

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).

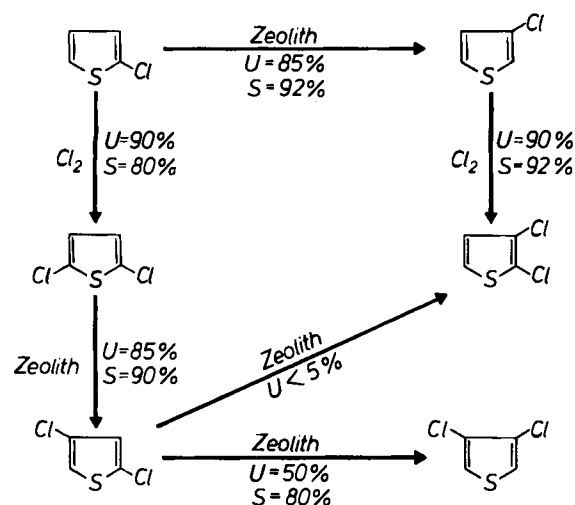


Abb. 3. Neue Synthesewege zu 3-Chlorthiophen und den Dichlorthiophenen. U, S = Umsatz bzw. Selektivität.

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 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.

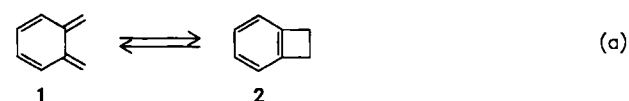
Eingegangen am 15. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 6. Februar 1987 [Z 2007]

- [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^[1,2]. Die

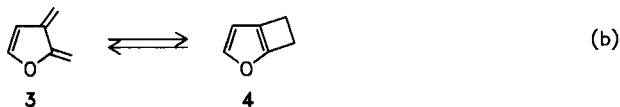


Meßergebnisse^[3] legen nahe, daß 1 neben 2 beobachtet werden kann, entweder thermisch bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht [Gleichgewichtskonstante $K_{581^\circ\text{C}} = 20.8$ (gemessen^[2,3]) und $K_{800^\circ\text{C}} \approx 4$ (abgeschätzt^[4])] oder viel effizienter bei tiefen Temperaturen 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.



tafuran 4 ist außer dem Nachweis von 3 durch Abfangreaktionen, Massen- und NMR-Spektren^[8,9] nichts bekannt; insbesondere ist 4 unbekannt geblieben.

Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ der Reaktion $1 \rightarrow 2$ liegt nach MNDO^[10]-Rechnungen mit $-82.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ um 24.2 kJ mol^{-1} unter dem experimentellen Wert^[3] (vor allem eine Folge der Überschätzung der Stabilität der geschlossenen Form 2 gegenüber der offenen Form 1 durch die MNDO-Methode). Für die Reaktion $3 \rightarrow 4$ ergibt die MNDO-Methode $\Delta_r H^\circ = 75.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und, korrigiert um die gleiche Abweichung wie für $1 \rightarrow 2$ ($-24.2 \text{ kJ mol}^{-1}$), ca. 99.5 kJ mol^{-1} . Nach diesen Ergebnissen ist die Reaktion $3 \rightarrow 4$ etwa doppelt so endotherm wie die Reaktion $1 \rightarrow 2$ exotherm ist. Die Standardreaktionsentropie $\Delta_r S^\circ$ der Reaktion $1 \rightarrow 2$ ist negativ^[3] („ring-schlußungünstig“). Mit demselben Wert für die ähnliche Reaktion $3 \rightarrow 4$ erhält man Schätzwerte für die Gleichgewichtskonstante dieser unbekannten Gasphasenreaktion von ca. 10^{-13} bei 200°C bis 10^{-7} bei 800°C . Daraus läßt sich folgern, daß die thermodynamisch „ungünstige“ Verbindung 4 schwerlich bei hohen Temperaturen im Gleichgewicht mit 3 beobachtet werden kann, wie dies für die thermodynamisch „ungünstige“ Verbindung 1 im Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ möglich ist.

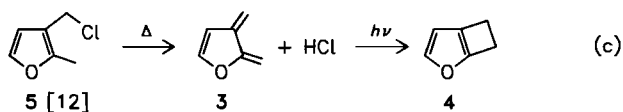
1 konnte thermisch erzeugt und als genügend langlebige Zwischenstufe der folgenden Gasphasenfolgereaktion

geeignete Ausgangsverbindung $\rightarrow 1 \rightarrow 2$

nach Ablauf der ersten Stufe im thermischen Strömungsreaktor bei tiefer Temperatur beobachtet werden. Ein analoges Vorgehen zur Erzeugung von 4 ist wenig erfolgversprechend, da die Reaktion $4 \rightarrow 3$ wahrscheinlich viel schneller sein wird als die Reaktion $1 \rightarrow 2$ (Aktionskonstante A vermutlich ähnlich groß wie für die Reaktion $2 \rightarrow 1$ ^[3], Aktivierungsenergie E_a vermutlich niedriger als für die Reaktion $1 \rightarrow 2$ ^[3]), das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion für (b) viel ungünstiger ist als für (a) [$k_{4 \rightarrow 3}/k_{3 \rightarrow 4} \approx 10^{13}$ für (b) bei 200°C , $k_{1 \rightarrow 2}/k_{2 \rightarrow 1} \approx 10^4$ für (a) bei vergleichbarer Temperatur] und da nicht zuletzt eine geeignete Ausgangsverbindung, d.h. eine, die zuerst zu 4 und dann erst zu 3 reagiert, gar nicht in Sicht ist.

Aus diesen Gründen kann Dihydrocyclobutafuran – anders als Dihydrocyclobutabenzol – sehr wahrscheinlich thermisch nicht erzeugt werden. Dies wird auch durch die bisherigen erfolglosen Versuchen^[9,11], 4 thermisch zu erhalten, belegt.

Wir haben deshalb einen photochemischen Weg eingeschlagen [Gl. (c)]. Die erste (thermische) Teilreaktion verläuft, anders als bei bekannten Methoden^[8,9a], ohne störende Nebenprodukte und im Druckbereich von ca. 10^{-2} mbar ^[13] quantitativ. Die nachfolgende Ringschlußreaktion $3 \rightarrow 4$ gelang photochemisch in kondensierter Phase (Argon-Matrix).



Zunächst wurde die Reaktion $5 \rightarrow 3$ in einem thermischen Strömungsreaktor^[13] durchgeführt, der möglichst

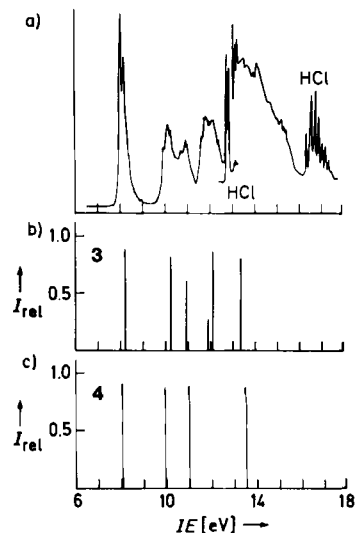


Abb. 1. a) Hel-Photoelektronenspektrum (Zählrate gegen Ionisierungsenergie IE [eV]) von 3; für die ersten drei Banden: Zuordnung, gemessene vertikale Ionisierungsenergie [eV]: $2A'(\pi)$, 8.00 (Schwingungsstruktur: $\Delta\tilde{\nu} = 1450 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$); $2A''(\pi)$, 10.09; $2A''(\pi)$, 10.93. b) LND0/S-PERTCI-Ionisierungsspektrum von 3 (relative Intensität I_{rel} gegen IE [eV]): für die ersten sechs Ionisierungen: Zuordnung, berechnete vertikale IE [eV] (I_{rel}): $2A'(\pi)$, 8.21 (0.89); $2A''(\pi)$, 10.23 (0.82); $2A''(\pi)$, 10.92 (0.61); $2A''(\pi)$, 11.89 (0.27); $2A'(\sigma)$, 12.04 (0.87); $2A'(\sigma)$, 13.35 (0.86). c) LND0/S-PERTCI-Ionisierungsspektrum von 4; für die ersten vier Ionisierungen: $2A(\pi)$, 8.07 (0.91); $2A(\pi)$, 9.96 (0.88); $2A(\sigma)$, 11.02 (0.89); $2A(\sigma)$, 13.54 (0.89).

nahe am Ionisierungsbereich eines UV-Photoelektronenspektrometers installiert war. Bereits bei 550°C kann als Ergebnis einer Produktoptimierung unter den durch das Photoelektronenspektrometer gegebenen Bedingungen neben HCl nur 3 photoelektronenspektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 1a). Die Struktur von 3 ist durch Vergleich mit dem Photoelektronenspektrum von 1^[6] und durch Vergleich der gemessenen mit den über MNDO^[10], PERTCI^[14], CNDO/S^[15], PERTCI, LND0/S^[16], PERTCI (Abb. 1b) sowie HAM/3^[17] berechneten Ionisierungsenergien abgesichert. Besonders charakteristisch ist das Bandensystem reduzierter Intensität im Bereich von 10–11.5 eV als Folge einer ungewöhnlich starken Kopplung zweier Koopmans-Konfigurationen über die HOMO-LUMO-Konfiguration (vgl. dazu ^[6]). Das PE-Spektrum (Abb. 1a) bleibt auch bei weit höheren Pyrolysetemperaturen unverändert. 3 erweist sich damit im Gegensatz zu 1 als eine in der Gasphase thermisch sehr stabile Verbindung ohne Tendenz zu einer thermisch induzierten Ringschlußreaktion [das Photoelektronenspektrum von 4 sollte sich aufgrund der Photoelektronenspektren^[18] von 2,3-Dimethylfuran und 4,5,6,7-Tetrahydrobenzofuran sowie der berechneten Ionisierungsenergien (Abb. 1c) erheblich vom Photoelektronenspektrum von 3 unterscheiden].

Die Reaktion $5 \rightarrow 3$ wurde dann bei gleicher (am Photoelektronenspektrometer optimierter) Temperatur, jedoch (bedingt durch die experimentelle Anordnung) bei einem um etwa eine Zehnerpotenz niedrigeren Druck in einem baugleichen Reaktor^[13] durchgeführt, der möglichst nahe am Matrixträger eines Tieftemperaturkryostaten installiert war. Das gasförmige Reaktionsgemisch wurde zusammen mit einem großen Überschuß an Argon auf einen NaCl-Träger bei 16 K kondensiert. Abbildung 2a zeigt das Tieftemperatur-IR-Spektrum des Reaktionsgemisches in der so hergestellten festen Lösung (Argon-Matrix), Abbildung 2c das UV/VIS-Absorptionsspektrum der gleichen Tieftemperatur-Matrix. Abbildung 2a läßt erkennen, daß unter den gewählten Reaktionsbedingungen 5 nicht vollständig zu 3 reagiert. Dies ist aber für die hier beschriebene Unter-

suchung belanglos. Das UV/VIS-Spektrum (Abb. 2c) mit einer gut aufgelösten Schwingungsstruktur der langwelligen Bande bei $\lambda = 318$ nm ist durch seine Ähnlichkeit mit dem UV/VIS-Absorptionsspektrum von **1**^[19] und durch die Übereinstimmung mit berechneten CNDO/S-SECI^[15], LND/S-PERTCI- und HAM/3-Anregungsenergien (Abb. 2c) und -Oszillatorenstärken eindeutig als das (bisher unbekannte) Spektrum von **3** ausgewiesen.

Wird die **3** enthaltende Argon-Matrix 13.5 h mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm bestrahlt^[13], verschwinden die Absorptionsbanden von **3** im IR-Spektrum völlig (Abb. 2b), und das bei $\lambda = 318$ nm im UV/VIS-Spektrum lokalisierte Bandensystem von **3** wird ebenfalls nicht mehr beobachtet (Abb. 2d). Die neuen Spektren weisen eindeutig **4** als Photoprodukt aus: Das IR-Spektrum (Abb. 2b) stimmt, sowohl was die Zahl der beobachteten IR-Banden als auch was deren Frequenzlage und Intensität angeht,

gut mit dem für **4** nach dem AM1-Verfahren^[20] berechneten theoretischen Spektrum überein. Die neue UV/VIS-Absorptionsbande bei $\lambda = 223$ nm (Abb. 2d) wird als HOMO-LUMO($\pi \rightarrow \pi^*$)-Anregung von **4** gut durch die Ergebnisse theoretischer Studien wiedergegeben. Das UV/VIS-Spektrum von **4** stimmt außerdem ausgezeichnet mit den Spektren anderer 2,3-alkylsubstituierter Furane überein, deren längstwelliger $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei $\lambda \approx 220$ nm^[21] beobachtet wird.

Die Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, wie eine thermodynamisch (wegen eingeschränkter Beweglichkeit, hoher Ringspannung und mangelnder Resonanzstabilisierung) ungünstige und damit thermisch unzugängliche Verbindung bequem aus ihrer thermodynamisch günstigeren isomeren Form photochemisch erzeugt werden kann.

Eingegangen am 22. Dezember 1986,
veränderte Fassung am 26. Januar 1987 [Z 2023/2024]

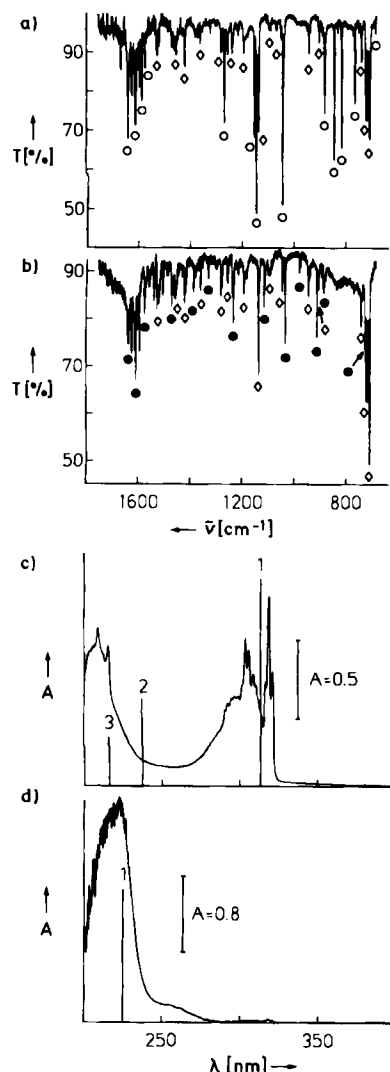


Abb. 2. a) Untergrundbereinigtes IR-Spektrum des Reaktionsgemisches in Argon-Matrix bei 16 K nach Pyrolyse von 2-Methyl-3-chlormethylfuran in einem thermischen Reaktor, T = Transmission; Banden von **5** und **3** sind durch \diamond bzw. \circ gekennzeichnet; die fünf intensivsten Absorptionen ($\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]) von **5**: 1421.6 (m), 1137.2 (s), 723.0 (vs), 717.4 (vs), 709.8 (vs); von **3**: 1639.6 (s), 1145.6 (vs), 1044.8 (vs), 845.6 (s), 816.8 (s). b) Untergrundbereinigtes IR-Spektrum der mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 300$ nm bestrahlten Matrix von a) mit den fünf intensivsten Banden von **4** (durch \bullet gekennzeichnet): 1608.8 (s), 1234.2 (s), 1115.4 (m), 1034.6 (s), 912.4 (s). c) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum des wie bei a) isolierten Reaktionsgemisches und HAM/3-Elektronenanregungsspektrum von **3**, A = Absorption; Anregungsenergie [nm] (Oszillatorenstärke): **1**: 313.2 (0.661); **2**: 237.4 (0.282); **3**: 216.0 (0.163). d) Untergrundbereinigtes UV/VIS-Absorptionsspektrum der Matrix von b) (d.h. nach Bestrahlung) und HAM/3-Elektronenanregungsspektrum von **4**: **1**: 225.3 (0.357).

- [1] W. R. Roth, M. Biermann, H. Dekker, R. Jochems, C. Mosselman, H. Hermann, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3892.
- [2] W. R. Roth, B. P. Scholz, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3741.
- [3] Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C})$ (**1**) = 254.4, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C})$ (**2**) = 199.6 kJ mol⁻¹; Standardreaktionsenthalpien $\Delta_r H_{298}^\circ(\text{C})$ (**1** → **2**) = -54.8, $\Delta_r H_{300}^\circ(\text{C})$ (**1** → **2**) = -58.6 kJ mol⁻¹; Standardreaktionsentropie $\Delta_r S_{300}^\circ(\text{C})$ (**1** → **2**) = -43.1 J K⁻¹ mol⁻¹; Gleichgewichtskonstante $K_{300}^\circ(\text{C})$ (**1** → **2**) = 45.5, $K_{381}^\circ(\text{C})$ (**1** → **2**) = 20.8; Aktivierungsenergie E_a (**1** → **2**) = 112.6, E_a (**1** → **2**) = 166.9 kJ mol⁻¹; Aktionskonstante A (**1** → **2**) = $2.1 \cdot 10^{12}$, A (**1** → **2**) = $2.8 \cdot 10^{14}$ s⁻¹.
- [4] Diese Abschätzung ist in Einklang mit folgendem Experiment: Nach der Thermolyse von **2** im thermischen Strömungsreaktor [Korundrohr 180 × 3 mm in Verbindung mit einem Tieftemperaturkryostaten, Druck < 10⁻³ mbar, Temperatur (nicht optimiert) 910°C] und Kondensation des Reaktionsgemisches mit Argon im Überschuß auf einen NaCl-Träger bei 16 K lassen sich im untergrundbereinigten Tieftemperatur-IR-Spektrum eindeutig die intensivsten Banden von **1** ($\tilde{\nu}$ = 869.2, Extinktion E = 0.05; 775.4 cm⁻¹, $E \approx 0.03$) neben den dominierenden Banden von **2** ($\tilde{\nu}$ = 780.2, E = 0.679; 715.4 cm⁻¹, E = 0.493) erkennen; N. Münzel, A. Schweig, unveröffentlicht.
- [5] R. Schulz, A. Schweig, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 28 (1982) 33.
- [6] J. Kreile, N. Münzel, R. Schulz, A. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* 108 (1984) 609.
- [7] Für eine weitere Tieftemperaturmethode (bei Verwenden eines Plasmaströmungsreaktors) zur Erzeugung von **1** vgl. [19].
- [8] J. Julien, J. M. Pechine, F. Perez, J. J. Piade, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3079.
- [9] a) W. S. Trahanovsky, T. J. Cassady, T. L. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6691; b) C. H. Chou, W. S. Trahanovsky, *ibid.* 108 (1986) 4138; c) *J. Org. Chem.* 51 (1986) 4208.
- [10] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899.
- [11] N. Münzel, A. Schweig, unveröffentlicht.
- [12] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, W. E. Mochel, C. W. Theobald, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428.
- [13] Thermischer Reaktor: Edelstahlrohr 200 × 4 mm; in Verbindung mit dem Photoelektronenspektrometer: Druck ca. 10⁻² mbar, optimale Temperatur 550°C; in Verbindung mit dem Tieftemperaturkryostaten: Druck < 10⁻³ mbar, Temperatur nicht optimiert. Strahlungsquelle für die Matrixbestrahlung: 450W-Quecksilberhochdrucklampe, Interferenzfilter, Halbwertsbreite 10 nm.
- [14] H. L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 48 (1978) 47.
- [15] K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 33 (1974) 19, zit. Lit.
- [16] G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 4925.
- [17] L. Åsbrink, C. Fridh, E. Lindholm, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 63, 69, 72.
- [18] N. Münzel, A. Schweig, unveröffentlicht; Daten zu den Hel-Photoelektronenspektren in der Reihenfolge: Zuordnung, LND/S-PERTCI-Ionisierungsenergien [eV] (berechnete relative Intensitäten), gemessene vertikale Ionisierungsenergien [eV] a) für 2,3-Dimethylfuran: ²A(π), 8.36 (0.92), 8.22; ²A(π), 9.87 (0.90), 9.70; ²A(σ), 12.43 (0.89), 12.05; b) für 4,5,6,7-Tetrahydrobenzofuran: ²A(π), 8.55 (0.93), 8.15; ²A(π), 10.16 (0.91), 9.65; ²A(σ), 11.84 (0.91), 11.09.
- [19] K. L. Tseng, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4840.
- [20] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [21] H. Monti, M. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1235; λ_{max} = 218.0 nm in *n*-Hexan für 2,3-Dimethylfuran; N. Münzel, A. Schweig, unveröffentlicht; λ_{max} = 220.9 nm in *n*-Hexan für 4,5,6,7-Tetrahydrobenzofuran.