

[12] Die für die acetalischen Zentren von 8 angegebenen Konfigurationen werden aus der deutlichen Hochfeldverschiebung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für H-2 und H'-2 ( $\Delta\delta = 0.16$ –0.21 ppm) sowie der Tiefeldverschiebung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -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) erhaltene L-Campher wurde nach [10] zu B-1 umgesetzt.

[15] [2S-(2a(2'R\*,3'aS\*,4'S\*,7'S\*,7'aS\*),3a,4a,7a,7a)]-2,2'-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: Fp = 125–127°C (Methanol);  $[\alpha]_D^{20} = -179.4^\circ$  ( $c = 0.77$  in Dichlormethan);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.62/5.60/5.56/5.54$  (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; 7a-H), 3.09–2.70 (m, 1 H; 3a-H), 2.38–1.06 (m, 15 H;  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ), 0.96, 0.95, 0.90, 0.86 und 0.78 (5s, 18 H; 6-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 104.0$  (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-3a), 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<sub>3</sub>), 20.8 und 18.7 (2q; 2-8-CH<sub>3</sub>), 20.3 (t; C-5), 14.6 (q; 7-CH<sub>3</sub>), 11.5 (q; 7'-CH<sub>3</sub>).

[16] C. R. Noe, M. Knollmüller, G. Steinbauer, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4453.

[17] [2R-(2a,3a,4b,7b,7a)]-[(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: Fp = 64–66°C (*n*-Hexan);  $[\alpha]_D^{20} = -185.8^\circ$  ( $c = 1.244$  in Trichlormethan);  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.18$  (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;  $\text{H}_{\text{aliph.}}$ ), 0.98, 0.93 und 0.80 (3s, 9 H; 3-CH<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 116.2$  (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; 2-8-CH<sub>3</sub>), 11.2 (q; 7-CH<sub>3</sub>).

[18] Philips-Vierkreisdiffraktometer PW-1100,  $M_{\text{OK}}$ : orthorhombische Elementarzelle  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1901(1)$ ,  $b = 965.8(4)$ ,  $c = 732.7(3)$  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 Zeitschriftentitzats 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  $\supset$  S, C<sup>12</sup>H<sub>2</sub>  $\supset$  C\*H(CH<sub>3</sub>), CN  $\supset$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): C. R. Noe, M. Knollmüller, E. Wagner, H. Völlenkne, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3299.

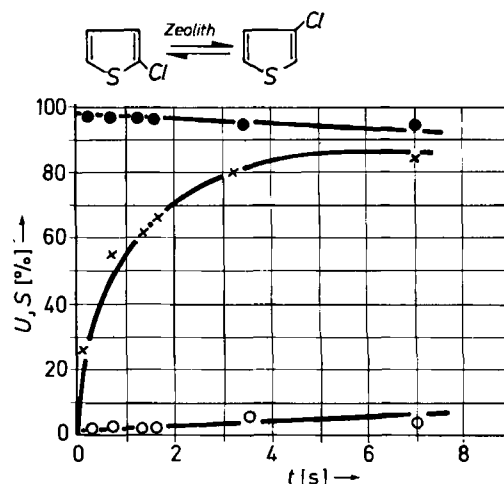
[20] K. J. Schönauer, P. Walter, C. R. Noe, *Monatsh. Chem.* **117** (1986) 127.

[21] E. Wagner, *Dissertation*, Technische Universität Wien, Österreich 1985.

[22] L.-F. Tietze, U. Niemeier, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2434.

[23] R. C. 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.



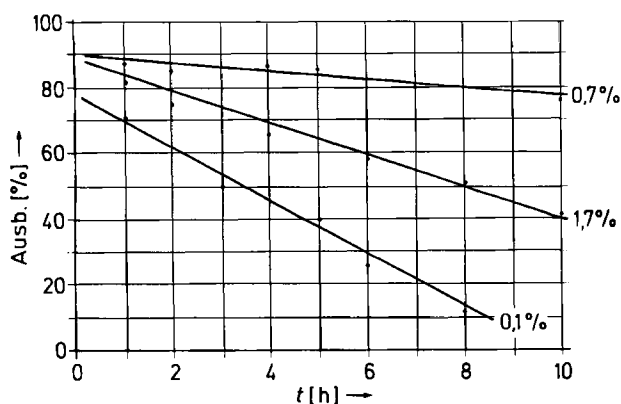


Abb. 2. Zusammenhang von Aluminiumgehalt und Katalysatordesaktivierung bei der Isomerisierung von 2- zu 3-Chlorthiophen. Katalysator: Zeolith H-ZSM 5. Die Zahlenangaben beziehen sich auf den Aluminiumgehalt (Gewichts-%).  $t$  = Betriebsstunden.

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

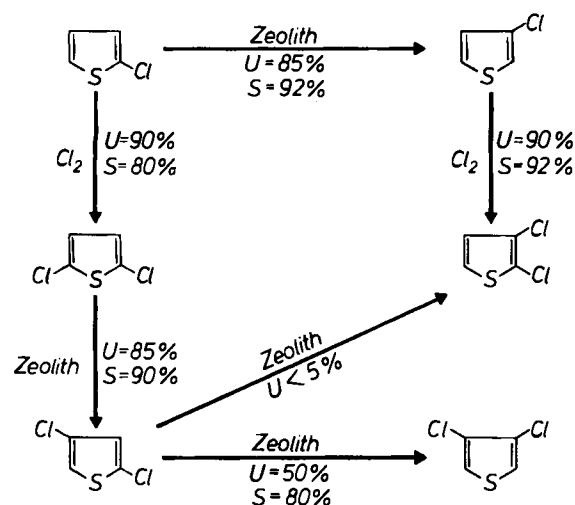


Abb. 3. Neue Synthesewege zu 3-Chlorthiophen und den Dichlorthiophenen. U, S = Umsatz bzw. Selektivität.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieses neuen Verfahrens besteht darin, daß gemischte Di- oder Trihalogen-thiophene selektiv isomerisiert werden können. So wandert das  $\alpha$ -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  $\beta$ -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 1), auf rund 20 Mol-% zu.

Tabelle 1. Verteilung der isomeren Bromchlorthiophene und Temperatureinfluß 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 2L-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.

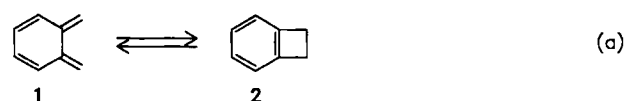
Eingegangen am 15. Dezember 1986,  
veränderte Fassung am 6. Februar 1987 [Z 2007]

- [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. Kuchnis, 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 Encyclopädie 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<sup>[1,2]</sup>. Die



Meßergebnisse<sup>[3]</sup> 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<sup>[2,3]</sup>) und  $K_{800^\circ\text{C}} \approx 4$  (abgeschätzt<sup>[4]</sup>)] 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<sup>[5]</sup>]. Letzteres Vorgehen<sup>[6,7]</sup> ermöglichte erstmals die Aufnahme des Photoelektronenspektrums von 1<sup>[6]</sup>.

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.