

- 2.38–0.98 (m, 15 H; H_{aliph}), 0.91, 0.90, 0.84, 0.80 und 0.72 (s, 18 H; 6 CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 106.1$ (d; C-2), 102.7 (d; C-2'), 91.6 (d; C-7'a), 89.9 (d; C-7a), 52.1 (s; C-7), 48.8 (s; C-8), 48.5 (d; C-4'), 47.6 (d; C-4), 47.6 (s; C-7'), 46.9 (s; C-8'), 45.7 (d; C-3'a), 40.0 (d; C-3a), 38.3 (t; C-3), 32.4 (t; C-3, C-6'), 28.8 (t; C-5'), 26.5 (t; C-6), 22.8 und 20.5 (2q; 2 CH_3), 20.8 und 18.7 (2q; 2 CH_3), 20.5 (t; C-5), 14.6 (q; 7- CH_3), 11.5 (q; 7'- CH_3).
[12] Die für die acetalischen Zentren von **8** angegebenen Konfigurationen werden aus der deutlichen Hochfeldverschiebung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum für H-2 und H-2' ($\Delta\delta = 0.16$ –0.21 ppm) sowie der Tieffeldverschiebung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum für C-2 ($\Delta\delta = 1.4$ –2.4 ppm) und C-7a ($\Delta\delta = 0.3$ –0.6 ppm) im Vergleich zu den entsprechenden Signalen von **6**, **7** und **9** abgeleitet (vgl. [5]).
[13] Hergestellt aus racemischem Campher nach [10].
[14] Der nach Oxidation von L-Borneol (A. Vogel: *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman, London 1978, S. 427) erhaltenen L-Campher wurde nach [10] zu **B-1** umgesetzt.
[15] $[2S\text{-}2\alpha(R^*\text{,}3'\text{aS}^*\text{,}4'\text{S}^*\text{,}7'\text{S}^*\text{,}7'\text{aS}^*)\text{-}2,2'\text{-Oxybis[octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran]}]$ **9**: Aus dem Reaktionsgemisch durch SC isoliert (Kieselgel 0.04–0.063 mm, Eluens: Petrolether/Ether = 100/1). Farblose Kristalle: $F_p = 125$ –127°C (Methanol); $[\alpha]_D^{20} = -179.4^\circ$ ($c = 0.77$ in Dichlormethan); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.62/5.60/5.56/5.54$ (dd, 1 H; 2-H), 5.46–5.36 (m, 1 H; 2'-H), 4.28/4.27/4.18/4.17 (dd, 1 H; 7a-H), 3.87 (d, $J = 6.8$ Hz, 1 H; 7'aH), 3.09–2.70 (m, 1 H; 3a-H), 2.38–1.06 (m, 15 H; H_{aliph}), 0.96, 0.95, 0.90, 0.86 und 0.78 (5s, 18 H; 6 CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 104.0$ (d; C-2), 100.7 (d; C-2'), 91.0 (d; C-7a), 89.3 (d; C-7a), 52.0 (s; C-7), 48.7 (s; C-8), 48.4 (d; C-4'), 47.5 (d; C-4), 47.5 (s; C-7), 46.8 (s; C-8), 45.9 (d; C-3'a), 40.2 (d; C-3a), 38.4 (t; C-3'), 32.3 (C-3, C-6'), 28.8 (t; C-5'), 26.4 (t; C-6), 22.8 und 20.3 (2q; 8'- CH_3), 20.8 und 18.7 (2q; 2 CH_3), 20.3 (t; C-5), 14.6 (q; 7- CH_3), 11.5 (q; 7'- CH_3).
[16] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, H. Völlenkle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4453.
[17] $[2R\text{-}(2\alpha,3\alpha,4\beta,7\beta,7\alpha)]\text{-}[$ (Octahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-methanobenzofuran-2-yl)oxy]acetonitril **10**: Hergestellt aus **5** und Glycolonitril nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift in [4]; farblose Kristalle: $F_p = 64$ –66°C (n-Hexan); $[\alpha]_D^{20} = -185.8^\circ$ ($c = 1.244$ in Trichlormethan); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 5.18$ (t, $J = 2.9$ Hz, 1 H; 2-H), 4.27/4.16 (AB, $J = 16.5$ Hz, 2 H; 12-H), 3.92 (d, $J = 7.1$ Hz, 1 H; 7a-H), 2.44–1.01 (m, 8 H; H_{aliph}), 0.98, 0.93 und 0.80 (3s, 9 H; 3 CH_3); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 116.2$ (s; CN), 104.6 (d; C-2), 91.7 (d; C-7a), 50.8 (t; C-12), 48.2 (d; C-4), 47.4 (s; C-7), 46.7 (s; C-8), 45.2 (d; C-3a), 38.3 (t; C-3), 32.0 (t; C-6), 28.6 (t; C-5), 22.6 und 20.1 (2q; 2 CH_3), 11.2 (q; 7- CH_3).
[18] Philips-Vierkreisdiffraktometer PW-1100, Mo $K\alpha$: orthorhomatische Elementarzelle $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 190.1(1)$, $b = 965.8(4)$, $c = 732.7(3)$ pm; 1547 unabhängige Reflexe, 679 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$, $R = 0.263$, $R_w = 0.109$, $w = 0.7465/\sigma^2(F)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52202, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[19] Torsionswinkel C2-O2-C12-C13 = 72.6°; vgl. Torsionswinkel C2-O-C*-C(Phenyl) = 73.5° in einer mit **10** verwandten Verbindung ($O1 \rightarrow S$; $C1^2H_2 \rightarrow C^4H(CH_3)$; $CN \rightarrow C_6H_5$): C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkle, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3299.
[20] K. J. Schönauer, P. Walter, C. R. Noe, *Monatsh. Chem.* **117** (1986) 127.
[21] E. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Wien, Österreich 1985.
[22] L.-F. Tietze, U. Niemeyer, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2434.
[23] R. K. Chaudhuri, F. ü. Afifi-Yazar, O. Sticher, *Tetrahedron* **36** (1980) 2317.
[24] W. Hübel, A. Nahrstedt, V. Wray, *Arch. Pharm. (Weinheim Ger.)* **314** (1981) 609.

Herstellung von β -Halogenthiophenen durch Isomerisierung von α -Halogenthiophenen an Zeolithkatalysatoren

Von Udo Dettmeier, Klaus Eichler, Klaus Kühlein, Ernst Ingo Leupold und Heinz Litterer*

Professor Heinz Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet

Halogenthiophen und ihre Folgeprodukte sind Zwischenverbindungen bei der Synthese von Arznei- und Pflanzenschutzmitteln. Während in der Vergangenheit

[*] Dr. H. Litterer, Dr. U. Dettmeier, Dr. K. Eichler, Prof. Dr. K. Kühlein, Dr. E. I. Leupold
Hoechst Aktiengesellschaft
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

überwiegend α -Thienylverbindungen hergestellt wurden^[1], werden neuerdings β -Halogenderivate^[2] verstärkt zu Wirkstoffsynthesen eingesetzt. Nachteilig für eine breitere Anwendung ist der bisher zu aufwendige Zugang.

So werden beispielsweise 3-Brom- und 3,4-Dibromthiophen durch erschöpfende Bromierung von Thiophen zu 2,3,5-Tribrom- und 2,3,4,5-Tetrabromthiophen und nachfolgende Behandlung mit Grignard-Reagentien^[3], Organo-lithiumverbindungen^[4] oder Zinkstaub in Essigsäure^[5] gewonnen. Die Darstellung der β -Chlorthiophenderivate ist ähnlich aufwendig. Nach einer gängigen Methode von Conde^[6] erhält man 3-Chlorthiophen durch Umsetzung von 3-Bromthiophen mit CuCl, 2,3,4,5-Tetrachlortetrahydrothiophen, das mit ethanolischer Kalilauge^[7] etwa gleiche Anteile an 2,4- und 3,4-Dichlorthiophen ergibt, liefert bei der Thermolyse 2,3- und 2,4-Dichlorthiophen.

Wir fanden nun, daß β -Halogenthioephene durch Isomerisierung von α -Halogenthiophenen an siliciumreichen Zeolithen^[8] auf einfache Weise in guten Ausbeuten erhalten werden können.

Als besonders geeignet erwiesen sich Zeolithe vom Pentasiltyp^[9]. In Abhängigkeit von der Reaktivität der α -Halogenthioephene werden die Protonenformen dieser Zeolithe in der Gas- oder in der Flüssigphase verwendet. So wird 2-Chlorthiophen bei 300–450°C und Atmosphärendruck an einem H-ZSM-5-Festbettkatalysator mit hoher Selektivität zu 3-Chlorthiophen umgesetzt (Abb. 1). Mit zuneh-

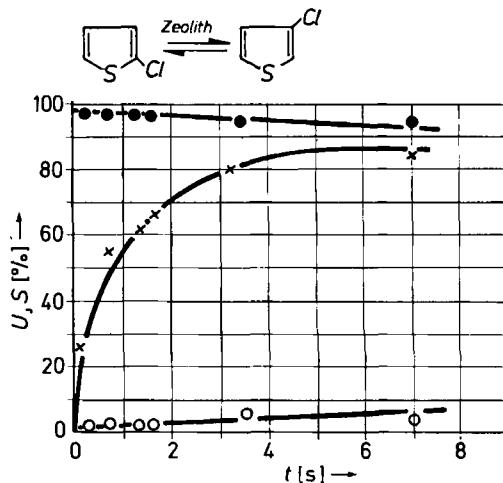


Abb. 1. Isomerisierung von 2-Chlorthiophen mit Zeolith vom Pentasiltyp [9]. U: Umsatz bzw. Selektivität. \times – \times : Umsatz an 2-Chlorthiophen; ● – ●: Selektivität für 3-Chlorthiophen; ○ – ○: Selektivität für Thiophen. t : Verweilzeit. $T = 350^\circ\text{C}$, $p_{\text{gas}} = 1$ atm.

mender Verweilzeit stellt sich der bei ca. 85 Mol.-% liegende Gleichgewichtsanteil an 3-Chlorthiophen ein. Die von anderen sauren Katalysatoren bekannten Nebenreaktionen von Thiophen und seinen Derivaten wie Oligomerenbildung und Schwefeleliminierung^[10] treten nicht auf; einziges nennenswertes Nebenprodukt ist Thiophen.

Mit analoger Selektivität verlaufen auch die bei 150 bzw. 100°C in der Flüssigphase durchgeföhrten Isomerisierungen von 2-Brom- und 2-Iodthiophen.

Von besonderer Bedeutung für die Durchführbarkeit dieses Verfahrens ist ein ausgewogenes Verhältnis von Katalysatoraktivität und Katalysatorlebensdauer. Wie Versuche mit einer größeren Anzahl ZSM-5-Zeolithe mit unterschiedlichem Aluminiumgehalt ergaben, sind ZSM-5-Zeolithe mit ca. 0.5–0.9 Gew.-% Al für die Isomerisierung der Halogenthioephene besonders geeignet (Abb. 2).

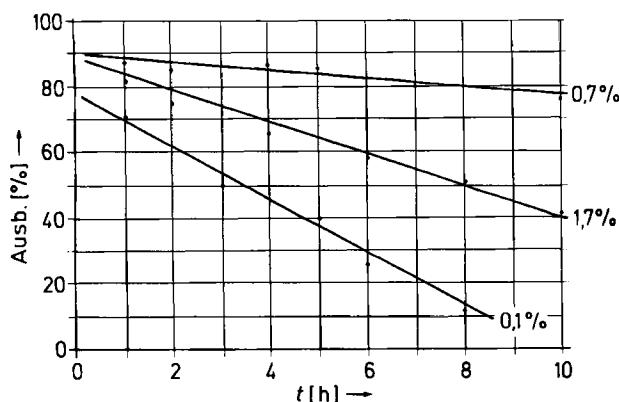


Abb. 2. Zusammenhang von Aluminiumgehalt und Katalysatordesaktivierung bei der Isomerisierung von 2- zu 3-Chlorthiophen. Katalysator: Zeolith H-ZSM 5. Die Zahlenangaben beziehen sich auf den Aluminiumgehalt (Gewichts-%). t = Betriebsstunden.

Mit diesen Zeolithen in Kombination mit Chlorierungsschritten können nun erstmals sämtliche Dichlorthiophen-isomere auf technisch gangbarem Weg in guter Ausbeute gewonnen werden (Abb. 3).

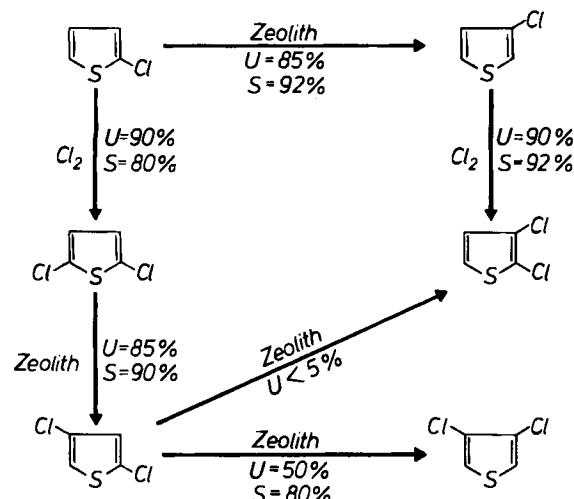


Abb. 3. Neue Synthesewege zu 3-Chlorthiophen und den Dichlorthiophenen. U, S = Umsatz bzw. Selektivität.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieses neuen Verfahrens besteht darin, daß gemischte Di- oder Trihalogen-thiophene selektiv isomerisiert werden können. So wandert das α -ständige Bromatom von 5-Brom-2-chlorthiophen bei 180–190°C in der Flüssigphase unter Bildung von 4-Brom-2-chlorthiophen in die thermodynamisch günstigere β -Stellung. Die Wanderung des weniger reaktiven Chlors unterbleibt bei diesen Versuchsbedingungen weitgehend. In der Gasphase oberhalb 300°C nimmt die Summe der Anteile an 4-Brom-3-chlorthiophen und 5-Brom-3-chlorthiophen, die ansonsten bei knapp 3 Mol-% liegt (Tabelle I), auf rund 20 Mol-% zu.

Tabelle I. Verteilung der isomeren Bromchlorthiophene und Temperaturreinfluß bei der Umwandlung von 5-Brom-2-chlorthiophen in Gegenwart von Zeolith ZSM-5 mit 0.6 Gew.-% Al (siehe Text).

T [°C]	5-Br, 2-Cl [%]	4-Br, 2-Cl [%]	4-Br, 3-Cl [%]	5-Br, 3-Cl [%]
190	15	82	2.5	0.5
300	10	70.5	17.3	2.2

Mit der zeolithkatalysierten Isomerisierung wird ein neuer Zugang zu einer größeren Anzahl an Halogenthio-phenen ermöglicht. Die Arbeitsvorschrift verdeutlicht die Einfachheit der Reaktionsführung.

Arbeitsvorschrift

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer versehenen 2 L-Vierhalskolben werden 1500 g 5-Brom-2-chlorthiophen und 30 g H-ZSM-5-Zeolithpulver vorgelegt, kräftig gerührt und 7 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch vom Katalysator abgetrennt. Nach Rektifikation über eine wirksame Füllkörperkolonne erhält man im einfachen Durchgang 880 g 4-Brom-2-chlorthiophen ($K_p = 192^\circ\text{C}$) sowie 590 g eines aus 4-Brom-2-chlor- und 5-Brom-2-chlorthiophen bestehenden Vorlaufs. Der Vorlauf kann zur erneuten Isomerisierung zurückgeführt werden.

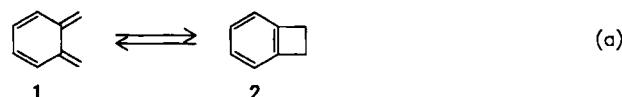
Eingegangen am 15. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 6. Februar 1987 [Z 2007]

- [1] L. S. Fuller, J. W. Pratt, F. S. Yates, *Manuf. Chem. Aerosol News* 49 (5) (1978) 67.
- [2] J. Engel, *Chem.-Ztg.* 103 (1979) 161; A. Carpita, R. Rossi, *Gaz. Chim. Ital.* 115 (1985) 575; H. Kuchnir, DOS 3445356 (1985), Ciba-Geigy AG; *Eur. Chem. News*, 2. Dez. 1985, S. 22.
- [3] S. Gronowitz, *Ark. Kemi* 7 (1954) 267.
- [4] O. Lawesson, *Ark. Kemi* 11 (1957) 373.
- [5] S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.* 13 (1959) 1045.
- [6] S. Conde, *Synthesis* 1976, 412.
- [7] H. L. Coonradt, D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1158.
- [8] K. Eichler, E. I. Leupold, Eur. Pat.-Anm. 0166182 (1986), Hoechst AG.
- [9] R. J. Argauer, G. R. Landolt, US-Pat. 3702866 (1972), Mobil Oil Corp.
- [10] G. Collin, H. W. Kleffner in *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl., Band 23, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 218.

Dihydrocyclobutafuran**

Von Norbert Münzel und Armin Schweig*

Thermodynamik und Kinetik der Gleichgewichtsgasphasenreaktion (a) von o-Chinodimethan **1** und Dihydrocyclobutabenzol **2** wurden sorgfältig untersucht^[1,2]. Die



Meßergebnisse^[3] legen nahe, daß **1** neben **2** beobachtet werden kann, entweder thermisch bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht [Gleichgewichtskonstante $K_{581^\circ\text{C}} = 20.8$ (gemessen^[2,3]) und $K_{800^\circ\text{C}} \approx 4$ (abgeschätzt^[4])] oder viel effizienter bei tiefen Temperaturen als Zwischenstufe nach der Zersetzung einer geeigneten Ausgangsverbindung im thermischen Strömungsreaktor [Geschwindigkeitskonstante (**1** \rightarrow **2**) $k_{-225^\circ\text{C}} \approx 3.3 \text{ s}^{-1}$; dies entspricht einer Halbwertszeit $t_{1/2}$ von ca. 0.2 s (abgeschätzt); Reaktionszeit t_R im Reaktor z. B. in Verbindung mit einem UV-Photoelektronenspektrometer ca. 0.1 s^[5]]. Letzteres Vorgehen^[6,7] ermöglichte erstmals die Aufnahme des Photoelektronenspektrums von **1**^[6].

Von der analogen Gleichgewichtsreaktion (b) zwischen 2,3-Dimethylen-2,3-dihydrofuran **3** und Dihydrocyclobu-

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. N. Münzel
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie, 111. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 110. Mitteilung: F. Diehl, A. Schweig, *Angew. Chem.* 99 (1987) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 343.