

INTRAMOLEKULARE CYCLOADDITIONEN MIT ISOBENZOFURANEN - III¹.
EIN HYDRIERTES NAPHTHO[2,1-b]THIOPHEN AUS EINEM 1-ALKENYL-
THIENO[2,3-c]FURAN

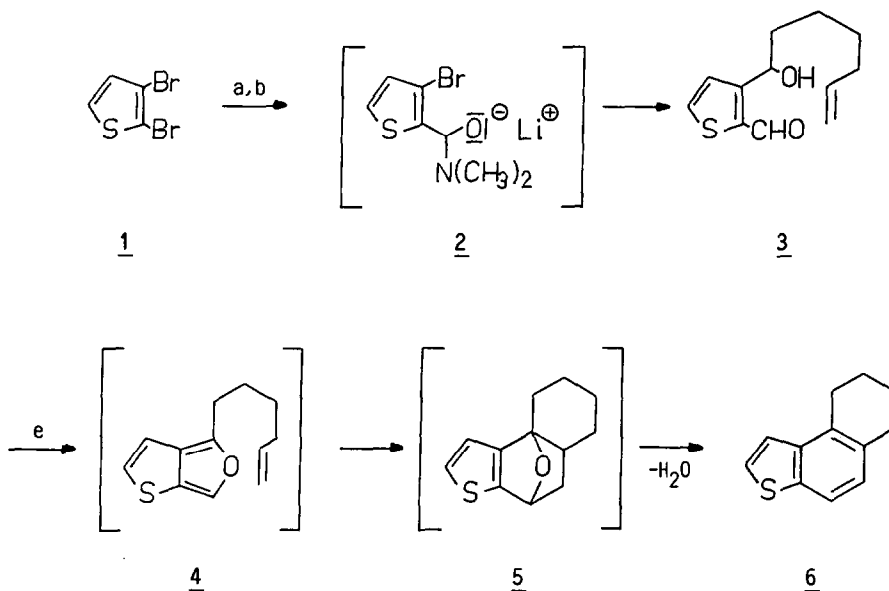
A. Schöning und W. Friedrichsen*

Institut für Organische Chemie der Universität Kiel
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel, FRG

Abstract -The synthesis of tetrahydronaphtho[2,1-b]thiophene **6** utilizing an intramolecular Diels-Alder reaction with an 1-alkenylthieno[2,3-c]furan **4** is described.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen^{2,3} eröffnen vielfältige Möglichkeiten zur Synthese polycyclischer Verbindungen. Insbesondere dem o-Chinodimethanweg⁴ kommt bei diesen Verfahren eine große Bedeutung zu. Es hat sich nun herausgestellt, daß Isobenzofurane (Benzo[c]furane)⁵ als geeignete reaktive Diene zu fungieren vermögen. In dieser Arbeit wird erstmals über eine intramolekulare Cycloaddition mit einem heteroanellierten Furan, dem in situ hergestellten Thieno[2,3-c]furan **4** berichtet⁶. Ausgehend vom 2,3-Dibromthiophen (**1**)⁷ wird nach einer im Prinzip bekannten Methode⁸ auf dem angegebenen Weg⁹ zunächst das Aldol **3** dargestellt (farbl. Öl; IR(Film): 1655, 2860, 2935, 3080, 3400 cm⁻¹ ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.20-2.20 (m, 8 H), 3.25 (br. s, 1 H, OH), 4.80-5.20 (m, 3 H, CH₂=CH-, CH-OH), 5.50-6.00 (m, 1 H, CH₂=CH-), 7.16 (d, J=6 Hz, 1 H), 7.67 (d, J=6 Hz, 1 H), 10.00 ppm (s, 1 H, CH=O). Im Gegensatz zur Benzolreihe^{1,5} liegt diese Verbindung ausschließlich in der offenen Form und nicht als Lactol vor. Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung wird das Tetrahydronaphtho[2,1-b]thiophen **6** (farbl. Öl; IR(Film): 1440, 2840, 2860, 2930, 3030, 3100 cm⁻¹; ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.67-2.10 (m, 4 H), 2.70-3.20 (m, 4 H), 7.03 (d, J=8 Hz, 1 H), 7.33 (d, J=6 Hz, 1 H), 7.37 (d, J=6 Hz, 1 H), 7.60 ppm (d, J= 8 Hz, 1 H) in einer Ausbeute von 84% erhalten. Dabei werden vermutlich das genannte Lactol,

das Thieno[2,3-c]furan 4 und die Oxidoverbindung 5 als Zwischenstufen durchlaufen. Offenbar ist also der "Isobenzofuranweg" auch in solchen Fällen zur Synthese polycyclischer Systeme geeignet, in denen das Furan einen c-anelierten Fünfringheterocyclus trägt.



a: n-BuLi, Et₂O, -78°C; b: DMF; c: Heptenal;
d: 2n HCl; e: PhMe, 2%AcOH, Rückfluß

Danksagung - Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und dem Kultusminister des Landes Schleswig-Holstein für die Gewährung von Sachmitteln.

Literatur und Anmerkungen

- II: B.-M.König und W.Friedrichsen, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4279.
- Erste Beispiele: C.Bong, Dissertation Universität Köln 1952 und dort angegebene Literatur.
- M.S.Salakhov und S.A.Ismailov, *Russ.Chem.Rev.* **55** (1986) 2008 und dort angegebene Literatur.
- J.L.Charlton und M.M.Alauddin, *Tetrahedron* **43** (1987) 2873.
- 5a. U.E.Wiersum, *Aldrichimica Acta* **14** (1981) 183. - 5b. W.Friedrichsen, *Adv.Heterocycl.Chem.* **26** (1980) 135. - 5c. B.Rickborn, Isobenzofurans, im Druck. Wir danken Herrn Prof. B.Rickborn, Department of Chemistry, University of California, Santa Barbara für die Überlassung des Manuskripts.
- 1,3-Diphenylthieno[2,3-c]furan: W.Friedrichsen und A.Schöning, *Heterocycles* **24** (1986) 307.
- 7a. W.Steinkopf und W.Köhler, *Liebigs Ann.Chem.* **532** (1937) 250. - 7b. S.O.Lawesson, *Arkiv Kemi* **11** (1957) 373.
- U.Michael und S.Gronowitz, *Acta Chem.Scand.* **22** (1968) 1353.
- 6-Heptenal¹⁰ wurde aus 1,7-Dibromheptan über 7-Bromhepten-1 (Methode: G.A.Kraus und K.Landgrebe, *Synthesis* **1984**, 885) und 7-Jodhepten-1 (nach Finkelstein; Ausb. 84% eines farbl. Öls; IR(Film): 912, 1640, 2860, 2940, 3080 cm⁻¹) durch Kornblum-Oxidation gewonnen (66%).
- N.A.Lebel, M.E.Post und J.J.Whang, *J.Am.Chem.Soc.* **86** (1964) 3759.

(Received in Germany 24 November 1987)