

DIE THORPE-ZIEGLER-CYCLISIERUNG¹⁾ ZUR SYNTHESE VON SUBSTITUIERTEN
CYCLOPENTA(c)THIOPHENEN

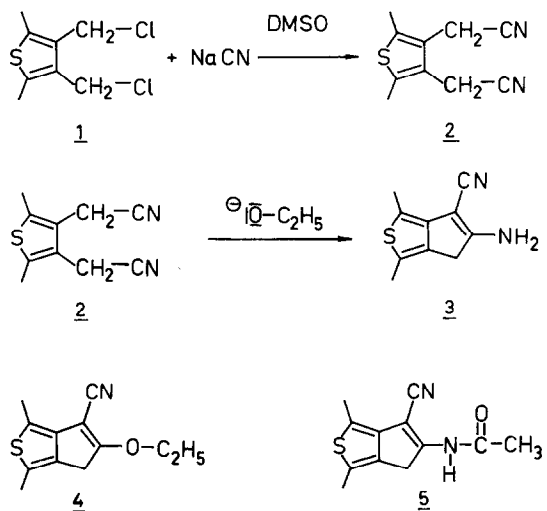
G. Seitz und H. Mönnighoff

Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg

(Received in Germany 14 October 1971; received in UK for publication 23 November 1971)

Eine soeben erschienene Kurzmitteilung über Cyan-enamine²⁾ veranlaßt uns über eigene Syntheseveruche in der Reihe der Cyclopenta(c)thiophene zu berichten. Während 2-Amino-3-cyan-indene³⁾ schon längere Zeit bekannt sind¹⁾, interessierten wir uns für das bisher nicht beschriebene Heterologe 3, dessen Synthese uns nach der Reaktionsfolge 1 \longrightarrow 3 in brauchbaren Ausbeuten gelang. 2,5-Dimethyl-thiophen wird chlormethyliert zu 1³⁾, das nach einer von uns modifizierten Vorschrift von Kondakova⁴⁾ mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid in hoher Ausbeute das 3,4-Bis-(cyanomethyl)-2,5-dimethyl-thiophen 2 liefert. Unter Einfluß von Natriumäthylat läßt sich 2 nach Thorpe-Ziegler zum gewünschten 5-Amino-4-cyano-1,3-dimethyl-6H-cyclopenta(c)thiophen (3) cyclisieren (Schmp.: $> 188^{\circ}$ C Zers.; IR als KBr-Preßling: $\nu_{\text{N-H}}$: 3497, 3356, 3257 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2198 cm^{-1} ; $\nu_{\text{NH}_2\text{-def.}}$: 1647 cm^{-1} . NMR⁵⁾ (δ) in Aceton- d_6 : 2,23 ppm (3H) breites s, 2,34 (3H) s, 3,26 (2H) q, $\mathcal{J} = 1,5$ Hz, 6,24 (NH_2), breites Signal). Durch Kochen in Äthanol/Schwefelsäure (3:1) unter Luftausschluss kann man 3 in die Äthoxyverbindung 4 überführen ((Schmp.: 138° C (Äthanol), IR (KBr): $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2217 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$: 1587 cm^{-1} ; NMR: 1,42 ppm (3H) t, 2,28 (3H) verbreitertes s, 2,42 (3H) s, 3,45 (2H) q, 4,46 (2H) q); mit Acetanhydrid wird 3 quantitativ zu 5 acyliert (Schmp.: 230° C, IR (KBr): ν_{NH} : 3268 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$: 2212 cm^{-1} , $\nu_{\text{C}=\text{O}}$: 1721. Für die Verbindungen 2 - 5 wurden befriedigende Elementaranalysen erhalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.



Literatur

1. E. C. Taylor und A. McKillop, *Advances in Organic Chemistry*, Vol. 7, Interscience Publishers, 1970
2. R. Helmers, *Angew. Chem.* 83, 756 (1971)
3. K. Dimroth, G. Pohl und H. Follmann, *Chem. Ber.* 99, 641 (1966)
4. M. S. Kondakova und Y. L. Gol'dfarb, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk.* 1958, 590
5. Alle Verschiebungswerte in δ ppm, TMS als innerer Standard