

4- und 5-Nitro-benzo[c]thiophen: Reaktionen mit CC-Dienophilen. Synthese von funktionalisierten und anellierten 7-Thia- bicyclo[2.2.1]heptenen – Struktur und Reakti- vität von *iso*-anellierten Systemen mit $4n\pi$ - und $(4n+2)\pi$ -Elektronen, 19. Mitt. [1]

R. P. Kreher, A. Harpers [2], und F. Wendlandt [3]

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, Lehrstuhl für Organische Chemie II, D-44221 Dortmund, Germany

4- and 5-Nitro-benzo[c]thiophene: Reactions with CC Dienophiles. Synthesis of Functionalized and Annelated 7-Thia-bicyclo[2.2.1]heptenes – Structure and Reactivity of *iso*-Annelated Systems with $4n\pi$ and $(4n+2)\pi$ Electrons XIX [1]

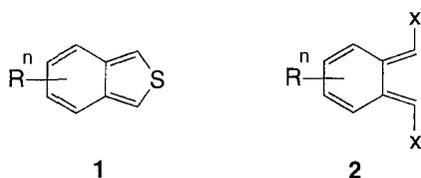
Summary. 4- and 5-nitro-benzo[c]thiophenes react as heterocyclic dienes with N-substituted maleic imides. [4+2] cycloaddition gives rise to the formation of *endo*, *exo* configured *Diels-Alder* adducts. This efficient transformation can be utilized for the synthesis of benzo-annelated 7-thia-bicyclo[2.2.1]heptenes. Their spectroscopic data are reported and compared with those of the [4 + 2] adducts of isoelectronic 4-(5)-nitro-2-*tert*-butyl-2*H*-isoindoles.

Keywords. Benzo[c]thiophenes, acceptor substituted; [4 + 2] Cycloaddition; Spectroscopy.

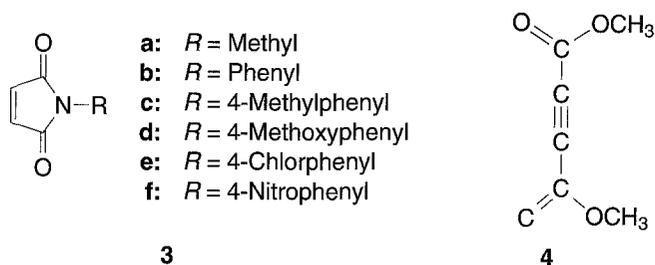
Einleitung

Die Dien-Reaktivität von Benzo[c]thiophenen [4] gehört zu den markanten Eigenschaften dieser *o*-chinoiden bicyclischen 10π -Heterarene. Unter diesem Aspekt sind Benzo[c]thiophene (**1**) synthetische Äquivalente für funktionalisierte 5,6-*Bismethylencyclohexa*-1,3-diene (**2**) [5]. Prognosen über den Einfluß von Substituenten R^n am 6-gliedrigen Carbocyclus auf Stabilität und Reaktivität sind unsicher [6], da das isoelektronische 2-*tert*-Butyl-4-nitro-2*H*-isoindol (**8.1**) auch unter forcierten Bedingungen – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht mit CC-Dienophilen reagiert [2, 3].

Durch vergleichende Reaktivitätsstudien mit Maleinsäureimiden (**3**) und Ethindicarbonsäuredimethylester (**4**) sollte es möglich sein, den Einfluß des Heteroatoms und der Nitrogruppe auf die [4+2]-Cycloaddition zu überprüfen und

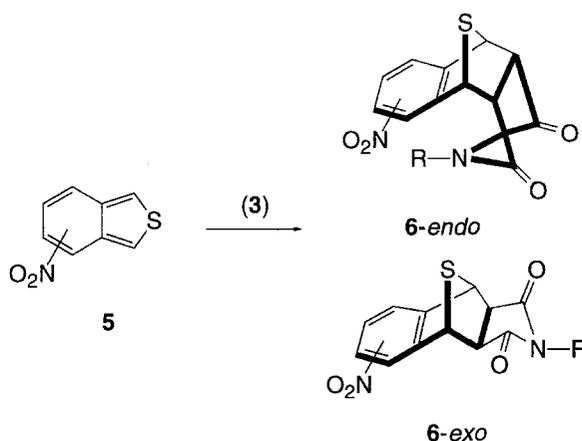


Prognosen über die Reaktivität abzusichern [7, 8]. Unter diesem Aspekt wurden 4- und 5-Nitro-benzo[*c*]thiophen (**5.1** und **5.2**, [9]) mit ausgewählten N-Alkyl- und N-Arylmaleinsäureimiden (**3a-f**) in Toluol bei Siedetemperatur umgesetzt; die Reaktionszeit ist substituentenabhängig und im Fall von **3d** extrem lang.



Ergebnisse und Diskussion

Nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden werden ausschließlich 1:1-Cycloaddukte (**6**) gebildet; aufgrund der erforderlichen Reaktionsbedingungen entstehen *endo,exo*-Isomerengemische. Das Produktverhältnis wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aus strukturelevanten Signalen ermittelt und ist substituentenabhängig (vgl. Tabelle 1).



Nach exemplarischen Befunden hat die Position der Nitrogruppe anscheinend einen Einfluß auf das *endo,exo*-Isomerenverhältnis. Im Fall der *peri*-ständigen Nitrogruppe ist offensichtlich die Bildung der *endo*-Isomeren **6.1a** und **6.1f**

Tabelle 2.2. *endo,exo*-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbon-säure-N-alkyl- und N-aryl-imide (**6.2a–f**): charakteristische ¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ , ppm); ¹ CDCl₃; ² DMSO-d₆; alle Daten wurden aus dem jeweiligen Produktgemisch ermittelt

| | Alkyl, Aryl | H-1 | H-4 | H-2 | H-3 |
|--------------------------|-----------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
| | | <i>endo</i> (m) | <i>exo</i> | <i>endo</i> (m) | <i>exo</i> |
| 6.2a ¹ | Methyl | 4.94 | | 4.16 | 3.32 |
| 6.2b ² | Phenyl | 5.29–5.31 | | 4.34 | 3.60 |
| 6.2c ² | 4-Methylphenyl | 5.27–5.31 | | 4.31 | 3.58 |
| 6.2d ¹ | 4-Methoxyphenyl | 5.05–5.08 | | 4.26 | 3.47 |
| 6.2e ² | 4-Chlorphenyl | 5.10–5.40 | | 4.34 | 3.61 |
| 6.2f ² | 4-Nitrophenyl | 5.21–5.24 | | 4.40 | 3.64 |

Wegen der unsymmetrischen Molekülstruktur sind die NMR-Spektren der 1:1-Cycloaddukte **6.1a,d,f** komplex. In den ¹H-NMR-Spektren werden für die strukturspezifischen Protonen H-1 bis H-4 sowohl bei *endo*- als auch bei *exo*-Konfiguration ABCD-Systeme beobachtet. Die resultierenden Kopplungen sind nicht mehr eindeutig aufgelöst oder lassen sich durch Signalüberlagerung nicht ermitteln.

Auffällig ist die deutliche Tieffeldverschiebung der Signale für H-4 verglichen mit den *endo,exo*-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbon-säure-N-*R*-imiden (**6.2a–f**): die Nitrogruppe in *peri*-Position hat offensichtlich einen entschirmenden Einfluß auf die 4-Stellung.

Die ermittelten Kopplungskonstanten (Tabelle 2.1) stimmen mit den Bezugswerten für das 1:1-Cycloaddukt des Naphtho[1,2-*c*]thiophens überein [10]. Aufgrund der *Karplus-Conroy*-Beziehung [11] ist ein Diederwinkel von *ca.* 45° bei den *endo*- und von *ca.* 85° bei den *exo*-Addukten abzuleiten.

Die N-Methylgruppe des dienophilen Segments kann als spektroskopische Sonde für die Konfiguration herangezogen werden; in den ¹H-NMR-Spektren der *endo*-Isomeren **6.1a** und **6.2a** wird eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung ($\Delta\delta \approx 0.68 \pm 0.02$ ppm) festgestellt. Dieser Effekt resultiert aus dem Ringstromeffekt des anellierten benzoiden Systems und ist beim *exo*-Isomeren strukturell nicht möglich. Die gleichen Beobachtungen werden für die Methylgruppe ($\Delta\delta = 0.14$ ppm) und die Methoxygruppe ($\Delta\delta = 0.10$ ppm) der *endo*-Isomeren **6.2c** und **6.2d** gemacht.

Die ¹³C-NMR-Spektren der *endo,exo*-Isomeren **6.1a,f,d** und **6.2a–f** sind wegen der kompakten Signallagen nicht einfach interpretierbar. Eine vollständige

Tabelle 2.3. *endo,exo*-5(6)-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbon-säure-N-alkyl- und N-aryl-imide **6.1** und **6.2**: strukturelevante ¹H-NMR-spektroskopische Daten (δ , ppm)

| | N-Methyl | | H-5 | H-7, H-8 | | Aryl-spezifisch | | | |
|-------------|-------------|------------|-------------|-----------|-----------|-----------------|------------|------|----------------------|
| | <i>endo</i> | <i>exo</i> | | | | <i>endo</i> | <i>exo</i> | | |
| 6.1a | 2.38 | 3.08 | 6.1a | 7.34–7.45 | 8.03–8.06 | 6.2c | 2.20 | 2.34 | CH ₃ -4' |
| 6.2a | 2.41 | 3.07 | 6.1d | 7.30–7.42 | 8.05–8.10 | 6.1d | 3.72 | 3.83 | CH ₃ O-4' |
| | | | | | | 6.2d | 3.73 | 3.83 | CH ₃ O-4' |

Zuordnung ist aufgrund fehlender konfigurationsspezifischer Unterscheidungsmerkmale nicht möglich.

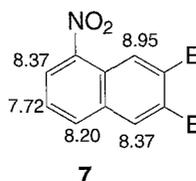
In den Massenspektren werden für die Addukte **6.1a** und **6.1f** Molekülpeaks unterschiedlicher Intensität (78 bzw. 18%) gefunden. Das Fragmentierungsmuster wird durch die *Retro-Diels-Alder*-Reaktion geprägt; der Basispeak entspricht dem Molekülpeak des Hetarens **5.1**, das auch die weitere Fragmentierung bestimmt. Bei **6.1d** wird der Molekülpeak mit einer relativen Intensität von 35% registriert und die Fragmentierung durch die *Retro-Diels-Alder*-Reaktion eingeleitet; die weitere Fragmentierung wird jedoch nicht wie bei den Cycloaddukten **6.1a** und **6.1f** durch das S-Hetaren **5.1** bestimmt.

Die Massenspektren der Addukte **6.2a-f** liefern kein Kriterium für die Adduktbildung; durch *Retro-Diels-Alder*-Reaktion erscheinen die Molekülpeaks des 5-Nitrobenzo[*c*]thiophens (**5.2**) bzw. des Maleinsäureimids (**3**) als Basispeaks. Das weitere Zerfallsmuster entspricht der typischen Fragmentierung des S-Hetarens **5.2**.

Umsetzung mit Ethindicarbonsäuredimethylester

Benzo[*c*]thiophene gehen bei erhöhter Temperatur mit aktivierten Alkinen [4 + 2]-Cycloadditionen ein. Unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen kann Eliminierung von Schwefel und Aromatisierung zum Naphthalinsystem eintreten [4].

Die Reaktion von 4-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.1**) mit dem CC-Dienophil wird unmittelbar in Ethindicarbonsäuredimethylester (4.5 h, Siedetemperatur) ausgeführt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung wird der kristalline 5-Nitronaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**7.1**, Ausb. 35%) isoliert und spektroskopisch eindeutig charakterisiert.



7

E = COOCH₃; λ max = 225, 318, 327 nm; die numerischen Werte entsprechenden chemischen Verschiebungen der Protonen (δ, ppm)

Nach den vorliegenden Befunden ist die exponierte Reaktivität des 4-Nitrobenzo[*c*]thiophens (**5.1**) überraschend. Die einheitlich verlaufenden Umsetzungen mit aktivierten CC-Dienophilen werden durch die Acceptorgruppe in 4-Stellung des Hetarens nicht verhindert. Der desaktivierende Einfluß der Nitrogruppe ist an den Reaktionszeiten und Reaktionstemperaturen erkennbar. Durch die Synthesesequenz mit Ethindicarbonsäuredimethylester wird ein Zugang zu spezifisch substituierten Naphthalinen aufgezeigt.

Die unterschiedliche Reaktivität der strukturell äquivalenten S- und N-Hetarene **5** und **8** ist erstaunlich. Ein tendenzieller Einfluß des integrierten Heteroatoms könnte eine qualitative Erklärung liefern. Bei 2-*tert*-Butyl-4-nitro-2*H*-isoindol

(**8.1**) ist vermutlich die konjugative Wechselwirkung ausgeprägter, so daß eine signifikante Stabilisierung resultiert und die Dien-Reaktivität im Vergleich zu **8.2** gesenkt wird [12].



Nach den vorliegenden Befunden erfolgt die [4+2]-Cycloaddition ausschließlich in 1,3-Stellung [7]; die Nitrogruppe am carbocyclischen Dien-System wirkt der Reaktion mit Acceptor-Dienophilen entgegen, verhindert aber nicht die [4+2]-Cycloaddition in den reaktiven 1,3-Positionen. Der Einfluß des Anellierungs- und Substitutionstyps wird plausibel belegt [14]. Auf diesem Weg werden zum einen funktionalisierte und anellierte 7-Thia-bicyclo[2.2.1]heptene als Zielverbindungen und als Synthesekomponenten für reduktive und oxidative Cycloeliminierungen von Schwefel sowie Schwefeldioxid effizient zugänglich [13]; zum anderen werden gezielt sequenzielle Anellierungen ermöglicht.

Experimentelles

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden bis 200°C mit dem Gerät Büchi 510 nach Tottoli und über 200°C mit einem Kofler-Heiztischmikroskop (Thermovar HTL B11) der Firma Reichert bestimmt. Die Analysenproben wurden im allgemeinen 24 h bei Raumtemp. i. Vak. über Phosphor(V)oxid getrocknet. Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Labor der Gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie an der Universität Dortmund durchgeführt. Die experimentellen Werte (C, H, N) stimmten mit den berechneten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Die IR-Spektren wurden mit den Spektrometern Perkin-Elmer 457 und PU 9706 der Firma Philips als KBr-Preßlinge oder als Flüssigkeitsfilme aufgenommen; für die Wellenzahlen wird das Symbol ν verwendet. Zur Aufnahme der UV-Spektren wurde ein Spektrometer Cary 17 D (Varian Associates) eingesetzt. Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten haben die Dimension $1000 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erfolgte mit den Spektrometern AC 200 und AM 300 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard angegeben. Die ^1H -breitbandentkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit den Spektrometern AC 200 (50.3 MHz) und AM 300 (75.5 MHz) gemessen und die Signalmultiplizitäten durch DEPT-Experimente zugeordnet. Die chemischen Verschiebungen (δ) sind in ppm angegeben und auf internes TMS bezogen. Die Massenspektren wurden mit den Spektrometern Modell CH 7 (Atlas MAT) und 8230 (Finnigan MAT) im Massenspektroskopischen Labor der Gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie an der Universität Dortmund aufgenommen. Für die Säulenchromatographie (SC) wurde Kieselgel 60 der Firma E. Merck bzw. Aluminiumoxid der Firma ICN verwendet. Für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten (Kieselgel F₂₅₄ bzw. Aluminiumoxid F₂₅₄) der Firmen E. Merck und Riedel de Haen eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für Umsetzungen von 5-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.2**) mit N-Alkyl- und N-Aryl-maleinsäureimiden

0.18 g (1.0 mmol) 5-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.2**) werden in 25 ml absol. Toluol mit 1.0 mmol N-Alkyl- bzw. N-Aryl-maleinsäureimid (**3**) 24 h bei Siedetemp. gerührt (DC-Kontrolle: Aluminium-

oxid/Tetrachlormethan). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand 12 h bei Raumtemp. mit 10 ml Ethanol digeriert. Der Feststoff wird abgesaugt, mit 5 ml Ethanol gewaschen und i. Vak. über Phosphor(V)oxid getrocknet.

endo,exo-5-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-methylimid (6.1a)

0.21 g (1.2 mmol) 4-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.1**) werden mit 0.13 g (1.2 mmol) **3a** in 40 ml absol. Toluol 5 d bei Siedetemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand 12 h mit 5 ml Ethanol digeriert und der Feststoff abgesaugt.

Ausb.: 0.14 g (41%); beigefarbige Kristalle; Schmp.: 187°C; $R_f = 0.53$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 72:28 ($^1\text{H-NMR}$, N-CH₃); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 200 MHz): $\delta = 7.23\text{--}7.91$ (m, 3H, H-6, H-7, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75.5 MHz): $\delta = 24.00, 25.71$ (q, NCH₃), 49.80, 50.83 (d, C-2), 52.16, 52.54 (d, C-3), 53.49, 54.16 (d, C-1), 54.54, 54.97, (d, C-4), 138.56, 141.50, 141.99, 146.09, 149.97 (s, C-4a, C-5, C-8a); MS (70 eV): m/z (%) = 289 (78, M⁺), 181 (25), 180 (49), 179 (100), 163 (20), 159 (33), 158 (33), 147 (17), 146 (18), 134 (36), 133 (57), 127 (50), 129 (27), 121 (33), 116 (16), 115 (71), 114 (38), 113 (16), 102 (16), 91 (72), 89 (57), 79 (17), 77 (27).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-methylimid (6.2a)

0.18 g (1.0 mmol) 5-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.2**) werden mit 0.11 g (1.0 mmol) **3a** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 80 mg (28%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 190°C; $R_f = 0.17$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 10:90 ($^1\text{H-NMR}$, CH₃); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.34\text{--}7.45$ (m, 1H, H-5), 8.03–8.06 (m, 2H, H-7, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃, 75.5 MHz): $\delta = 25.30, 25.31$ (2q, NCH₃), 50.47, 50.76 (d, C-2), 52.37, 52.45 (d, C-3), 54.31 (d, C-1), 54.95, 55.01 (d, C-4), 146.65, 147.93, 152.89 (3s, C-4a, C-6, C-8a), 174.92 (s, C=O); MS (70 eV): m/z (%) = 291 (8, M⁺+1), 290 (M⁺), 181 (7), 180 (13), 179 (100, M⁺-C₅H₅NO₂), 133 (16), 127 (11), 121 (8), 115 (13).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-phenylimid (6.2b)

134 mg (0.750 mmol) 5-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.2**) werden mit 130 mg (0.750 mmol) **3b** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 140 mg (54%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 179°C; $R_f = 0.22$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 50:50 ($^1\text{H-NMR}$, H-2, H-3); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆, 300 MHz): $\delta = 6.38\text{--}6.41$ (m, 2H, H-2', H-6'), 7.25–8.22 (m, 14 H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*₆, 75.5 MHz): $\delta = 50.29, 50.59$ (d, C-2), 52.26, 52.41 (d, C-3), 54.07, 54.24 (d, C-1), 55.01, 55.19 (d, C-4), 131.34, 132.33, 146.00, 146.05, 146.30, 148.81, 151.21, 154.08 (8s, C-1', C-4a, C-6, C-8a), 173.40, 173.46, 174.91, 174.96 (4s, C=O); MS (70 eV): m/z (%) = 353 (11, M⁺+1), 352 (52, M⁺), 336 (6), 181 (7), 180 (13), 179 (100, M⁺-C₁₀H₇NO₂), 173 (14, C₁₀H₇NO₂⁺), 163 (9), 159 (6).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-methylphenyl)imid (6.2c)

0.18 g (1.0 mmol) 5-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.2**) werden mit 0.19 g (1.0 mmol) **3c** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 0.30 g (82%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 170°C; $R_f = 0.16$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 78:22 ($^1\text{H-NMR}$, CH₃); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-*d*₆, 300 MHz): $\delta = 6.25\text{--}6.28$ (m, 2H, H-2', H-6'), 7.06–8.21 (m, 14H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-*d*₆,

75.5 MHz): $\delta = 20.74, 20.93$ (2q, CH₃), 50.22, 50.52 (d, C-2), 52.17, 52.32 (d, C-3), 54.05, 54.22 (d, C-1), 54.97, 55.15 (d, C-4), 128.69, 129.74, 138.33, 138.42, 146.01, 148.28, 148.79, 151.19, 154.07 (9s, C-1', C-4a, C-6, C-8a), 173.45, 173.51, 174.95 (3s, C=O); MS (70 eV): m/z (%) = 367 (10), 366 (45, M⁺), 188 (12), 187 (100, C₁₁H₉NO₂⁺), 179 (42, M⁺-C₁₁H₉NO₂⁺), 133 (11), 115 (11).

endo,exo-5-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-methoxyphenyl)-imid (6.1d)

0.20 g (1.1 mmol) 4-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.1**) werden mit 0.23 g (1.2 mmol) **3d** in 40 ml absol. Toluol 8 d bei Siedetemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand 12 h mit 3 ml Ethanol digeriert und der Feststoff abgesaugt.

Ausb.: 0.32 g (75%); beigefarbige Kristalle; Schmp.: 208°C; $R_f = 0.56$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 42:58 (¹H-NMR, CH₃O-4'); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): *endo*: AA'BB'-System ($\delta_{AA'} = 6.35, \delta_{BB'} = 6.77$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.30–7.97 (m, 3H, H-6, H-7, H-8); *exo*: AA'BB'-System ($\delta_{AA'} = 6.99, \delta_{BB'} = 7.21$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.30–7.88 (m, 3H, H-6, H-7, H-8); MS (70 eV): m/z (%) = 382 (35, M⁺), 204 (15), 203 (100), 188 (15), 160 (6), 149 (6), 134 (8), 133 (8), 115 (8).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-methoxyphenyl)-imid (6.2d)

0.18 g (1.0 mmol) 5-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.2**) werden mit 0.20 g (1.0 mmol) **3d** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 0.27 g (71%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 183°C; $R_f = 0.14$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 61:39 (¹H-NMR, OCH₃); ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): *endo*: AA'BB'-System ($\delta_{AA'} = 6.34, \delta_{BB'} = 6.76$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'); *exo*: AA'BB'-System ($\delta_{AA'} = 6.99, \delta_{BB'} = 7.21$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.30–7.42 (m, 1H, H-5), 8.05–8.10 (m, 2H, H-7, H-8); MS (70 eV): m/z (%) = 382 (35, M⁺), 204 (15), 203 (100, C₁₁H₉NO₃⁺), 188 (18), 179 (3; M⁺-C₁₁H₉NO₃), 160 (6), 149 (6), 134 (6), 133 (7), 115 (7).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-chlorphenyl)imid (6.2e)

0.18 g (1.0 mmol) 5-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.2**) werden mit 0.21 g (1.0 mmol) **3e** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 0.20 g (52%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 220°C; $R_f = 0.18$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 50:50 (¹H-NMR, H-2, H-3); ¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): $\delta = 6.40$ –6.50 (m, 2H, H-2', H-6'), 7.31–8.21 (m, 12H, Aromaten-H); ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75.5 MHz): $\delta = 50.32, 50.62$ (d, C-2), 52.27, 52.41 (d, C-3), 54.04, 54.20 (d, C-1), 54.99, 55.17 (d, C-4), 131.07, 133.37, 145.97, 146.28, 148.74, 151.09, 154.00 (7s, C-1', C-4a, C-6, C-8a), 173.20, 173.26, 174.73 (3s, C=O); MS (70 eV): m/z (%) = 388 (9), 387 (5), 386 (23, M⁺), 207 (16, C₁₀H₆NO₂Cl⁺), 181 (6), 180 (11), 179 (100, M⁺-C₁₀H₆NO₂Cl), 149 (12), 133 (13), 121 (6).

endo,exo-5-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-nitrophenyl)imid (6.1f)

0.20 g (1.2 mmol) 4-Nitrobenzo[c]thiophen (**5.1**) werden mit 0.26 g (1.2 mmol) **3f** in 40 ml absol. Toluol 15 d bei Siedetemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand 12 h mit 5 ml Ethanol digeriert und der Feststoff abgesaugt.

Ausb.: 0.41 g (92%); beigefarbige Kristalle; Schmp.: 204°C (Zers.); $R_f = 0.08, 0.23$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 48:52 ($^1\text{H-NMR}$, H-4); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): *endo*: AA'BB'-System ($\delta_{\text{AA}'} = 6.80, \delta_{\text{BB}'} = 8.16$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.75–7.91 (m, 3H, H-6, H-7, H-8); *exo*: AA'BB'-System ($\delta_{\text{AA}'} = 7.65, \delta_{\text{BB}'} = 8.37$, 4H, H-2', H-3', H-5', H-6'), 7.34–7.44 (m, 3H, H-6, H-7, H-8), *endo,exo*-Signale überlagert; MS (70 eV): m/z (%) = 397 (18), 179 (100), 133 (14), 127 (7), 121 (7), 116 (5), 115 (15), 91 (22), 90 (7), 89 (18), 63 (7), 54 (6).

endo,exo-6-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-(4-nitrophenyl)imid
(**6.2f**)

134 mg (0.750 mmol) 5-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.2**) werden mit 0.16 g (0.750 mmol) **3f** nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt.

Ausb.: 0.21 g (70%); beigefarbiger Feststoff; Schmp.: 242°C; $R_f = 0.17$ (Kieselgel/Trichlormethan); *endo,exo*-Isomerenverhältnis: 17:83 ($^1\text{H-NMR}$, H-2, H-3); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 300 MHz): $\delta = 6.82\text{--}6.85$ (m, 2H, H-2', H-6'), 7.47–8.37 (m, 12H, Aromaten-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 75.5 MHz): $\delta = 49.05, 49.33$ (d, C-2), 53.74 (d, C-3), 53.83 (d, C-1), 53.99 (5d, C-1, C-2, C-3, C-4, C-5), 136.00, 146.75, 151.81 (3s, C-1', C-4a, C-6, C-8a), 172.28 (s, C=O); MS (70 eV): m/z (%) = 397 (22, M^+), 181 (13), 179 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$), 159 (5), 133 (18), 127 (7), 121 (8), 115 (16), 89 (9).

5-Nitronaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**7**)

0.23 g (1.3 mmol) 4-Nitrobenzo[*c*]thiophen (**5.1**) werden mit 3.6 g (25 mmol) Ethindicarbonsäuredimethylester (**4**) 4.5 h bei Siedetemp. gerührt (DC-Kontrolle, Aluminiumoxid/Tetrachlormethan). Das überschüssige Reagenz destilliert man im Kugelrohr ab (70° C/0.1 torr) und reinigt den rotbraunen Rückstand ($R_f = 0.18, 0.30, 0.54$) durch SC (Kieselgel/Trichlormethan, $d = 2.5$ cm, $l = 40$ cm). Die Eluate mit $R_f = 0.30$ (Kieselgel/Trichlormethan) werden eingedampft.

Tabelle 3. *endo,exo*-5(6)-Nitro-1,4-thia-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäure-N-methylimide **6.1** und **6.2**: IR-Daten (ν_1 , cm^{-1})

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| 6.1a | 1770 | 1695 | 1580 | 1520 | 1430 | 1380 | 1350 | 1290 | 1120 | 990 | 740 |
| | | | | | | | 1340 | 1280 | 1110 | 960 | |
| 6.2a | 1775 | 1720 | 1590 | 1510 | 1430 | 1375 | 1330 | 1295 | 1120 | 970 | 795 |
| | | 1680 | | | | | | 1275 | 1110 | | |
| 6.2b | 1770 | 1700 | 1590 | 1510 | 1450 | 1370 | 1335 | 1285 | 1180 | 900 | 740 |
| | | | | | | | | | 1145 | | |
| 6.2c | 1770 | 1705 | 1590 | 1510 | 1450 | 1380 | 1335 | 1255 | 1190 | | 790 |
| | | | | | | | | | | | 740 |
| 6.1d | 1770 | 1700 | 1610 | 1520 | 1450 | 1380 | 1350 | 1250 | 1180 | 1027 | 810 |
| | | | | 1510 | | | | | | | 760 |
| 6.2d | 1770 | 1700 | 1605 | 1510 | 1460 | 1380 | 1340 | 1295 | 1175 | 1020 | 820 |
| | | | | | | | | 1240 | | | 795 |
| 6.2e | 1775 | 1710 | 1590 | 1520 | 1485 | 1360 | 1335 | 1270 | 1170 | 1010 | 820 |
| | | | | | 1450 | | | | | | 795 |
| 6.1f | 1770 | 1710 | 1590 | 1520 | 1490 | 1370 | 1340 | 1290 | 1180 | 1010 | 800 |
| | | | | | | | | 1255 | | | 740 |
| 6.2f | 1770 | 1715 | 1590 | 1520 | 1490 | 1360 | 1340 | 1290 | 1170 | 1010 | 900 |
| | | | | | | | | 1270 | | | 740 |

Ausb.: 0.13 g (35%); gelbe Nadeln; Schmp.: 124–126°C; ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.99 (s, 3H, OCH₃), 4.00 (s, 3H, OCH₃), 7.72 (m(t), 1H, H-7), 8.20 (m(d), 1H, H-8), 8.37 (m_c, 2H, H-1, H-6), 8.95 (s, 1H, H-4); ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.5 MHz): δ = 52.91 (q, OCH₃), 52.96 (q, OCH₃), 125.10 (d, C-1), 125.27 (s, C-4a), 126.31, 126.85 (d, C-6, C-7), 129.76 (s, C-3), 130.44 (d, C-8), 131.97 (s, C-2), 134.03 (s, C-8a), 135.08 (d, C-4), 146.08 (s, C-5), 166.86, 167.29 (s, C=O); MS (70 eV): *m/z* (%) = 289 (43, M⁺), 259 (16), 258 (100, M⁺-OCH₃), 257 (11), 249 (7), 213 (10), 212 (57), 182 (6), 126 (19), 113 (10); UV (Methanol): λ_{max}(lg ε) = 225 (4.64), 252 (4.27, sh), 258 (4.20, sh), 318 (3.61), 327 (3.56, sh) nm.

Literatur

- [1] 18. Mitt.: Kreher RP, Kalischko J (1991) Chem Ber **124**: 645
- [2] Harpers A (1993) Thesis. University of Dortmund
- [3] Wendlandt F (1994) Thesis. University of Dortmund
- [4] a) Andersen KK (1981) In: Stirling CJM (ed) The Chemistry of the Sulphonium Group, Part 1. Wiley, Chichester New York Brisbane; b) Geyer W, Mayer R (1994) In: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Erweiterungs- und Folgebände, 4. Aufl, Bd E6 b₁; Kreher RP (Hrsg) Hetarene I, Teil 2a (2-Benzothiophene). Thieme, Stuttgart New York, S 275 ff
- [5] a) Charlton JL, Alauddin MM (1987) Tetrahedron **45**: 2873; b) Martin N, Seoane C, Hanack M (1991) Org Prep Proc Int **23**: 237; c) Oppolzer W (1978) Synthesis: 793
- [6] a) Volz W, Voss J (1990) J Phosph Sulf Silic **54**: 209, **53**: 429; b) Passerieux D, Lepage L, Lepage Y (1989) Bull Soc Chem Fr: 708; c) King G, Higgins SJ (1995) J Mater Chem **5**: 447; Chem Abstr (1995) **123**: 71557n
- [7] Jursic BS (1995) J Chem Soc Perkin Trans 2, 1217
- [8] a) Cf Ref [6a]; b) Volz W, Voß J, Adiwidjaja G (1990) Chem Ber **123**: 2065
- [9] Kreher RP, Harpers A, Wendlandt F (1997) Z Naturforsch B (in press)
- [10] Kalischko J (1992) Thesis. University of Dortmund
- [11] a) Friebolin H (1991) Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p 78; b) Breitmaier E (1993) Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry. Wiley, Chichester New York Brisbane Toronto Singapore p 42; c) Günther H (1983) NMR-Spektroskopie, 2.Aufl. Thieme, Stuttgart New York, p 105
- [12] Kreher RP, Seubert J, Schmitt D, Use G, Kohl N (1988) Chemiker-Ztg **112**: 85; Kreher RP, Use G (1982) Chemiker-Ztg **106**: 143
- [13] Lind HFG, Kraemer NH (1990) Arch Pharm (Weinheim) **323**: 295; Lind HFG, Kraemer NH (1991) Arch Pharm (Weinheim) **324**: 111
- [14] Gronowitz S (1994) J Heterocycl Chem **31**: 641

Received October 3, 1996. Accepted October 14, 1996