Z*)-**4d** als gelbes Öl und 20 mg (7%) eines ca. 2:1-Gemisches von (*E*)/(*Z*)-**4d**.

(*Z*)-**4d**: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2880, 2215 (C≡N), 1570, 1520, 1480, 1460, 1400, 1370, 1300, 1270, 1210, 1150, 1110, 1060, 1010. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.53 (s, breit, 6'-H), 7.42 (d, 2'-H; *J* = 2.7 Hz), 6.66 (d, 3'-H; *J* = 2.7 Hz), 5.31 (s, 2-H), 1.31 (s, *t*Bu). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 160.4 (C-3), 152.5 (C-2'), 151.4 (C-6a'), 136.1 (C-4'), 125.5 (C-3a'), 119.2 (C-6'), 118.5 (C-1), 104.0 (C-3'), 90.7 (C-2), 37.7 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 29.5 (CH<sub>3</sub>). – MS, *m/z* (%): 215 (38) [M<sup>+</sup>], 159 (40), 57 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> Ber. 215.0946 Gef. 215.0946 (MS)

(*E*)-**4d**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.45 (s, breit, 6'-H); 7.45 (d, 2'-H; *J* = 2.7 Hz), 6.49 (d, 3'-H; *J* = 2.7 Hz), 5.53 (s, 2-H), 1.53 (s, *t*Bu).

**Thermolyse von 15g:** Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3 werden 150 mg (0.65 mmol) **15g** bei 350 °C thermolysiert. Man erhält 124 mg (83%) Rohpyrolysat, das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu 58% aus einem 2:1-Gemisch von (*E*)/(*Z*)-3-{3-(Trimethylsilyl)furo[3,4-*b*]furan-4-yl}-2-propennitril [(*E*)/(*Z*)-**4g**] besteht. Nach Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petroleumäther (1:1)] isoliert man 38 mg (31%) (*E*)-**4g** und 25 mg (20%) (*Z*)-**4g**. Während sich das (*E*)-Isomere aus Ether/Petroleumäther in gelborangen Kristallen vom Schmp. 107 °C (Ether/Petroleumäther) abscheidet, fällt (*Z*)-**4g** als gelbes, instabiles Öl an.

Tab. 8. <sup>13</sup>C/<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten [Hz] und <sup>13</sup>C-Isotopeneffekte<sup>[a]</sup> bei (*E*)-**4g**

<i>i,j</i>	<i>J</i> (C <sub><i>i</i></sub> ,C <sub><i>j</i></sub> )	$\Delta$ (C <sub><i>i</i></sub> )	$\Delta$ (C <sub><i>j</i></sub> )	<i>i,j</i>	<i>J</i> (C <sub><i>i</i></sub> ,C <sub><i>j</i></sub> )	$\Delta$ (C <sub><i>i</i></sub> )	$\Delta$ (C <sub><i>j</i></sub> )
1,2	84.0	1.5	-0.5	3',3a'	48.1	-1.1	-0.9
2,3	74.7	-1.8	-2.3	3a',4'	84.7	-1.7	-1.2
3,4'	74.1	-0.6	-0.5	3a',6a'	48.6	-1.4	-1.7
2',3'	58.5	-2.0	-3.5	6',6a'	95.3	-1.4	-2.2

[a] Differenz der chemischen Verschiebung zwischen C<sub>*i*</sub> und C<sub>*j*</sub> für <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Isotopomer (C<sub>*i*</sub> und C<sub>*j*</sub> = <sup>13</sup>C) und <sup>13</sup>C<sub>1</sub>-Isotopomer (C<sub>*i*</sub> oder C<sub>*j*</sub> = <sup>13</sup>C) in Hz (±0.3 Hz); die chemische Verschiebung im <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Zweispinsystem ist durch AB-Analyse berechnet.

(*E*)-**4g**: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2960 cm<sup>-1</sup>, 2900, 2850, 2215 (C≡N), 1700, 1635, 1590, 1500, 1405, 1320, 1285, 1275, 1250, 1140, 1040, 1005. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.38 (d, 6'-H; *J* = 0.7 Hz), 7.24 (s, 2'-H), 7.05 (d, 3-H; *J* = 16.5 Hz), 5.66 (dd, 2-H; 16.5/0.7 Hz), 0.29 (s, 3'-TMS). – <sup>13</sup>C-NMR (vgl. auch Tab. 2):  $\delta$  = 158.6 (C-2'), 152.7 (C-6a'), 120.7 (C-6'), 135.7 (C-4'), 134.2 (C-3), 131.0 (C-3a'), 118.8 (C-1), 110.7 (C-3'), 90.5 (C-2), –1.3 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-2': 202; C-3: 159; C-6': 213; C-2: 176. <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-3,2-H: 4; C-2,3-H: 4; C-1,2-H: 2; C-4',3-H: 8; C-6a',6'-H: 11; C-3',2'-H: 16. <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-1,3-H: 8.5; C-4',2-H: 7; C-3a',3-H: 1; C-3a',2'-H: 8; C-6a',2'-H: 8.5; C-4',6'-H: 4.5; C-3a',6'-H: 4; C-3',TMS: 2.5. <sup>4</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-3a',2-H: 1; C-3,6': 1; C-4',2'-H: 1.5; C-6',2'-H: 1.5. *J*<sub>Si/C</sub> [Hz]: C-3',Si: 64.2; C-2',Si: 8.1; C-3a',Si: 5.8. – MS (EI), *m/z* (%): 231 (23) [M<sup>+</sup>], 216 (100), 73 (47). – UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  (ε) = 347 nm (3010), 267 (390).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>Si (231.3) Ber. C 62.31 H 5.66 N 6.05  
Gef. C 62.02 H 5.52 N 6.01

(*Z*)-**4g**: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3090 cm<sup>-1</sup>, 3040, 2960, 2900, 2215 (C≡N), 1695, 1670, 1635, 1585, 1500, 1480, 1405, 1325, 1300, 1255, 1135. – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.58 (d, 6'-H; *J* = 0.6 Hz), 7.29 (s, 2'-H), 6.80 (d, 3-H; *J* = 11.2 Hz), 5.15 (dd, 2-H; *J* = 11.2/0.6 Hz), 0.34 (s, 3'-TMS).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>Si (231.3) Ber. C 62.31 H 5.66 N 6.05  
Gef. C 61.92 H 5.56 N 5.96

**Thermolyse von (15h):** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 werden 200 mg **15h** in 65 ml wasserfreiem Benzol bis zu vollständigem Umsatz bei 210 °C thermolysiert (ca. 3 h, DC-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein Rohpyrolysat, das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu 40% aus einem (*Z*)/(*E*)-Gemisch (12:1) von (*Z*)/(*E*)-2-Phenyl-3-{3-(trimethylsilyl)furo[3,4-*b*]furan-4-yl}-2-propennitril [(*Z*)/(*E*)-**4h**] und zu 30% aus 3-[2-Formyl-4-(trimethylsilyl)-3-furyl]-1*H*-inden-1-carbonitril (**31h**) besteht. Nach Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petroleumäther (1:3, 1:1, dann 1:0)] isoliert man 56 mg (28%) (*Z*)-**4h**, 6 mg (3%) einer Fraktion, in der (*E*)-**4h** angereichert ist, und 96 mg (48%) einer Fraktion, die ca. 60% **31h** enthält.

(*Z*)-**4h**: Gelbe Kristalle, Schmp. 114 °C (Ether/Hexan). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3100 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2900, 2205 (C≡N), 1700, 1635, 1580, 1575, 1490, 1450, 1405, 1335, 1320, 1270, 1255, 1245, 1140, 1045, 1024, 1000. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.62 (m, *p*-H), 7.60 (s, 6'-H), 7.44 (m, *m*-H), 7.35 (m, *o*-H), 7.30 (s, 2'-H), 7.26 (s, 3-H), 0.37 (s, TMS). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 158.5 (C-2'), 152.7 (C-6a'), 136.0 (C-4'), 134.6 (s-C), 132.6 (C-3a'), 129.1 (*m*-C), 128.5 (*p*-C), 125.2 (*o*-C), 125.1 (C-3), 120.8 (C-6'), 118.3 (C-1), 111.1 (C-3'), 104.8 (C-2), –0.90 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-2': 202; *m*-C: 162; *p*-C: 163; *o*-C: 160; C-3: 155; C-6': 213; <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-3',2'-H: 16; C-6a',6'-H: 10.5; C-2,3-H: 14; C-4',3-H: 8; <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-3a',2'-H: 8; C-6a',2'-H: 8.5; C-3', SiCH<sub>3</sub>: 2.5; C-3a',6'-H: 4.5; C-4',6'-H: 6; C-3a',1-H: 2; *s*-C,3-H: 6; <sup>4</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-6a',1-H: 1; <sup>5</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-4',2'-H: 1.5; C-2,6'-H: 6.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>Si (307.4) Ber. C 70.33 H 5.57 N 4.56  
Gef. C 70.46 H 5.55 N 4.63

**31h**: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup>, 2220 (C≡N), 1590, 1460, 1340, 1250, 1120. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.44 (s, CHO), 7.69 (m, 7-H), 7.64 (s, 5'-H), 7.38 (m, 5-, 6-H), 7.11 (m, 4-H), 6.48 (d, 2-H; *J* = 1.8 Hz), 4.65 (d, 1-H; *J* = 1.8 Hz), 0.11 (s, TMS). – <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 176.7 (CHO), 152.7 (C-5'), 149.8 (C-2'), 143.4 (C-7a), 139.6 (C-3a), 137.9 (C-3), 128.9 (C-6), 128.8 (C-2), 127.5 (C-5), 124.0 (C-7), 121.2 (C-4), 115.8 (C≡N), 113.7 (C-4'), 37.8 (C-1), –0.8 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-2': 178; C-1': 135; C-5: 206; CHO: 180. – MS (EI), *m/z* (%): 307 (7) [M<sup>+</sup>], 152 (10), 139 (14), 125 (35), 111 (16), 84 (12), 73 (100), 59 (11).

**Thermolyse von 16b:** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 werden 100 mg (0.57 mmol) **16b** in 60 ml wasserfreiem Benzol unter Kurzzeitbedingungen bei 350 °C thermolysiert. Man isoliert 45 mg (45%) Rohpyrolysat, das beim Einengen spontan polymerisiert. Durch vorsichtiges Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und erneutes Lösen in säurefreiem CDCl<sub>3</sub> kann jedoch ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohgemisches erhalten werden. Danach liegen 27% eines (*E*)/(*Z*)-Gemisches (1.5:1) von (*E*)/(*Z*)-3-(*Thieno*[2,3-*c*]furan-4-yl)-2-propennitril [(*E*)/(*Z*)-**5b**] vor.

(*E*)-**5b**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.61 (s, 6'-H), 7.25 (s, 2'-H, *J* = 5.3 Hz), 7.25 (d, 3-H, *J* = 16 Hz), 6.88 (dd, 3'-H, *J* = 5.3/0.5 Hz), 5.65 (dd, 2-H, *J* = 16/0.5 Hz).

(*Z*)-**5b**: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.72 (s, 6'-H), 7.25 (d, 2'-H, *J* = 5.3 Hz), 7.10 (dd, 3'-H, *J* = 5.3/0.5 Hz), 7.00 (d, 3-H, *J* = 13 Hz), 5.12 (dd, 2-H, *J* = 13/0.5 Hz).

**Umsetzung von 5b mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM):** Nach der Kurzzeitthermolyse von 217 mg (2.9 mmol) **16b** (350 °C) wird das Thermolysat in einer Lösung von 500 mg ADM in 10 ml Benzol aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels

und von überschüssigem ADM wird über eine kurze SiO<sub>2</sub>-Säule (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) filtriert: 150 mg (40%) eines 6:4-Gemisches von (*E*)/(*Z*)-4-(2-Cyanethenyl)-4,7-dihydro-4,7-epoxybenzothiophen-5,6-dicarbon säure-dimethylester [(*E*)/(*Z*)-54b]. MPLC [SiO<sub>2</sub>, Essigester/Hexan (1:1)] ergibt 70 mg (19%) (*E*)-54b und 32 mg (9%) (*Z*)-54b als instabile, zunächst farblose, sich rasch gelb verfärbende Öle.

(*E*)-54b: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2230 (C≡N), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1640, 1440, 1320, 1280, 1250, 1230, 1200, 1150, 1110, 1080, 1050, 960. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.43 (d, 2'-H; *J* = 16.5 Hz), 7.02 (d, 2-H; *J* = 5.3 Hz), 6.94 (d, 3-H; *J* = 5.3 Hz), 6.06 (s, 7-H), 5.87 (d, 1'-H; *J* = 16.5 Hz), 3.75, 3.74 (s, OCH<sub>3</sub>). — MS (EI), *m/z* (%): 317 (14) [M<sup>+</sup>], 257 (8), 226 (6), 209 (6), 206 (12), 176 (11), 175 (100), 170 (7), 69 (6), 59 (9).

(*Z*)-54b: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2950 cm<sup>-1</sup>, 2230 (C≡N), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1640, 1440, 1320, 1290, 1260, 1210, 1150, 1110, 1050, 980, 940. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.12 (d, 2'-H; *J* = 12 Hz), 7.01 (d, 2-H; *J* = 5.3 Hz), 6.98 (d, 3-H; *J* = 5.3 Hz), 6.12 (s, 7-H), 5.71 (d, 1'-H; *J* = 12 Hz), 3.76 (s, OCH<sub>3</sub>).

**Thermolyse von 16c:** Gemäß der allgemeinen Vorschrift 4 wird eine 10<sup>-2</sup> M benzolische Lösung von 16c (308 mg) 1.5 h bei 200°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) isoliert man 97 mg (31%) (*Z*)-2-Phenyl-3-(thieno[2,3-*c*]furan-4-yl)-2-propennitril [(*Z*)-5c] und 35 mg (11%) eines weiter nicht trennbaren, stark verunreinigten 6:5-Gemisches von 3-(2-Formyl-3-thienyl)-1*H*-inden-1-carbonitril (39) und des 3*H*-Isomers 40.

(*Z*)-5c: Gelbe Kristalle, Schmp. 109°C (Ether/Hexan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2210 cm<sup>-1</sup> (C≡N), 1590, 1500, 1470, 1450, 1340, 1270, 1110, 1090, 970. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.80 (d, 6-H; *J* = 0.6 Hz), 7.69 (m, *o*-H), 7.48–7.35 (m, *m*-, *p*-H), 7.45 (s, 1'-H), 7.32 (d, 2-H; *J* = 5.3 Hz), 7.21 (dd, 3-H; *J* = 5.3/0.5 Hz). — MS (EI), *m/z* (%): 251 (100) [M<sup>+</sup>], 50 (48), 224 (33), 223 (26), 222 (46), 195 (20).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NOS (251.3) Ber. C 71.69 H 3.61 N 5.57  
Gef. C 70.90 H 3.72 N 5.41

39/40: <sup>1</sup>H-NMR (Werte in Klammern für 40):  $\delta$  = 9.94 [10.10] (s, CHO), 7.86 [7.63] (d, 5'-H, *J*<sub>4,5</sub> = 4.8 [4.8] Hz), 6.56 [7.32] (d, 4'-H), 4.65 [—] (1-H; *J* = 2.3 Hz), — [5.72] (3-H; *J* = 2.0 Hz), 7.25–7.75 (Rest-H).

**Umsetzung von 5c mit ADM:** 510 mg (2 mmol) 16c werden in 70 ml Benzol 3 h bei 220°C thermolysiert. Nach Abkühlen der Thermolyselösung versetzt man mit 1.49 g (5 Äquiv.) ADM. Nach 24 h entfernt man das Lösungsmittel und reinigt das Rohgemisch durch Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Essigester/Hexan (3:1)]; 260 mg (33%) eines 12:1-Gemisches von (*Z*)/(*E*)-4-(2-Cyan-2-phenylethenyl)-4,7-dihydro-4,7-epoxybenzothiophen-5,6-dicarbon säure-dimethylester [(*Z*)/(*E*)-54c], aus dem durch MPLC 134 mg (17%) (*Z*)-54c als farbloses, sich rasch gelb verfärbendes Öl rein erhalten wird.

(*Z*)-54c: IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3040 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2215 (C≡N), 1740 (C=O), 1720 (C=O), 1640, 1500, 1450, 1440, 1320, 1300, 1270, 1220, 1110, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.69 (m, *o*-H), 7.47 (m, *m*-, *p*-H), 7.48 (s, 1'-H), 7.13 (d, 2-H; *J* = 4.5 Hz), 7.09 (d, 3-H; *J* = 4.5 Hz), 6.21 (s, 7-H), 3.83 (s, OCH<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 163.5, 163.2 (C=O), 156.9, 154.4 (C-5, -6), 152.9, 152.3 (C-3a, -7a), 134.3 (C-1'), 133.2 (*s*-C), 130.2 (*o*-C), 129.2 (*m*-C), 128.2 (C-2), 126.4 (*p*-C), 120.0 (C-3), 119.7 (C-2'), 115.6 (C≡N), 92.6 (C-4), 83.5 (C-7), 52.8, 52.6 (OCH<sub>3</sub>). — MS (EI), *m/z* (%): 393 (67) [M<sup>+</sup>], 377 (33), 362 (29), 361 (83), 302 (37), 286 (34), 251 (100), 246 (81), 156 (50).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S Ber. 393.0671 Gef. 393.0664 (MS)

(*E*)-54c: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.69 (m, *o*-H), 7.47 (m-, *p*-H), 7.15 (s, 1'-H), 6.92 (d, 2-H; *J* = 4.5 Hz), 6.67 (d, 3-H; *J* = 4.5 Hz), 6.04 (s, 7-H), 3.50 (s, OCH<sub>3</sub>).

**Thermolyse von 17b:** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 wird eine Lösung von 165 mg (0.79 mmol) eines 2.5:1-Isomerengemisches von 17b in 53 ml wasserfreiem Benzol (1.5 · 10<sup>-2</sup> M) bei 350°C thermolysiert. Man erhält 119 mg (72%) Rohthermolysat, das als Hauptprodukte (*E*)/(*Z*)-3-(Furo[3,4-*b*]benzofuran-1-yl)-2-propennitril [(*E*)/(*Z*)-6b] im Verhältnis 2.2:1 enthält. Nach Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] isoliert man 51 mg (31%) (*E*)-6b und 16 mg (10%) (*Z*)-6b.

(*E*)-6b: Gelber Feststoff, Schmp. 128–130°C (Zers., Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2210 (C≡N), 1585, 1450, 1290, 1195, 1045, 945. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.48 (d, 3'-H; *J* = 0.7 Hz), 7.36 (d, 3-H; *J* = 16.2 Hz), 7.72, 7.50–7.38, 7.31 (m, Ar-H), 5.83 (dd, *J* = 16.2/0.7 Hz). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 164.2 (C-4a'), 152.2 (C-3a'), 137.6 (C-1'), 135.1 (C-3), 129.3, 123.8, 122.8 (C-6', -7', -8'), 121.4, 121.3 119.1, 118.5 (C-1, -3', -8a', -8b'), 112.7 (C-5'), 93.0 (C-2). — MS (EI), *m/z* (%): 209 (50) [M<sup>+</sup>], 153 (100), 126 (94), 75 (77), 74 (68), 63 (52), 51 (66), 50 (70), 43 (58).

C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub> (209.2) Ber. C 74.64 H 3.37 N 6.70  
Gef. C 74.09 H 3.39 N 6.62

(*Z*)-6b: <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.60 (d, 3'-H; *J* = 0.7 Hz), 7.71, 7.50–7.38, 7.29 (m, Ar-H), 7.06 (d, 3-H; *J* = 12 Hz), 5.31 (dd, 2-H, *J* = 12/0.7 Hz).

**Thermolyse von 17d:** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 wird eine Lösung von 359 mg (1.35 mmol) 17d in 135 ml Benzol bei 350°C thermolysiert. Man erhält 269 mg (75%) Rohthermolysat, das als Hauptprodukte (*Z*)/(*E*)-3-(Furo[3,4-*b*]benzofuran-1-yl)-4,4-dimethyl-2-pentennitril [(*Z*)/(*E*)-6b] im Verhältnis 2.5:1 enthält. Zur Abtrennung höhermolekularer Produkte wird filtriert [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] und anschließend mittels MPLC [SiO<sub>2</sub>, Hexan/Ethylacetat (10:1)] gereinigt: 45 mg (13%) (*E*)-6d und 93 mg (26%) (*Z*)-6d.

(*Z*)-6d: Gelbe Nadeln, Schmp. 116°C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2220 (C≡N), 1450, 1250, 1230, 1190, 1065, 940, 930. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.66 (m, 8'-H), 7.54 (s, 3'-H), 7.42 (m, 6'-H), 7.40 (m, 5'-H), 7.31 (m, 7'-H), 5.62 (s, 2-H), 1.32 (s, *t*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 163.9 (C-4a'), 162.7 (C-3), 151.1 (C-3a'), 138.3 (C-1'), 128.3 (C-6'), 124.8 (C-8'), 122.8 (C-7'), 122.5, 119.7, 117.2 (C-1, -8a', -8b'), 119.0 (C-3'), 111.8 (C-5'), 95.0 (C-2), 38.5 (C-4), 29.2 (C-5). — MS (EI), *m/z* (%): 265 (31) [M<sup>+</sup>], 209 (39), 153 (22), 57 (100). — UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 337 nm (11 500), 259 (10 400).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28  
Gef. C 76.72 H 5.68 N 4.99

(*E*)-6d: Farblose Nadeln, Schmp. 90–91°C (Ether/Pentan). — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.77 (m, 8'-H), 7.51 (s, 3'-H), 7.42 (m, 5', 6'-H), 7.29 (m, 7'-H), 5.86 (s, 2-H), 1.54 (s, *t*Bu).

**Thermolyse von 17e:** Eine Lösung von 200 mg (0.59 mmol) 17e in 60 ml wasserfreiem Benzol wird gemäß der allgemeinen Vorschrift 3 im Autoklaven bei 240°C 3 h thermolysiert. Das Rohthermolysat besteht laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse aus (*E*)-3-(Furo[3,4-*b*]benzofuran-1-yl)-4,4-dimethyl-2-phenyl-2-pentennitril [(*E*)-6e] (38%) und 1-(2-Formyl-3-benzofuran-yl)-2-(1,1-dimethylethyl)-1*H*-inden-3-carbonitril (41) (20%) sowie einer Reihe weiterer (jeweils <5%), nicht identifizierter Substanzen. MPLC [SiO<sub>2</sub>, Hexan/Ethylacetat (10:1)] ergibt 72 mg (36%) (*E*)-6e und eine Fraktion von 34 mg (17%), die zu ca. 75% aus dem Inden 41 besteht.

(*E*)-6e: Farbloser Feststoff, Schmp. 86–87°C (Ether/Pentan). — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2970, 2210 (C≡N), 1450, 1385, 1185, 1040. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.40 (s, 3'-H), 7.34–6.95 (m, Ar-H), 1.50 (s, *t*Bu). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 163.4 (C-4a'), 157.6 (C-3), 151.0 (C-3a'), 138.7, 136.1 (C-1', -1''), 128.4, 128.3, 128.1, 127.7, 122.8, 121.9 (Ph-C, C-6', -7', -8'), 119.4, 119.2, 119.0, 117.9 (C-1, -2, -8a', -8b'), 117.9

(C-3'), 111.8 (C-5'), 39.2 (C-4), 30.1 (C-5). — MS (EI),  $m/z$  (%): 341 (5) [ $M^+$ ], 285 (97), 284 (22), 258 (24), 57 (100).

$C_{23}H_{19}NO_2$  (341.3) Ber. C 80.92 H 5.61 N 4.10  
Gef. C 80.75 H 5.64 N 4.11

**41:**  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 10.31 (s, CHO), 7.61, 7.51, 7.40, 7.20–7.02, 6.81 (m, Ar-H), 6.07 (s, 1-H), 1.32 (s, *t*Bu).

**Thermolyse von 18b:** — a) Gemäß der allgemeinen Vorschrift 3 wird eine Lösung von 204 mg (0.91 mmol) **18b** in 60 ml Benzol ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  M bei 350°C thermolysiert. Man erhält 102 mg (50%) Rohpyrolysat, das laut  $^1H$ -NMR-Spektrum (*E*)/(*Z*)-3-(Benzo[4,5]-thieno[2,3-*c*]furan-1-yl)-2-propennitril [(*E*)/(*Z*)-**7b**] im Verhältnis 3.3:1 enthält. Blitzchromatographie [ $Al_2O_3$ , Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] ergibt 71 mg (35%) eines (*E*)/(*Z*)-Gemisches von **7b** (5:1) als gelben Feststoff. (*E*)-**7b** wird durch wiederholte Blitzchromatographie an Kieselgel [Cyclohexan/Ethylacetat (10:1)] rein erhalten.

b) Bei Verwendung der Spray-Thermolysetechnik<sup>[19]</sup> erhält man für einen analogen Ansatz 51% des (*E*)/(*Z*)-Gemisches von **7b**.

(*E*)-**7b:** IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $cm^{-1}$ , 2200 (C $\equiv$ N), 1625, 1440, 950. —  $^1H$ -NMR (400 MHz, [ $D_6$ ]DMSO):  $\delta$  = 8.16 (d, 3-H;  $J$  = 16 Hz), 8.14 (s, 3'-H), 8.35, 7.85, 7.48, 7.43, (m, Ar-H), 6.13 (d, 2-H;  $J$  = 16 Hz). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 146.2 (C-4a'), 140.4 (C-1'), 136.4, 134.5 (C-3, -3'), 133.1, 127.2, 126.7 (C-3a', -8a', -8b), 128.4 (C-7'), 125.4, 124.5, 124.0 (C-5', -6', -8'), 119.0 (C-1), 92.8 (C-2). — MS (EI),  $m/z$  (%): 225 (100) [ $M^+$ ], 196 (67).

$C_{13}H_7NOS$  Ber. 225.0248 Gef. 225.0252 (MS)

(*Z*)-**7b:**  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 7.81, 7.63, 7.46–7.35 (m, Ar-H), 7.72 (s, 3'-H), 7.24 (d, 3-H;  $J$  = 12 Hz), 5.31 (d, 2-H;  $J$  = 12 Hz).

**Thermolyse von 18d:** Nach der allgemeinen Vorschrift 3 wird eine Lösung von 322 mg (1.14 mmol) **18d** in 76 ml Benzol ( $1.5 \cdot 10^{-2}$  M) bei 350°C thermolysiert. Man erhält 271 mg (84%) Rohpyrolysat, dessen  $^1H$ -NMR-Spektrum Signale von (*E*)/(*Z*)-3-(Benzo[4,5]-thieno[2,3-*c*]furan-1-yl)-4,4-dimethyl-2-pentennitril [(*E*)/(*Z*)-**7d**] im Verhältnis 1:2.5 enthält. Durch Blitzchromatographie [ $SiO_2$ , Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] isoliert man 107 mg (33%) (*Z*)-**7d** als farblose Kristalle vom Schmp. 110–111°C (Ether/Pentan) und eine verunreinigte Fraktion von (*E*)-**7d**. Diese wird durch MPLC [ $SiO_2$ , Hexan/Ethylacetat (20:1)] weiter gereinigt, und man erhält 32 mg (10%) (*E*)-**7d**.

(*E*)-**7d:**  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 7.86, 7.59, 7.40–7.27 (m, Ar-H), 7.56 (s, 3'-H), 5.84 (s, 2-H), 1.50 (s, *t*Bu).

(*Z*)-**7d:** IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $cm^{-1}$ , 2960, 2210 (C $\equiv$ N), 1440, 1060, 935, 920. —  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.66, 7.58, 7.34 (m, Ar-H), 7.59 (s, 3'-H), 5.77 (s, 2-H), 1.26 (s, *t*Bu). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 163.6 (C-3), 146.2 (C-4a'), 140.5 (C-1'), 132.3 (C-3'), 131.6, 128.0, 125.9 (C-3a', -8a', -8b'), 127.6, 124.6, 123.7, 123.5 (C-5', -6', -7', -8'), 116.8 (C-1), 98.5 (C-2), 38.9 (C-4), 29.3 (C-5). — UV ( $CH_2CN$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ) = 350 nm (6700), 267 (9800).

$C_{17}H_{15}NOS$  (281.4) Ber. C 72.57 H 5.37 N 4.98  
Gef. C 72.12 H 5.29 N 4.92

**Thermolyse von 19b:** 100 mg (0.59 mmol) **19b** werden in einer Blitz-Vakuum-Thermolyse umgesetzt (600°C,  $10^{-4}$  Torr). Das Pyrolysat wird auf einem mit ADM beschichteten, mit flüssigem  $N_2$  gekühlten Kühlfinger kondensiert. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. und Belüften der Apparatur mit  $N_2$  wird das Gemisch mit wenig  $CH_2Cl_2$  vom Kühlfinger gespült und durch Säulenchromatographie ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ ) von überschüssigem ADM und höhermolekularem Material befreit. Man erhält 50 mg eines komplexen Produktgemisches, das nach  $^1H$ -NMR-Analyse zu 36% aus 1-Hydroxy-2-naphthalincarbonitril (**46**) und zu 18% aus dem ADM-Addukt (*E*)-1-(2-Cyanethenyl)-1,4-dihydro-1,4-epoxynaphthalin-

2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**47**) besteht. Durch MPLC [ $SiO_2$ , Essigester/Hexan (1:1)] erhält man 16 mg **46** und 8 mg **47**.

**47:** Farbloses Öl. — IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 2960  $cm^{-1}$ , 2230 (C $\equiv$ N), 1740 (C=O), 1730 (C=O), 1640, 1450, 1440, 1330, 1290, 1240, 1200, 1120, 1050, 960, 940. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 7.63 (d, 2'-H;  $J$  = 16.5 Hz), 7.44 (m, 8-H), 7.35 (m, 5-H), 7.13 (s, 6-, 7-H), 6.01 (s, 4-H), 5.91 (d, 1'-H;  $J$  = 16.5 Hz), 3.83, 3.81 (s,  $OCH_3$ ). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 162.8, 162.2 (C=O), 151.2, 151.0 (C-2, -3); 146.5, 145.9 (C-4a, -8a), 143.8 (C-1'), 126.8, 126.6 (C-6, -7), 121.8, 120.7 (C-5, -8), 116.5 (C $\equiv$ N), 103.6 (C-2'); 92.4 (C-1), 83.0 (C-4), 52.8, 52.7 ( $OCH_3$ ). — MS (EI),  $m/z$  (%): 311 (3) [ $M^+$ ], 251 (10), 203 (12), 200 (38), 169 (100), 164 (12), 140 (14), 114 (10).

2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzofuran-3-carbaldehyd (**43**): In einer verschlossenen Glasbombe werden unter Ar 0.93 g (5.1 mmol) 2-Chlorbenzofuran-3-carbaldehyd<sup>[44]</sup>, 0.65 g (7.7 mmol) *tert*-Butylacetylen, 72 mg (0.1 mmol)  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , 25 ml Triethylamin und 12 mg (0.06 mmol) CuI 15 min bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionsmischung filtriert und i.Vak. eingengt. Anschließende Blitzchromatographie [ $SiO_2$ , Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 1.12 g (97%) **43** als gelben Feststoff. Schmp. 79°C (Ether/Pentan). — IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $cm^{-1}$ , 2970, 2820, 2220 (C $\equiv$ C), 1680 (C=O), 1480, 1445. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 10.21 (s, CHO), 8.14 (m, Ar-H), 7.31–7.50 (m, Ar-H), 1.41 (s, *t*Bu).

$C_{15}H_{14}O_2$  (255.3) Ber. C 79.62 H 6.24 Gef. C 79.50 H 6.22

(*E*)/(*Z*)-3-[2-(3,3-Dimethyl-1-butinyl)benzofuran-3-yl]-2-oxirancarboxitril (**44**): Zu einer intensiv gerührten Lösung aus 0.55 g (2.43 mmol) **43**, 0.37 g (4.90 mmol) Chloracetonitril und 18 mg ( $8 \cdot 10^{-5}$  mol) TEBA-Cl in 10 ml Acetonitril läßt man bei 0°C 2.5 ml 35proz. NaOH-Lösung fließen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird 1 h gerührt, anschließend mit Ether verdünnt und die Reaktionsmischung in Wasser gegeben. Danach wird mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden erst mit Wasser und dann mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit  $MgSO_4$  getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. zurückbleibende dunkle, ölige Rückstand wird blitzchromatographisch gereinigt [ $Al_2O_3$ , Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)]: 572 mg (89%) eines (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisches der Epoxide **44** (1:1) als farblose amorphe Masse. — IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $cm^{-1}$ , 2970, 2220, 1450, 1360, 1235, 890. —  $^1H$ -NMR [Werte in Klammern für (*E*)-Isomer]:  $\delta$  = 7.72, 7.45–7.20 [7.48–7.20] (m, Ar-H), 4.45 [4.52] (d, 3-H), 3.87 [4.04] (2-H,  $J_{2,3}$  = 3.8 [1.8] Hz), 1.38 [1.40] (s, *t*Bu).

$C_{17}H_{15}NO_2$  Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28  
Gef. C 76.70 H 5.65 N 5.03

**Thermolyse von 44:** Eine Lösung von 237 mg (0.89 mmol) **44** in 89 ml wasserfreiem Benzol wird durch das 380°C heiße Pyrolyserohr getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. erhält man 207 mg (87%) Rohthermolysat, das als Hauptprodukte (*E*)/(*Z*)-3-(Furo[3,4-*b*]benzofuran-3-yl)-4,4-dimethyl-2-pentennitril [(*E*)/(*Z*)-**45**] im Verhältnis 1:2.6 enthält. Blitzchromatographie [ $SiO_2$ , Cyclohexan/Ethylacetat (20:1)] ergibt 36 mg (15%) (*E*)-**45** und 99 mg (42%) (*Z*)-**45**.

(*E*)-**45:**  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 7.69, 7.42, 7.28 (m, Ar-H), 7.65 (s, 1'-H), 5.94 (s, 2-H), 1.57 (s, *t*Bu).

(*Z*)-**45:** Farblose Kristalle, Schmp. 134°C (Ether/Pentan). — IR ( $CCl_4$ ):  $\tilde{\nu}$  = 3060  $cm^{-1}$ , 2960, 2210 (C $\equiv$ N), 1655, 1600, 1450, 1185. —  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 7.78 (s, 1'-H), 7.72, 7.35–7.49, 7.27 (m, Ar-H), 5.35 (s, 2-H), 1.36 (s, *t*Bu). —  $^{13}C$ -NMR:  $\delta$  = 29.2 (C-5), 89.9 (C-2), 112.5 (C-5'), 118.3, 119.2, 121.9 (C-8b', -8a', -1), 122.7, 123.7, 128.0 (C-7', -8', -6'), 128.3 (C-3'), 131.4 (C-1'), 149.4 (C-3a'), 157.7 (C-3), 163.1 (C-4a').

$C_{17}H_{15}NO_2$  (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28  
Gef. C 76.85 H 5.65 N 5.24

4-[(Z)-1-(Cyanmethylen)-2,2-dimethylpropyl]-1,4-dihydro-1,4-epoxydibenzo[b,d]furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**64**): Eine Lösung von 195 mg (0.74 mmol) (Z)-**45** und 1.04 g (7.4 mmol) ADM in 30 ml Benzol wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der ölige Rückstand blitzchromatographisch gereinigt [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)]; 261 mg (87%) **64**, zähflüssiges gelbes Öl. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3050 cm<sup>-1</sup>, 2920, 2220 (C≡N), 1730 (C=O), 1710 (C=O), 1435, 1275, 1240, 1110. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.54, 7.29 (m, Ar-H), 6.19, 5.77 (s, 1-, 1''-H), 3.27 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.38 (s, tBu). — MS (EI), *m/z* (%): 407 (3) [M<sup>+</sup>], 260 (33), 259 (64), 244 (42), 212 (41), 77 (27), 73 (28), 59 (30), 57 (100).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>6</sub> Ber. 407.1369 Gef. 407.1362 (MS)

Umsetzung von (E)-**4g** mit ADM: Die Lösung aus 300 mg (1.3 mmol) (E)-**4g** und 430 mg ADM (3.9 mmol) in 10 ml Benzol wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1, dann 1:0)] und Kristallisation (Ether/Hexan) erhält man 471 mg (70%) (2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-5-[ (E)-2-Cyanethenyl]-2,5-dihydro-5-[2-(trimethylsilyl)ethinyl]-2,2'-bifuran-3,3',4,4'-tetracarbonsäure-tetramethylester (**55g**) als farblose Nadeln, Schmp. 86°C. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3000 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2230 (C≡N), 1740 (C=O), 1670 (C=O), 1600, 1435, 1405, 1310, 1200, 1165, 1140, 1070. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.84 (s, 5'-H), 6.77 (d, 1''-H; *J* = 16 Hz), 6.45 (s, 2-H), 5.91 (d, 2''-H; *J* = 16 Hz), 3.64, 3.76, 3.80, 3.81 (s, 3-, 4-, 3', 4'-OCH<sub>3</sub>), 0.12 (s, TMS). — <sup>13</sup>C-NMR (vgl. auch Tab. 9):  $\delta$  = 161.5, 161.9 (3'-, 4'-CO), 160.7 (3-CO), 160.6 (4-CO), 153.6 (C-2'), 149.0 (C-1''), 147.5 (C-5'), 138.7 (C-4), 134.8 (C-3), 118.9 (C-4'), 116.7 (C-3'), 115.8 (CN), 102.0 (C-2''), 97.1 (C-2'''), 97.0 (C-1'''), 84.2 (C-5), 78.2 (C-2), 51.8 (OCH<sub>3</sub>), 51.8, 52.1, 52.7, —0.7 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-1': 169.5; C-5': 210; C-2'': 176.5; C-2: 158.5; OCH<sub>3</sub>: 148.5 u. 147.5; <sup>2</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-3,2-H: 5.5; C-4',5'-H: 11.5; C-1'',2''-H: 1.5; C-2'',1''-H: 5.5; C-5,1''-H: 4.5; <sup>3</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-4,2-H: 4.5; C-5,2-H: 2.5; C-3',5'-H: 5; C-2',5'-H: 7.5; CN,1''-H: 8; C-1''',1-H: 3; C-4,1''-H: 1; C-5,2''-H: 6.0; <sup>4</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-1'',2-H: 1.5; <sup>1</sup>J<sub>Si,C</sub> [Hz]: CH<sub>3</sub>: 56.8; C-2''': 77.0; C-1''': 14.1. — MS (EI), *m/z* (%): 516 (100) [M<sup>+</sup>], 484 (50).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>10</sub>Si (515.5) Ber. C 55.91 H 4.89 N 2.72  
Gef. C 55.94 H 4.78 N 2.76

Tab. 9. <sup>13</sup>C/<sup>13</sup>C-Kopplungskonstanten [Hz] und <sup>13</sup>C-Isotopeneffekte<sup>[a]</sup> bei **55g**

<i>i,j</i>	<i>J</i> (C <sub>i</sub> ,C <sub>j</sub> )	$\Delta$ (C <sub>i</sub> )	$\Delta$ (C <sub>j</sub> )	<i>i,j</i>	<i>J</i> (C <sub>i</sub> ,C <sub>j</sub> )	$\Delta$ (C <sub>i</sub> )	$\Delta$ (C <sub>j</sub> )
5',4'	70.6	-2.7	-1.9	5,1''	49.9	-0.8	-1.0
4',3'	56.1	-1.1	-1.1	1'',2''	77.7	-2.7	-2.1
3',2'	75.2	-1.8	-2.3	2'',CN	80.8	-1.4	-0.6
2',2	60.9	-1.0	-0.6	3,CO	80.9	-0.6	0
2,3	41.3	-1.0	-1.0	4,CO	81.9	-0.7	-1.0
3,4	76.4	-1.8	-2.0	4',CO	87.5	-0.5	-0.6
4,5	42.4	-1.4	-1.1	3',CO	86.4	-0.5	-0.3

[a] Differenz der chemischen Verschiebung zwischen C<sub>i</sub> und C<sub>j</sub> für <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Isotopomer (C<sub>i</sub> und C<sub>j</sub> = <sup>13</sup>C) und <sup>13</sup>C<sub>1</sub>-Isotopomer (C<sub>i</sub> oder C<sub>j</sub> = <sup>13</sup>C) in Hz ( $\pm 0.3$  Hz); die chemische Verschiebung im <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Zweispinsystem ist durch AB-Analyse berechnet.

Umsetzung von (E)-**4g** mit N-Phenylmaleinimid (NPMI): Die Lösung aus 300 mg (1.3 mmol) (E)-**4g** und 674 mg (3.9 mmol) NPMI in 10 ml Benzol wird bei Raumtemp. 48 h gerührt. Nach Abtrennung des Lösungsmittels und von überschüssigem NPMI (Blitzchromatographie, SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhält man 704 mg (94%) eines kristallinen 7:3-Gemischs von (2E)-3-{(3 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,9 $\alpha$ ,10 $\alpha$ ,

10 $\alpha\beta$ ,10 $\beta\alpha$ )-1,2,3,3 $\alpha$ ,4,6,6 $\alpha$ ,7,8,9,9 $\alpha$ ,10,10 $\alpha$ ,10 $\beta$ -Tetradecahydro-1,3,7,9-tetraoxo-2,8-diphenyl-5-(trimethylsilyl)-4,10 $\alpha$ :6,10-diepoxyisoindol[5,6-e]isoindol-6-yl]-2-propenitril (exo-**58**) und des 6 $\alpha$ ,9 $\alpha$ -Isomeren endo-**58** handelt. Erneute Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (1:1, dann 1:0)] ergibt angereicherte Fraktionen von exo-**58** und endo-**58**. Aus Aceton/Ether isoliert man 397 mg (53%) exo-**58** vom Schmp. 300°C (Zers.) und 180 mg (24%) endo-**58** vom Schmp. 300°C (Zers.) als farblose Kristalle.

exo-**58**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 3000, 2970, 2220 (C≡N), 1770 (C=O), 1725 (C=O), 1600, 1500, 1380, 1270, 1190, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.48 (m, *m*-, *m'*-H), 7.42 (m, *p*-, *p'*-H), 7.25 (d, 3-H; *J* = 16.5 Hz), 7.29, 7.23 (m, *o*-, *o'*-H), 5.84 (d, 2-H; *J* = 16.5 Hz), 5.66 (s, 10'-H), 5.61 (s, 4'-H), 3.78 (d, 6 $\alpha'$ -H; *J* = 7.5 Hz), 3.30 (d, 9 $\alpha'$ -H; *J* = 7.5 Hz), 3.26 (d, 10 $\beta'$ -H; *J* = 7 Hz), 3.14 (d, 3 $\alpha'$ -H; *J* = 7 Hz), 0.30 (s, TMS). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 171.3, 173.7, 174.0, 174.5 (CO), 166.2 (C-5'), 143.2 (C-3), 138.7 (C-5 $\alpha'$ ), 131.2, 138.4 (*s*-, *s'*-C), 129.2, 129.3 (*m*-, *m'*-C), 129.0, 129.2 (*p*-, *p'*-C), 126.3, 126.5 (*o*-, *o'*-C), 115.8 (C-1), 103.0 (C-2), 97.2 (C-10 $\alpha'$ ), 93.2 (C-4'), 87.4 (C-6'), 77.5 (C-10'), 54.8 (C-6 $\alpha'$ ), 46.7 (C-9 $\alpha'$ ), 48.2 (C-3 $\alpha'$ ), 43.8 (C-10 $\beta'$ ), —0.8 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-6 $\alpha'$ : 148; C-9 $\alpha'$ : 148; C-10': 170; C-10 $\beta'$ : 150; C-3 $\alpha'$ : 148; C-4': 170; C-3: 167; C-2: 176; SiCH<sub>3</sub>: 120; Ph: 160. — MS (EI), *m/z* (%): 577 (7) [M<sup>+</sup>], 231 (100), 216 (94), 173 (79), 73 (78).

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Si (577.7) Ber. C 66.54 H 4.71 N 7.27  
Gef. C 66.27 H 4.76 N 7.04

endo-**58**: IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3070 cm<sup>-1</sup>, 2960, 2230, (C≡N) 1780 (C=O), 1720 (C=O), 1600, 1500, 1460, 1385, 1320, 1250, 1190, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.49, 7.43 (m, *m*-, *m'*-H), 7.40, 7.31 (m, *p*-, *p'*-H), 7.13 (d, 3-H; *J* = 16.5 Hz), 7.29, 7.23 (m, *o*-, *o'*-H), 6.04 (d, 2-H; *J* = 16.5 Hz), 5.66 (d, 10'-H; *J* = 7 Hz), 5.57 (s, 4'-H), 4.00 (dd, 9 $\alpha'$ -H; *J* = 10/7 Hz), 3.74 (d, 6 $\alpha'$ -H; *J* = 10 Hz), 3.32 (d, 10 $\beta'$ -H; *J* = 6.5 Hz), 3.06 (d, 3 $\alpha'$ -H; *J* = 6.5 Hz), —0.01 (s, TMS). — <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 171.3, 173.8, 170.7, 174.5 (CO), 161.9 (C-5'), 145.0 (C-3), 140.7 (C-5 $\alpha'$ ), 131.4, 131.4 (*s*-, *s'*-C), 129.2, 129.0 (*m*-, *m'*-C), 129.0, 128.8 (*p*-, *p'*-C), 126.5, 125.8 (*o*-, *o'*-C), 115.8 (C-1), 103.5 (C-2), 97.8 (C-10 $\alpha'$ ), 93.3 (C-4'), 87.7 (C-6'), 75.4 (C-10'), 56.7 (C-6 $\alpha'$ ), 49.0 (C-9 $\alpha'$ ), 47.3 (C-3 $\alpha'$ ), 45.0 (C-10 $\beta'$ ), —1.5 (TMS); <sup>1</sup>J<sub>C,H</sub> [Hz]: C-6 $\alpha'$ : 148; C-9 $\alpha'$ : 144; C-10': 170; C-10 $\beta'$ : 148; C-3 $\alpha'$ : 148; C-4': 170; C-3: 164; C-2: 176; SiCH<sub>3</sub>: 120; Ph: 160.

C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Si (577.7) Ber. C 66.54 H 4.71 N 7.27  
Gef. C 66.72 H 4.74 N 7.18

Umsetzung von (Z)-**6d** mit ADM: Die Lösung aus 30 mg (0.11 mmol) (Z)-**6d** und 78 mg (0.55 mmol) ADM in 5 ml Benzol wird 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Blitzchromatographie [SiO<sub>2</sub>, Cyclohexan/Ethylacetat (5:1)] aufgetrennt; 24 mg (53%) 1-[ (Z)-1-(Cyanmethylen)-2,2-dimethylpropyl]-1,4-dihydro-1,4-epoxydibenzo[b,d]furan-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**63**), gelber Feststoff. — IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3060 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2220 (C≡N), 1740 (C=O), 1440, 1265, 1200. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 7.58, 7.49, 7.26 (m, Ar-H), 5.91, 5.81 (s, 4-, 1'-H), 3.83 und 3.81 (s, OCH<sub>3</sub>), 1.36 (s, tBu). — MS (EI), *m/z* (%): 407 (22) [M<sup>+</sup>], 209 (21), 136 (45), 57 (100).

- [1] Übersichten: [1a] M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, (Eds.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon Press, Oxford 1984, Bd. 4, S. 1037–1083. — [1b] K. T. Potts, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Eds.: A. Weissberger, E. C. Talor), Wiley, New York 1977, Bd. 30, S. 317–379.
- [2] M. Milun, N. Trinajstić, *Croat. Chim. Acta* 1977, 49, 107–113; I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 1692–1704.

- [3] G. Buemi, *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 1147–1160.
- [4] R. Lazzaroni, J. Riga, J. J. Verbist, L. Christiaens, M. Renson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 999–1000.
- [5] [5a] A. Shafiee, S. Sattari, *J. Heterocycl. Chem.* **1982**, *19*, 227–231. — [5b] C.-K. Sha, C.-P. Tsou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 310–311. — [5c] C.-K. Sha, K.-S. Chuang, S.-J. Wey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1987**, 977–980. — [5d] A. Schöning, T. Debaerdemaeker, M. Zander, W. Friedrichsen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1119–1131. — [5e] L. Abmann, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1161–1164. — [5f] C.-K. Sha, C.-P. Tsou, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2446–2450. — [5g] C.-K. Sha, J.-M. Liu, R.-K. Chiang, S.-L. Wang, *Heterocycles* **1990**, *31*, 603–609. — [5h] T. Kuroda, M. Takahashi, T. Ogiku, H. Ohmizu, K. Kondo, T. Iwasaki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1635–1636. — [5i] M. G. Saulnier, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5435–5438.
- [6] [6a] A. Schöning, W. Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1137–1138. — [6b] K. Hildebrandt, W. Friedrichsen, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1243–1246. — [6c] L. Abmann, W. Friedrichsen, *Heterocycles* **1989**, *29*, 1003–1004. — [6d] A. Schöning, W. Friedrichsen, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 405–408.
- [7] A. Shafiee, E. Behnam, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, *15*, 1459–1462; G. Dyker, R. P. Kreher, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1988**, *43*, 1656–1661.
- [8] G. W. Gribble, *Synlett* **1991**, 289–300.
- [9] [9a] F. Garcia, C. Galvez, *Synthesis* **1985**, 143–156. — [9b] J. Moursounidis, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3045–3048. — [9c] C.-K. Sha, C.-P. Tsou, S.-L. Wang, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 320–322. — [9d] C.-K. Sha, C.-P. Tsou, Y.-C. Li, R.-S. Lee, S.-Y. Tsai, R.-H. Yeh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1081–1083. — [9e] L. Brandsma, H. D. Verkruisje, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2275–2277. — [9f] L. Abmann, L. Palm, M. Zander, W. Friedrichsen, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2481–2488.
- [10] J. Roser, Dissertation, Univ. Freiburg, **1987**; J. Roser, W. Eberbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2455–2458; W. Eberbach, J. Roser, *ibid.* **1987**, *28*, 2685–2688.
- [11] W. Eberbach, J. Roser, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2797–2802; W. Eberbach, J. Roser, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2221–2234; W. Eberbach, J. Roser, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2689–2692; W. Eberbach, W. Maier, *ibid.* **1989**, *30*, 5591–5594; W. Eberbach, N. Laber, *ibid.* **1992**, *33*, 57–60; W. Eberbach, N. Laber, *ibid.* **1992**, *33*, 61–64.
- [12] W. Eberbach, H. Fritz, N. Laber, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 599–600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 568–569.
- [13] [13a] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 589–602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 572. — [13b] W. Eberbach, B. Burchardt, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3665–3698. — [13c] W. Eberbach, U. Trostmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2979–3003.
- [14] J. Roser, W. Eberbach, *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 983–996.
- [15] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**, S. 299–308.
- [16] D. Liotta, M. Saindanc, W. Ott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2473–2476.
- [17] P. A. A. Klusener, J. C. Hanekamp, L. Brandsma, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1311–1321.
- [18] J. Brokatky-Geiger, W. Eberbach, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2157–2192.
- [19] Y. Rubin, S. S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943–6949.
- [20] H. Wynberg, D. J. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 761–764.
- [21] V. P. Litvinov, J. L. Goldfarb, V. S. Bogdanov, I. P. Konjaeva, A. N. Sukiasjan, *J. Prakt. Chem.* **1973**, *315*, 850–864.
- [22] Wir danken Prof. W. Friedrichsen, Univ. Kiel, für die Überlassung der Daten; vgl. auch Lit.<sup>[9f]</sup>
- [23] z.B. J. A. Pincock, A. A. Moutsokapas, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 979–985; A. Padwa, N. Akiba, C. S. Chou, L. Cohen, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 183–191; R. T. Cummings, J. P. DiZio, G. A. Krafft, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 69–72.
- [24] Übersichten: M. J. Haddadin, *Heterocycles* **1978**, *9*, 865–901; W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1980**, *26*, 135–241; B. Rickborn, *Advances in Theoretically Interesting Molecules* (Ed.: R. P. Thummel), JAI Press, Greenwich, Conn., **1988**.
- [25] Im Falle ähnlicher Bi-indenyl-Derivate ist die *rac*-Verbindung ebenfalls die thermodynamisch stabilere Form: D. W. Jones, S. J. Renyard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 467–471.
- [26] Über die Einzelheiten der oxidativen Dimerisierung von Furylindenen des Typs **31h** werden wir gesondert berichten.
- [27] Vgl. dazu Lit.<sup>[10]</sup>
- [28] N. J. P. Broom, P. G. Sammes, *J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 1*, **1981**, 465–470.
- [29] H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 680; D. A. Ben-Efraim, F. Sondheimer, *Tetrahedron* **1969**, *25* 2837–2843; H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 1107–1109; H. J. Hageman, U. E. Wiersum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 497–498.
- [30] Im Falle der Umsetzung von **15b** mit ADM ist das entsprechende Bisaddukt **57b** ( $R' = H$ ) etwas stabiler und kann neben dem Reversionsprodukt **55b** ( $R' = H$ ) <sup>1</sup>H-NMR-spektrometrisch nachgewiesen werden. Allerdings verläuft die Gesamtreaktion in diesem Fall weniger einheitlich.
- [31] [31a] F. Subramanyam, P. D. Bartlett, G. Y. Moltrasio-Iglesias, W. H. Watson, J. Galloy, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4491–4498; — [31b] P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4087–4092. — [31c] W. Adam, T. Deufel, R. Fintel, A. G. Griesbeck, J. Hirt, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3991–3994.
- [32] J. W. Lown, K. Matsumoto, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3443–3455.
- [33] Bei der Addition von NPMI an 1,3,4,6-Tetra-2-thienylthieno[3,4-*c*]thiophen überwiegt im Verhältnis 9:1 ebenfalls das *exo*-Isomere: A. Ishii, J. Nakayama, J. Kazami, Y. Ida, T. Nakamura, M. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 78–82.
- [34] Eine vergleichbare Stereoselektivität wurde bei dem 2:1-Cycloaddukt eines strukturanalogen Dihydroindens beobachtet: A. G. Griesbeck, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 801–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 803–805.
- [35] [35a] H. Prinzbach, H. Bingmann, J. Markert, G. Fischer, L. Knothe, W. Eberbach, J. Brokatky-Geiger, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 589–615. — [35b] J. Bussenius, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Freiburg.
- [36] Der Ersatz einer olefinischen Doppelbindung durch die  $\pi$ -Bindung eines Benzolrings erhöht bei pericyclischen Prozessen die freie Aktivierungsenthalpie um ca. 11–18 kcal/mol<sup>[37]</sup>. Unsere Resultate unterstreichen einmal mehr, daß Doppelbindungen von Heteroaromaten solche Reaktionen leichter eingehen.
- [37] W. Grimme, T. Grommes, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 867–869; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 872.
- [38] W. Eberbach, J. Bussenius, N. Laber, in Vorbereitung.
- [39] R. Sornay, J. M. Meunier, P. Fournari, *Bull. Soc., Chim. Fr.* **1971**, 990–1000.
- [40] D. J. Chadwick, J. Chambers, P. K. G. Hodgson, G. D. Meakins, R. L. Snowden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1141–1145.
- [41] M. Cugnon De Sevicourt, M. Robba, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 139–141.
- [42] W. Ried, H. Bender, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 34–38.
- [43] L. Brandsma, H. Hommes, H. Verkruisje, R. L. P. de Jong, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, *104*, 226–230.
- [44] G. M. Coppola, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 845–846.
- [45] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56698, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[399/92]