

# Reaktionsverhalten von $\beta$ -Oxo-carbonsäurederivaten der Anthracenreihe bei der Synthese von Thiophenen<sup>#</sup>

A. Knieß, M. Gruner und R. Mayer

Institut für Organische und Farbenchemie der Technischen Universität Dresden,  
D-01069 Dresden, Germany

## On the Reaction Behaviour of $\beta$ -Oxo Carbonic Acid Derivatives of the Anthracene Series in Thiophene Synthesis

**Summary.**  $\beta$ -Oxo-1-anthracenpropionate (**3**) reacts step by step with phenylisothiocyanate and  $\alpha$ -CH-acidic halo compounds to keten-S,N-acetals **4**, followed by cyclocondensation to give the 4-(1-anthracenyl)-thiophene-3-carboxylates **5**. In contrast, the reaction of  $\beta$ -oxo-9-anthracenpropionate (**6**) with isothiocyanates and  $\alpha$ -CH-acidic halo compounds yields 5-acyl-2-amino-3-(9-anthracenoyl)-4-hydroxy-thiophenes **8**. This is caused by the sterical hindrance of the keto group of the anthracene in position 9; thus, the cyclocondensation proceeds *via* reaction of the ester group of the  $\beta$ -oxo-propionate. In the same way, 9-acetylanthracene reacts with phenylisothiocyanate and  $\alpha$ -CH-acidic compounds to keten-S,N-acetals **10** and, in an additional step, to 2-anilino-3-(9-anthracenoyl)-thiophenes **11** and 2-(9-anthracenoyl)-methylene-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-(1,3)-thiazole **12**, respectively. The structure of all new compounds was determined by 2D NOESY NMR spectroscopy.

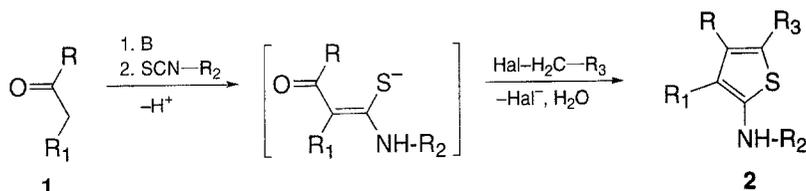
**Keywords.** Acetyl anthracenes; 2D NOESY NMR of anthracenes;  $\beta$ -Oxo-anthracenpropionate;  $\beta$ -Oxo-dicarbonyl-compounds; Thiophenes.

## Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktivität von  $\beta$ -Oxo-propionsäuren waren Umsetzungen der  $\beta$ -Oxo-1- und -9-anthracenpropionsäureester mit Isothiocyanaten und  $\alpha$ -acceptorsubstituierten Alkylhalogeniden  $Hal-CH_2-COR_1$  zu Thiophenen von besonderem Interesse. Vorangegangene Arbeiten zeigten, daß der  $\beta$ -Oxo-9-anthracenpropionsäureester, im Gegensatz zu anderen aromatischen  $\beta$ -Oxo-carbonsäureestern, an der mit dem Anthracensystem verknüpften Carbonylgruppe keine Reaktion eingeht [1]. Um diese Besonderheit synthetisch zu nutzen und gleichzeitig mit anderen  $\beta$ -Oxo-carbonsäurederivaten zu vergleichen, wurden die  $\beta$ -Oxo-1- und -9-anthracenpropionsäureester als  $C_2$ -Bausteine in der Synthese von Thiophenen eingesetzt.

<sup>#</sup> Herrn Prof. Dr. habil. G. Großmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Thiocarbamylierung von  $\beta$ -Oxo-carbonsäuren (1), Alkylierung der entstehenden Thioamidsalze mit  $\alpha$ -Halogenverbindungen und anschließende Cyclisierung zu Thiophenen (2) ist für eine Vielzahl von Verbindungen von mehreren Autoren beschrieben worden [2–6]. Auch aromatische  $\beta$ -Ketoaldehyde ( $R_1 = \text{CHO}$ ) lassen sich mit Isothiocyanaten und  $\alpha$ -acceptorsubstituierten Alkylhalogeniden selektiv umsetzen, wobei stets die Aldehydgruppe die Cyclisierung zum Thiophen eingeht [3] (Schema 1).

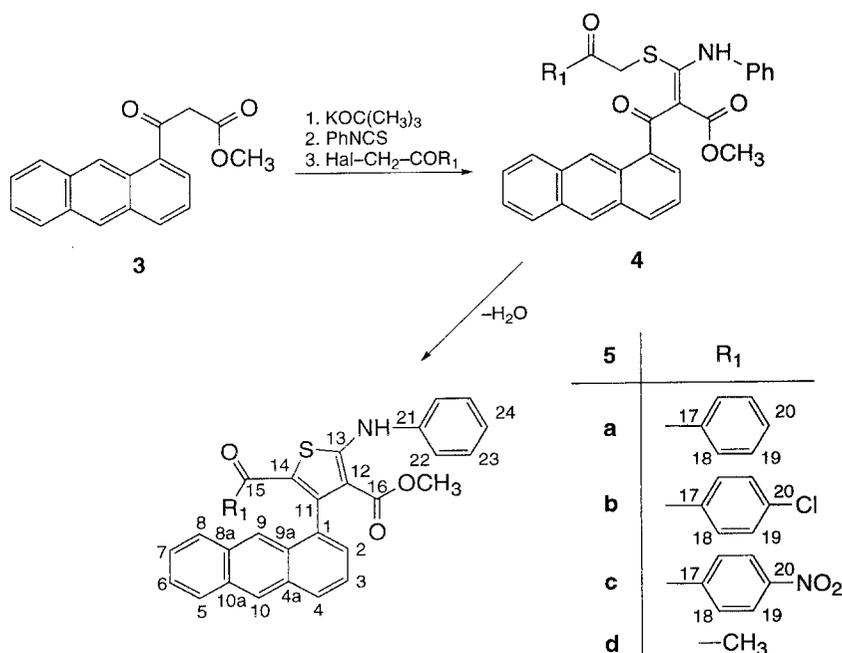


Schema 1

## Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von  $\beta$ -Oxo-carbonsäuren mit Isothiocyanaten und  $\text{Hal-CH}_2\text{-COR}_1$  kann einerseits durch Cyclisierung an der Ketogruppe erfolgen, wie es aufgrund der höheren Reaktivität der Ketogruppe für  $\beta$ -Ketoester zu erwarten ist. Andererseits sollte aber bei Behinderung der Ketogruppe die Estergruppe den Ringschluß zum Thiophen eingehen können.

Deprotoniert man den  $\beta$ -Oxo-1-anthracenpropionsäuremethylester 3 mit Kalium-*tert.*-butanolat und setzt dann mit Phenylisothiocyanat um, so erhält man

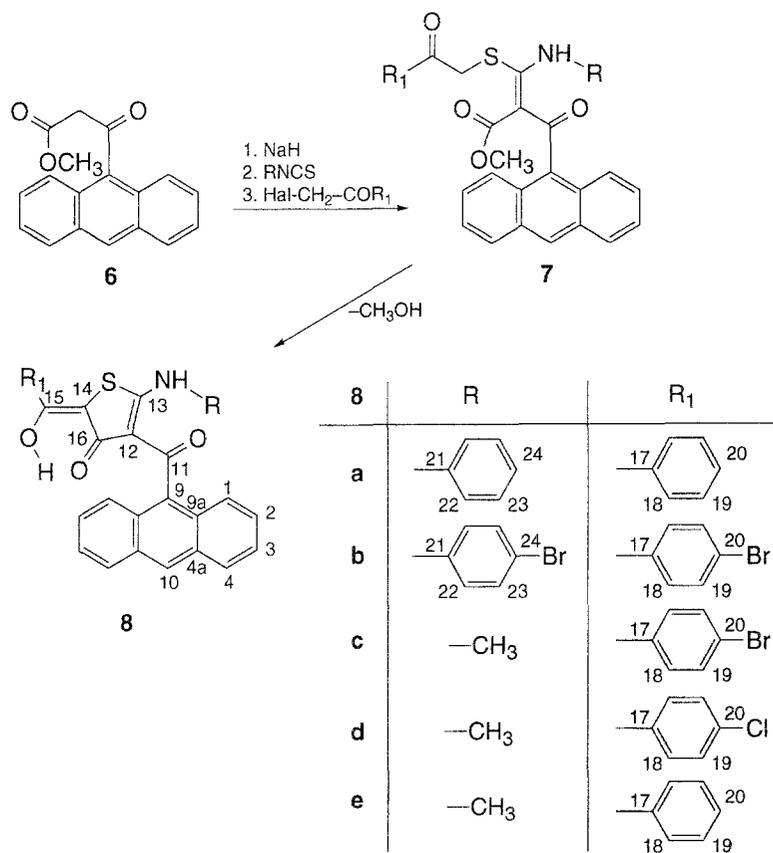


Schema 2

intermediär ein Thioamidsalz, welches sich glatt mit  $\text{Hal-CH}_2\text{-COR}_1$  zum offenkettigen Keten-S,N-acetal **4** alkylieren läßt. Die entstehenden Zwischenprodukte **4** sollten ohne Reinigung dem nachfolgendem Reaktionsschritt unterzogen werden, da sie bereits beim Erwärmen in Toluol teilweise cyclisieren. Die Cyclokondensation von **4** mit katalytischen Mengen Natriummethanolat erfolgt ausschließlich über die Ketogruppe zu den erwarteten Thiophen-3-carbonsäureestern **5** (Schema 2).

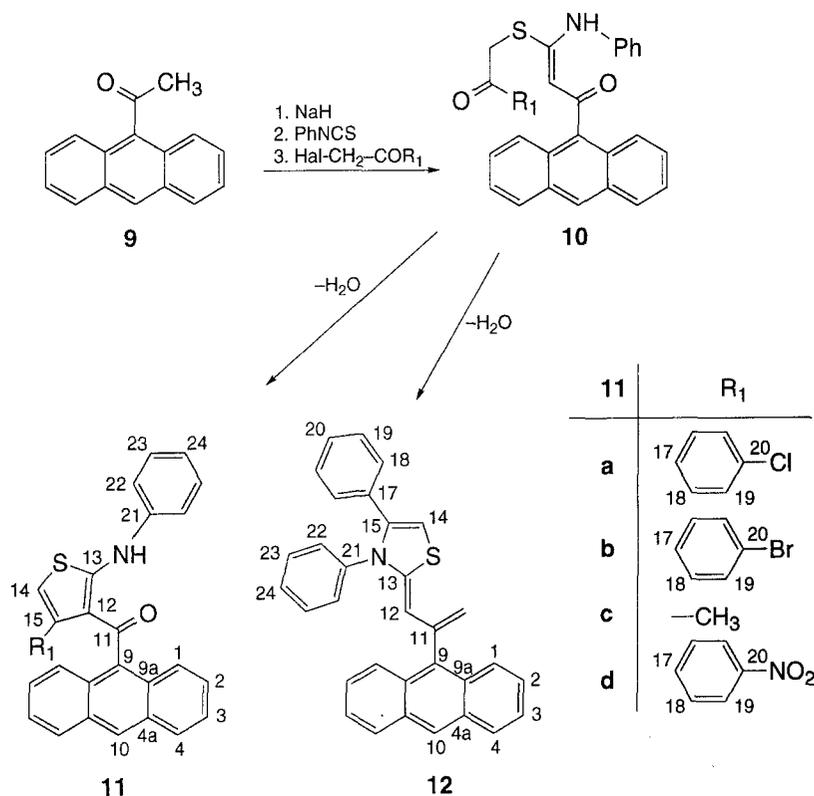
Setzt man anstelle der 1-anthracensubstituierten Verbindung **3** den  $\beta$ -Oxo-9-anthracenpropionsäureester **6** in die beschriebene Synthesesequenz ein, so müßte man zunächst den gleichen Reaktionsverlauf erwarten. Auffällig ist bereits, daß die Deprotonierung des  $\beta$ -Ketoesters nur mit Natriumhydrid erfolgt. Angenehmerweise fällt dabei das Thioamid-Natriumsalz in kristalliner Form an und kann abgetrennt und vorgereinigt werden. Die Alkylierung mit  $\alpha$ -acceptorsubstituierten Alkylhalogeniden erfolgt glatt in *THF*, sodaß die Keten-S,N-acetale **7** in guten Ausbeuten erhalten werden.

Die Cyclokondensation der Intermediate **7** findet erst unter wesentlich drastischeren Bedingungen mit äquivalenten Mengen an Base ausschließlich durch Reaktion der Estergruppe statt und führt zu 5-Arylhydroxymethylen-4,5-dihydrothiophen-4-onen (**8**). Diese Tatsache deutet auf eine starke sterische Behinderung der dem Anthracenringsystem benachbarten Ketogruppe hin (Schema 3).



Schema 3

Um zu prüfen, ob die sterischen Verhältnisse am 9-Acetylanthracen **9** denen des  $\beta$ -Oxo-9-anthracenpropionsäureesters **6** entsprechen, oder ob lediglich bei letzterem eine absolute Abschirmung der Ketogruppe vorliegt, wurde **9** in die beschriebene Synthesefolge eingesetzt. Die nach Thiocarbamoylierung und Alkylierung erhaltenen Zwischenprodukte **10** kondensieren unter basischen Bedingungen ebenfalls nicht über die dem Anthracensystem benachbarte Ketogruppe (C-11), sondern über die Ketogruppe des Alkylierungsmittels  $\text{Hal-CH}_2\text{-COR}_1$ . In Abhängigkeit vom Substituenten  $R_1$  erfolgt die Kondensation zu 2-Anilino-3-(9-anthracenoyl)-thiophenen (**11**) bzw. 2-(9-Anthracenoyl)-methylen-2,3-dihydro(1,3)-thiazol (**12**,  $R_1 = \text{Ph}$ ).



Schema 4

Die neuen Strukturen **5**, **8**, **11** und **12** sind durch Massenspektrometrie sowie durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, phasensensitive 2D-NOESY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -korrelierte NMR-Spektroskopie gesichert. Ihre  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen sind in den Tabellen 4–9 den in den Formelbildern bezeichneten Atompositionen zugeordnet.

Der spektroskopische Nachweis der Verbindungen **5** geht aus der Zuordnung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die polycyclischen Aromatenstrukturen in den Tabellen 4 und 5 hervor, wie in Abb. 1 anhand des 2D-NOESY-Spektrums von **5b** gezeigt wird. Die H-18- und H-19-Signale vom AA'XX'-Typ zeigen neben dem H-18/H-19-Kreuzpeak auch zwei Korrelationen zu den H-7- und H-9-Protonen des Anthracenringes, die gemäß der vorgeschlagenen Struktur auf NOE-Wechselwir-

**Tabelle 1.** 5-Acyl-2-anilino-4-(1-anthracenyl)-thiophen-3-carbonsäuremethylester (**5**)

	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)	Summenformel (Molmasse)	Massenspektrum ( <i>m/z</i> )
<b>5a</b>	45	229–231	C <sub>33</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> NS (513.6)	M <sup>+</sup> = 513
<b>5b</b>	49	179–180	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> NSCl (548.0)	M <sup>+</sup> = 547
<b>5c</b>	52	211–214	C <sub>33</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> S (558.6)	M <sup>+</sup> = 558
<b>5d</b>	40	237–240	C <sub>28</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> NS (451.5)	M <sup>+</sup> = 451

**Tabelle 2.** 5-Acyl-2-amino-3-(9-anthracenoyl)-4-hydroxy-thiophene (**8**)

	Ausbeute (% d. Th.)	Schmelzpunkt (°C)	Summenformel (Molmasse)	Massenspektrum ( <i>m/z</i> )
<b>8a</b>	42	277–278	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> NS (499.59)	M <sup>+</sup> = 499
<b>8b</b>	35	290–291	C <sub>32</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> NSBr (657.38)	M <sup>+</sup> = 657
<b>8c</b>	40	320–322	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> NSBr (516.41)	M <sup>+</sup> = 517
<b>8d</b>	37	318–320	C <sub>27</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> NSCl (471.96)	M <sup>+</sup> = 471
<b>8e</b>	31	314–316	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> NS (437.52)	M <sup>+</sup> = 437

**Tabelle 3.** 2-Anilino-3-(9-anthracenoyl)-4-aryl- bzw. -methyl-thiophene (**11a–d**) und 2-(9-Anthracenoyl)-methylen-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-(1,3)-thiazol (**12**)

	Ausbeute (% d. Th.)	Cyclokondensation in	Schmelzpunkt (°C)	Summenformel (Molmasse)	Massenspektrum ( <i>m/z</i> )
<b>11a</b>	68	Methanol	229–231 (Toluol)	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> NOSCl (490.02)	M <sup>+</sup> = 489
<b>11b</b>	75	Methanol	221–223 (Dioxan)	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> NOSBr (534.47)	M <sup>+</sup> = 535
<b>11c</b>	81	Ethanol	245–247 (Toluol)	C <sub>26</sub> H <sub>19</sub> NOS (393.51)	M <sup>+</sup> = 393
<b>11d</b>	86	<i>THF</i>	235–236 (Dioxan)	C <sub>31</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (500.58)	M <sup>+</sup> = 500
<b>12</b>	88	<i>THF</i>	203–205 (Toluol)	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> NOS (455.58)	M <sup>+</sup> = 455

Tabelle 4. <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen von **5a-d** (in ppm bez. auf TMS; Lösungsmittel: CDCl<sub>3</sub>)

	H-2,3 (4H)	H-4 (1H)	H-5,8 (2H)	H-6,7,22,23 (6H)	H-9 (1H)	H-10 (1H)	H-18 (2H)	H-19 (2H)	H-24 (1H)	OCH <sub>3</sub> (3H)	NH (1H)	weitere Protonen
<b>5a</b>	7.00–7.10 m	7.66 d	7.92–8.00 dd	7.45–7.55 m	8.26 s	8.28 s	7.10 m	6.52 t	7.25 t	2.95 s	10.75 s	H-20: 6.85 (t, 1H)
<b>5b</b>	7.07, 7.15 t	7.80 d	8.01, 8.05 m	7.51, 7.56 m	8.31 s	8.33 s	6.93 AA'	6.47 XX'	7.27 t	3.02 s	10.84 s	
<b>5c</b>	6.99, 7.07 m	7.66 d	7.89–8.04 m	7.43–7.57 m	8.13 s	8.22 s	6.85 AA'	7.19 XX'	7.28 m	3.04 s	10.85 s	
<b>5d</b>	7.35 d, 7.51 t	7.90 d	8.00–8.10 m	7.40–7.55 m	8.27 s	8.34 s			7.23 t	3.01 s	10.84 s	CH <sub>3</sub> : 1.53 (s, 3H)



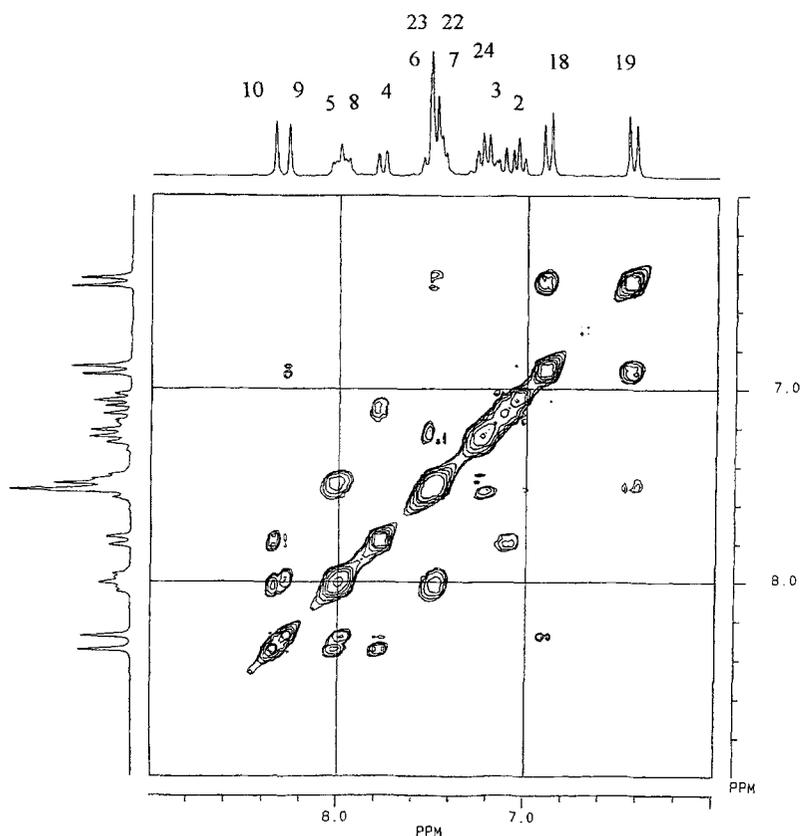


Abb. 1. Phasensensitives 2D-NOESY-NMR-Spektrum von **5b** ( $\text{CDCl}_3$ )

kungen über den Raum zwischen den beiden benachbarten aromatischen Systemen zurückgehen. Aus der Zuordnung H-9/H-18 und H-7/H-19 folgen die Verschiebungswerte der H-18- und H-19-Protonen. Die Linien der NH-substituierten Phenylgruppe sind aus der (hier nicht gezeigten) NH/H-22-Korrelation sowie aus jener von H-23/H24 zu erkennen. Den so bestimmten  $^1\text{H}$ -Resonanzen folgend, lassen sich nunmehr die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen aus dem  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -korrelierten 2D-Spektrum ermitteln.

Ein wesentlicher Beweis für die Konstitution der Verbindungen ist in den protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der jeweiligen Thiophenringsysteme zu finden, deren Zuordnung mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -Entkopplungsexperimenten bei sehr geringer Entkopplerleistung eindeutig getroffen werden kann. Im Einklang mit der postulierten Ringstruktur von **5** bewirkt die selektive Einstrahlung bei der NH-Protonenfrequenz eine Entkopplung der Dubletts der Ringatome C-12 und C-13 ( $\delta = 110$  bzw  $164$  ppm), während das C-11-Dublett bei  $146$  ppm (Fernkopplung mit H-2) sowie das Singulett von C-14 bei  $123$  ppm unbeeinflusst bleiben.

Die Signalzuordnung der Verbindungen **8** (Tabellen 6 und 7) geht ebenfalls von den 2D-Spektren aus. In Übereinstimmung mit der vorgeschlagenen Struktur finden wir lediglich NOE-Kreuzsignale zwischen den Protonen des 9-substituierten Anthracenringes untereinander sowie zwischen den Phenylprotonen H-18 und H-19. Die Signallagen und Aufspaltungsmuster der protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-

**Tabelle 6.**  $^1\text{H}$ -chemische Verschiebungen von **8a–e**, (in ppm bez. auf *TMS*; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ )

	H-1 (2H)	H-4 (2H)	H-10 (1H)	Ar-H	NCH <sub>3</sub> (3H)	NH (1H)	OH (0.5–0.9H)
<b>8a</b>	7.95 m	8.08 m	8.59 s	7.35–7.55(m, 12H), 7.68(dd, 2H)		12.89 s	14.9 br
<b>8b</b>	7.89 dd	8.07 dd	8.56 s	7.15(t, 2H), 7.30–7.60(m, 10H)		12.90 s	14.7 br
<b>8c</b>	7.82 dd	8.05 dd	8.52 s	7.35–7.50(m, 4H), 7.56(s, 4H)	3.28 d	10.82 q	15.0 br
<b>8d</b>	7.83 dd	8.03 dd	8.51 s	7.32–7.50(m, 6H), 7.69(AA', 2H)	3.27 d	10.81 q	15.0 br
<b>8e</b>	7.85 dd	8.04 dd	8.52 s	7.38–7.50(m, 7H), 7.71(dd, 2H, H-18)	3.27 d	10.81 q	15.0 br

Spektren der Ringstrukturen **8** weisen wegen der Tautomerie des exocyclischen OH-Protons erhebliche Unterschiede zu den Spektren von **5** auf. Neben einem C-12-Dublett ( $\delta = 107$  ppm) und einem C-13-Quartett ( $\delta = 174$  ppm), die auf die Fernkopplung zu den Protonen der benachbarten NH-CH<sub>3</sub>-Gruppe zurückgehen, sind für die vorgeschlagene Struktur von allem die beiden Singulets für C-14 ( $\delta = 99$  ppm) und C-16 ( $\delta = 181$  ppm) bedeutsam. Im Vergleich zu den Signallagen der C-15-Carbonylatome von **5** bei 188–191 ppm finden wir im Falle der Verbindung **8** die zu erwartenden Tripletsignale bei 172 ppm, so daß wir der exocyclischen C-15-Position die OH-Gruppe, der C-16-Ringposition dagegen die Carbonylfunktion zuordnen. Die zu erwartende intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8** anhand eines breiten OH-Signales bei 15 ppm zu erkennen.

Aus der Untersuchung der Reaktionsprodukte von 9-Acetylanthracen **9** ergaben sich zwei unterschiedliche Strukturtypen für **11** und **12**, die sich in ihren NMR-Spektren klar voneinander unterscheiden (Tabellen 8 und 9). Für beide Strukturen ist die exocyclische C=O-Gruppe an der C-11-Position anhand ihrer protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren nachweisbar, wobei wir – mit den C=O-Signalen von **8** übereinstimmend – im Falle von **11a–d** ein Singulett bei 193 ppm, bei **12** dagegen ein Dublett ( $J = 2.5$  Hz) bei 187.2 ppm beobachten. Das NOESY-2D-Spektrum von **11b** (Abb. 2) zeigt (analog zu **5b** in Abb. 1) neben den Signalen der NH-substituierten Phenylgruppe auch H-1/H-18- und H-2/H-19- Kreuzsignale zwischen den offensichtlich benachbarten Protonen des 9-substituierten Anthracenringes und der *p*-Br-substituierten Phenylgruppe. Der Nachweis für die vorgeschlagene Thiophenstruktur der Verbindungen **11** läßt sich den protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren entnehmen. Bei **11c** werden nach Einstrahlung bei der Protonenfrequenz von H-14 die betreffenden Fernkopplungen von H-14 zu C-12 ( $\delta = 118$  ppm), C-13 ( $\delta = 163$  ppm, d), C-15 ( $\delta = 135$  ppm, dq) und C-17 ( $\delta = 16.6$  ppm, d) aufgehoben, so daß der verbleibende Einfluß der CH<sub>3</sub>-Protonen auf die Aufspaltungsmuster der C-15- und C-17-Signale deutlich zu erkennen ist.

Für die Verbindung **12** erhielten wir 2D-NMR-Spektren, die sich mit den bisherigen Strukturvorstellungen nicht in Übereinstimmung bringen ließen. Unser Strukturvorschlag für **12** geht von den NOE-Korrelationssignalen der beiden isolierten –CH–-Fragmente zu den *ortho*-ständigen Phenylprotonen H-18 und H-22 aus. Außerdem finden wir  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von  $C_{\text{ipso}} = 137$  ppm,  $C_{\text{ortho}} = 129.7$  ppm und  $C_{\text{para}} = 128.7$  ppm für eine Phenylgruppe, die den C-21- bis

**Tabelle 7.**  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von **8a**, **c**–**e**, (in ppm bez. auf TMS; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ )<sup>a</sup>

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-9	C-10	C-4a	C-9a	C-11	C-12
<b>8a</b> <sup>b</sup>	124.75 d	126.42 d	125.52 d	128.59 m	135.61 m	127.22 m	130.75 m	127.19 m	192.67 s	109.02 s
<b>8c</b>	124.50 d	125.68 dd	124.97 d	128.14 t	135.79 m	126.59 t	130.56 t	127.03 m	191.80 s	107.45 d
<b>8d</b>	124.38 d	125.52 dd	124.81 d	127.99 t	135.39 m	126.57 t	130.49 t	127.04 q	192.24 s	107.45 d
<b>8e</b>	124.57 d	125.77 d	125.06 d	128.22 t	135.92 m	126.60 t	130.61 t	127.05 q	191.71 s	107.51 d

	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	weitere Atome
<b>8a</b> <sup>b</sup>	171.34 s	99.22 s	175.86 t	179.84 s	135.16 m	129.13 t	127.19 d	132.07 m	C-21–C-24 <sup>c</sup>
<b>8c</b>	174.13 m	99.23 s	172.08 m	181.13 s	134.08 t	128.69 d	131.63 d	125.30 m	$\text{NCH}_3$ : 32.94 (d)
<b>8d</b>	174.23 q	99.05 s	172.68 t	180.67 s	133.70 t	128.32 d	128.47 d	136.77 tt	$\text{NCH}_3$ : 32.64 (d)
<b>8e</b>	174.29 q	99.22 s	172.94 t	181.41 s	135.00 m	126.90 t	128.62 d	131.58 m	$\text{NCH}_3$ : 33.00 (d)

<sup>a</sup> Bezeichnung der Multiplizitäten: bez. <sup>3</sup>J ohne Klammern, bez. <sup>2</sup>J in Klammern; <sup>b</sup> gelöst in  $\text{DMSO-d}_6$ ; <sup>c</sup> C-21: 138.04 m; C-22: 124.20 t; C-23: 129.98 d; C-24: 127.86 m

Tabelle 8.  $^1\text{H}$ -Chemische Verschiebungen von **11a-d** und **12** (in ppm bez. auf TMS; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ )

	H-1 (2H)	H-2,3 (4H)	H-4 (2H)	H-10 (1H)	H-14 (1H)	H-18 (2H)	H-19 (2H)	H-22,23 (4H)	H-24 (1H)	NH (1H)
<b>11a</b>	7.82 d	7.28, 7.37 m	7.83 m	8.15 s	5.89 d	6.02 AA'	5.96 XX'	7.56, 7.49 m	7.22 t	12.71 s
<b>11b</b>	7.83 m	7.38, 7.38 m	7.85 m	8.17 s	5.90 d	6.17 AA'	5.89 XX'	7.57, 7.49 m	7.22 t	12.72 s
<b>11c</b>	8.02 m	7.50, 7.50 m	7.92 m	8.52 s	5.78 s	$\text{CH}_3$ : 0.85 (s, 3H)		7.49, 7.49 m	7.20 t	12.82 s
<b>11d</b>	7.84 dd	7.38, 7.40 m	7.76 dd	8.06 s	5.95 s	6.16 (AA')	6.92 (XX')	7.55, 7.50 m	7.25 t	12.68 s
<b>12<sup>a</sup></b>	8.13 m	7.40, 7.40 m	7.94 m	8.36 s	6.01 s	7.11 m	7.19 m	7.21, 7.15 m	7.24 m	

<sup>a</sup> H-12: 6.68 (s, 1H), H-20: 7.17 (m, 1H)

**Tabelle 9.**  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen von **11a–d** und **12** (in ppm bez. auf TMS; Lösungsmittel:  $\text{CDCl}_3$ )<sup>a</sup>

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-9	C-10	C-4a	C-9a	C-11	C-12	C-13
<b>11a</b>	125.30 m	126.17 d	124.97 d	128.36 m	134.88 m	127.59 t	130.93 m	128.56 m	193.38 s	118.21 dd	163.43 d
<b>11b</b>	125.31 m	126.17 d	124.97 d	128.40 m	134.86 m	127.58 t	130.93 m	128.58 m	193.38 s	118.16 dd	163.44 d
<b>11c</b>	125.44 d	126.48 d	125.18 m	128.48 t	136.25 m	127.58 t	131.17 m	128.11 m	193.41 s	118.69 m	163.93 d
<b>11d</b>	125.30 d	126.58 d	125.15 d	128.54 m	134.66 m	127.93 t	130.83 m	128.54 m	192.84 s	117.90 dd	163.84 d
<b>12</b>	126.33 d	125.38 d	125.04 d	128.11 m	138.58 m	126.66 t	131.20 m	128.04 m	187.19 (d)	95.05 s	164.04 (d) d

	C-14	C-15	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22	C-23	C-24
<b>11a</b>	106.13 s	140.45 (d) t	133.79 dt	125.30 d	128.23 d	131.81 (t) t	140.29 t	120.10 m	129.69 d	124.45 t
<b>11b</b>	106.04 s	140.42 (d)	134.21 dt	128.23 d	128.58 d	120.19 (t) t	140.27 t	120.10 m	129.70 d	124.45 t
<b>11c</b>	104.44 q	135.44 (d) q	16.64 d				140.35 t	119.86 m	129.59 d	124.14 t
<b>11d</b>	106.90 s	139.44 m	142.19 m	127.65 d	120.33 d	145.68 m	140.09 t	120.30 m	129.79 d	124.81 t
<b>12</b>	106.51 s	141.25 (d) t	130.21 m	128.92 m	128.24 d	129.00 m	137.49 t	129.68 m	128.08 m	128.71 m

<sup>a</sup> Bezeichnung der Multiplizitäten: bez.  $^3J$  ohne Klammern, bez.  $^2J$  in Klammern

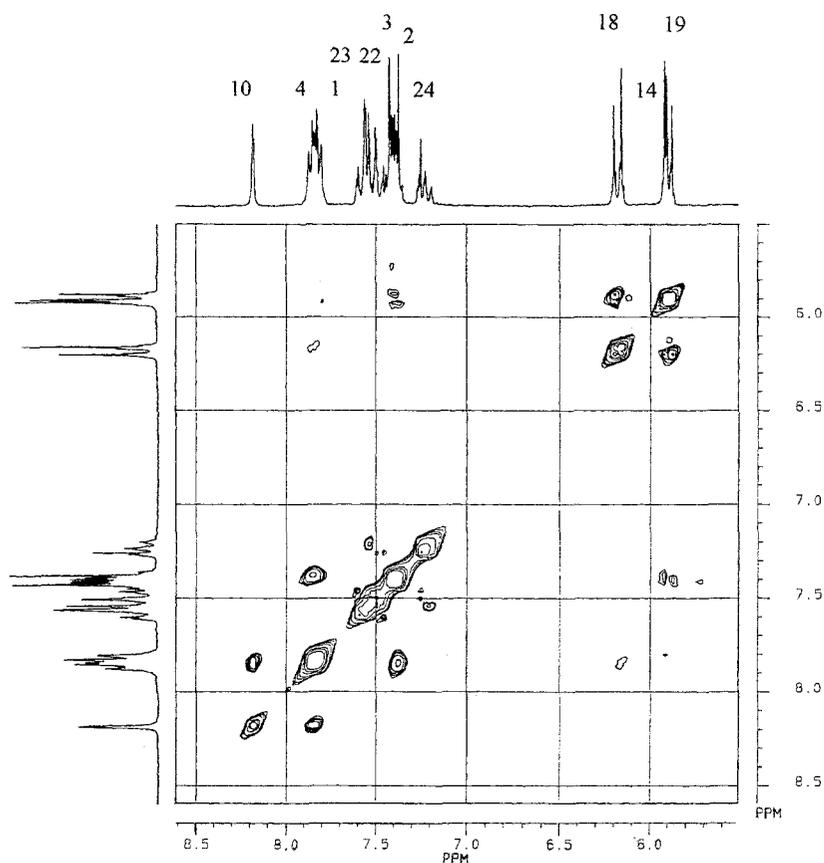


Abb. 2. Phasensensitives 2D-NOESY-NMR-Spektrum von **11b** ( $\text{CDCl}_3$ )

C-24-Positionen folgend an ein endocyclisches N-Atom gebunden ist. Der klare Beweis der heterocyclischen Ringstruktur wird aus der selektiven Wirkung der eingestrahelten Frequenzen von H-12 und H-14 auf die protonengekoppelten Signale von C-11, C-13 und C-15 ersichtlich, woraus sich andererseits auch die Festlegung der chemischen Verschiebungen von H-12/C-12 und H-4/C-14 ergibt.

### Experimentelles

Die Elementaranalysen und IR-Spektren der neuen Verbindungen stimmen mit den erwarteten Werten überein und sind in Lit. [1] dokumentiert. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt und sind korrigiert. Zur Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren diente ein Massenspektrometer MAT-95 der Firma FINNIGAN-MAT Bremen. Die NMR-Spektren wurden an einem Gerät AC-200P der Firma Bruker aufgenommen (Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  oder  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta(^1\text{H}) = 7.25$  ppm,  $\delta(^{13}\text{C}) = 77.0$  ppm gegen TMS; 2D-NOESY: 256 Experimente in  $\omega_1$ , 3 Hz/Pt in  $\omega_2$ , Mischzeit: 1.0 s, TPPI; C, H-COSY: 150 Experimente in  $\omega_1$  mit 2–4 Hz/Pt, 5 Hz/Pt, in  $\omega_2$ ). Für alle Umsetzungen wurden gereinigte und getrocknete Lösungsmittel und Reagenzien verwendet.

*5-Acyl-2-anilino-4-(1-anthracenyl)-thiophen-3-carbonsäuremethylester*  
(**5**; Allgemeine Arbeitsvorschrift)

0.23 g (2 mmol) Kalium-*tert.*-butanolat werden unter Stickstoff in 10 ml *THF* eingerührt und die Lösung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Bei dieser Temperatur tropft man unter Rühren 0.5 g (1.8 mmol)  $\beta$ -Oxo-1-anthracenpropionsäuremethylester (**3**) gelöst in 10 ml *THF* zu. Das Gemisch wird 6 Stunden gerührt, wobei man allmählich auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Danach gibt man eine Lösung von 0.275 g (2 mmol) Phenylisothiocyanat in 5 ml *THF* unter Kühlung und Rühren zu. Man rührt die Reaktionsmischung 5 Stunden bei Raumtemperatur, kühlt dann wieder ab und tropft die Lösung von 2 mmol des entsprechenden Alkylierungsmittels in 10 ml *THF* zu. Das Gemisch wird wiederum 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach in Wasser gegossen und der entstehende Niederschlag abgesaugt. Der getrocknete Feststoff wird in 20–30 ml Ethanol suspendiert und mit 1 ml einer 0.5 M Natriummethanolatlösung versetzt. Man erhitzt die Suspension unter Rühren 5 Stunden zum Rückfluß und saugt den Niederschlag ab. Zur Reinigung werden die Substanzen aus Toluol umkristallisiert.

*2-Amino-3-(9-anthracenoyl)-5-arylhydroxymethylen-4,5-dihydro-thiophene-4-one*  
(**8**; Allgemeine Arbeitsvorschrift)

0.2 g (8.3 mmol) frisch gereinigtes und getrocknetes Natriumhydrid werden unter Stickstoffatmosphäre in einen trockenen Kolben eingewogen; dazu gibt man 5 ml *THF*. Unter kräftiger Kühlung tropft man eine Lösung von 2 g (7.2 mmol)  $\beta$ -Oxo-9-anthracenpropionsäuremethylester (**6**) in 10 ml *THF* zu und rührt die Reaktionsmischung 2 Stunden. 7.2 mmol des entsprechenden Isothiocyanates werden in 5 ml *THF* gelöst und unter Kühlung der Lösung zugegeben. Man rührt 24 Stunden, saugt das entstandene Salz ab und preßt den Filterkuchen gut aus. Ist kein Niederschlag ausgefallen, so wird die Lösung in die weitere Umsetzung eingesetzt.

Das Salz wird wieder in etwas *THF* suspendiert und unter Kühlung und Rühren mit 7.2 mmol des entsprechenden Alkylierungsmittels versetzt. Nach 24 Stunden gießt man das Gemisch in Wasser. Meist fällt eine gelbe Schmiere an, die mit Toluol extrahiert wird. Die Lösung wird getrocknet und abrotiert. Der Rückstand, welcher gewöhnlich nicht völlig durchkristallisiert, wird ohne Reinigung der Cyclisierung unterworfen. Dazu löst man die Masse in etwas *THF*, gibt eine etwa äquimolare Menge Kalium-*tert.*-butanolat in fester Form zu und rührt die Lösung 24 Stunden. Danach gibt man das Gemisch in Wasser und extrahiert die organische Phase mit Toluol, wobei meist bereits ein kristalliner Feststoff ausfällt. Dieser wird abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert.

*2-Anilino-3-(9-anthracenoyl)-4-aryl- bzw. -methyl-thiophene (11) und*  
*2-(9-Anthracenoyl)-methylen-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-(1,3)-thiazol*  
(**12**; Allgemeine Arbeitsvorschrift)

0.12 g (5.2 mmol) frisch gereinigtes und getrocknetes Natriumhydrid werden unter Stickstoffatmosphäre in einen trockenen Kolben eingewogen und mit 15 ml *THF* übergossen. Dazu tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 1.0 g (45 mmol) 9-Acetylanthracen (**9**) in 10 ml *THF*. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung 24 Stunden auf  $50^{\circ}\text{C}$ . Danach wird auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und unter Rühren 0.7 g (5.18 mmol) Phenylisothiocyanat in 5 ml *THF* zugegeben. Bereits nach kurzer Zeit fällt das Thioamid-Natriumsalz als kristalliner Niederschlag aus. Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion noch 10 Stunden.

Das Salz wird abgesaugt, und Filtrat und Feststoff werden getrennt weiterverarbeitet. Das Thioamid-Natriumsalz wird in etwas *THF* suspendiert und unter Kühlung mit äquimolaren Mengen des entsprechenden Alkylierungsmittels versetzt. Mit der Lösung verfährt man ebenso, wobei die zuzugebende Menge Alkylierungsmittel nach der Menge des bereits abgetrennten Salzes abgeschätzt werden muß. Beide Mischungen werden über Nacht gerührt, danach getrennt in Wasser gegossen und

die entstandenen Niederschläge abgesaugt. Falls das Keten-S,N-acetal nicht fest anfällt, wird es in der vorliegenden Form weiterverwandt. Die erhaltenen Zwischenprodukte werden in der 20–30-fachen Menge Lösungsmittel (siehe Tabelle 3) suspendiert, mit 0.2 Äquivalenten Natriummethanolat in Form einer 0.5 M Lösung versetzt und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Hat sich ein Niederschlag gebildet, wird dieser abgesaugt. Im Falle von *THF* als Lösungsmittel muß die Lösung in Wasser gegossen werden. Die Produkte **11** und **12** werden zur Reinigung umkristallisiert.

### Literatur

- [1] Knieß A (1994) Dissertation, Technische Universität Dresden
- [2] Augustin M, Rudolf W-D, Schmidt U (1976) *Tetrahedron* **32**: 3055
- [3] Rudolf W-D (1979) *Z Chem.* **19**: 100
- [4] Mohareb RM, El-Kousy S, El-Torgoman AM (1992) *Collect Czech Chem Commun* **57**: 1747
- [5] Rudolf W-D, Köditz J, Tersakian A, Chatterjee SK (1992) *Liebigs Ann Chem*: 387
- [6] Rudolf W-D, Köditz J (1992) *Phosphor, Sulfur and Silicon* **69**: 257

*Received February 12, 1996. Accepted February 27, 1996*