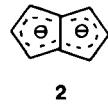
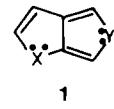


fen, um eine neue Art von dreifarbigem, elektrochromen optischen Bauteilen zu entwickeln.

Eingegangen am 17. November 1987 [Z 2503]

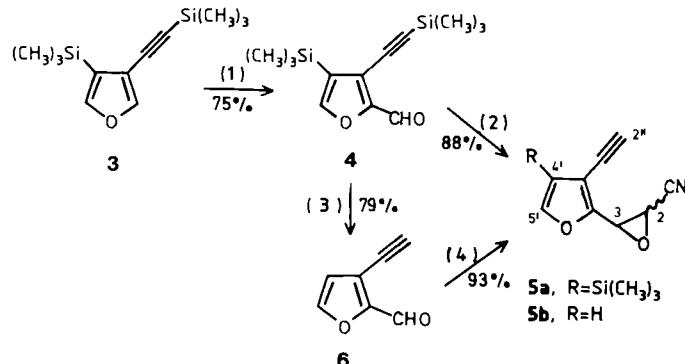
- [1] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 862.
- [2] I. S. Kirin, P. N. Moskalev, Yu. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **10** (1965) 1065; M. M. Nicholson, F. A. Pizzarello, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1490.
- [3] C. M. Elliott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 261; C. M. Elliott, J. G. Redepenning, *J. Electroanal. Chem.* **197** (1986) 219.
- [4] C. J. Schoot, J. J. Poneé, H. T. van Dam, R. A. van Doorn, P. T. Bolwijn, *Appl. Phys. Lett.* **23** (1973) 64; D. C. Bookbinder, M. S. Wrighton, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1080.
- [5] Das **2** entsprechende Cyclopropenon wurde nach der Methode von *Vest* et al. (R. West, D. C. Zecher, K. Koster, D. Eggerding, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 2295) synthetisiert. Durch Reaktion dieses Cyclopropanons mit Phosphor(V)-sulfid in Benzol unter Rückfluss erhielten wir schwachgelbe Kristalle von **2** in 80% Ausbeute (Fp = 221–222 °C). IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3620, 2950, 1595, 1340, 1255, 1240, 1120, 1025, 890 cm⁻¹; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.53 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 5.92 (s, 2 H, OH), 8.03 (s, 4 H, H_{ary}).
- [6] Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur ausschließlichen Bildung eines isomeren Thieno[3,4-*c*]thiophens bei der Reaktion von Bis(*tert*-butylthio)cyclopropenthion mit Tri-*n*-butyl- oder Triphenylphosphoran: S. Yoneda, K. Ozaki, T. Inoue, A. Sugimoto, K. Yanagi, M. Minobe, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5801.
- [7] A. Schönberg, M. Mamluk, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4993; S. Singh, M. M. Bhadbade, K. Venkatesan, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 3550.
- [8] Mit Triphenylphosphoran fand keine Reaktion statt. Mit Trimethylphosphit wurde nur nicht charakterisiertes, teerartiges Material erhalten. Die Reaktion von **2** mit Hexamethylphosphorsäuretriamid lieferte ein relativ instabiles, blaues Material, dessen Struktur wir zur Zeit versuchen aufzuklären.
- [9] Das Massenspektrum und die Elementaranalyse lieferten befriedigende Ergebnisse.
- [10] Zu den ¹³C-NMR-Daten von Thieno[3,2-*b*]thiophen und seinen Derivaten siehe S. Gronowitz, I. Johnson, A. Bugge, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **30** (1976) 417.
- [11] Bei **3** sollten die *ortho*-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum zu insgesamt sechs Signalen Anlaß geben.
- [12] Die Messung wurde bei 20 °C in Benzonitril durchgeführt: 0.1 M (nBu₄NClO₄) als Hilfsselektrolyt, Platin-Arbeits- und -Gegenelektrode, Standard-Ag/AgCl-Referenzelektrode (Scan-Geschwindigkeit: 100 mV/s).
- [13] Diese beiden Zweielektronen-Redoxpotentiale von **4** sind recht positiv, wenn man sie mit den Redoxpotentialen anderer organischer Verbindungen vergleicht: So ist das erste fast identisch mit dem der ersten Ein-elektronen-Reduktion (+0.47 V vs Ag/AgCl) von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon, einem häufig verwendeten Elektronenacceptor (M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540), und das zweite ist mit den ersten Ein-elektronen-Reduktionspotentialen des *p*-Benzochinodimethans mit acht Cyan subsituenten (+1.19 V vs SCE) (L. Bucsis, K. Friedrich, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2469), des [3]Radialens mit sechs Cyan subsituenten (+1.13 V vs SCE) (T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 610; T. Fukunaga, M. D. Gordon, P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 611) und von Tetracyan-*p*-benzoquinon (+1.00 V vs SCE) (K. Wallenfels, G. Bachmann, *Angew. Chem.* **73** (1961) 142) vergleichbar. Daher kann **4** (genauso wie **3**) als potentes Oxidationsmittel fungieren.
- [14] Die Zahl der in jedem Wellenpaar übertragenen Elektronen wurde aus der Änderung der Spaltenströme in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe bestimmt.

stabilisierung dieses 10 π -Elektronensystems etwas geringer als die seiner Analoga mit den Heteroatomen in 1,4- und 1,6-Stellung^[2a–c]; auf die daraus zu folgernde höhere Reaktivität gibt es bei Derivaten mit X, Y = S, S oder S, N auch experimentelle Hinweise^[2b–d].



Über die strukturell verwandten 3,4-benzoanellierte Pyrrole^[3], Thiophene^[4] und Furane^[5] ist inzwischen – auch im Hinblick auf präparative Anwendungen – viel bekannt, Untersuchungen mit Derivaten von **1** dagegen sind nur relativ wenige beschrieben^[6]. Nachdem die Reihe der bekannten Diheteropentalene kürzlich um Thieno[3,4-*b*]furan (**1**, X = O, Y = S)^[7] und ein Thieno[2,3-*c*]furan (**1**, X = S, Y = O)-Derivat^[8] erweitert wurde, berichten wir nun über die Synthese von zwei Furo[3,4-*b*]furan (**1**, X = Y = O)-Derivaten.

Für die Synthesen nutzten wir den Befund, daß die thermische Isomerisierung von (*Z*)-1,2-Epoxy-3-hexen-5-inen in zumeist hoher Ausbeute 2-Vinylfurane ergibt^[9]. Ausgangsverbindungen waren die beiden (Alkinylfuryl)oxiranen **5a** und **5b**, die aus **3**^[10] über das Zwischenprodukt **4** (und **6**) in einer Ausbeute von 66 bzw. 55% zugänglich sind.



Schema 1. Synthese von **5a** und **5b**. (1) a) *n*BuLi, THF; b) *N*-Formylmorpholin. (2) Chloracetonitrile, NaOH, Triethylbenzylammoniumchlorid, Acetonitrile. (3) a) Ethylenglycol, *p*-TosOH, Benzol; b) NaOH, Triethylbenzylammoniumchlorid, Acetonitrile; c) Bu₄N⁺, THF; d) Aceton/H₂O, *p*-TosOH. (4) Chloracetonitrile, KOtBu, *t*BuOH/Ether.

Erhitzt man **5a** oder **5b** unter den Bedingungen der Kurzzeit- oder Flashvakuumthermolyse (KZT: 350 °C, ca. 10 s; FVT: 450 °C, ca. 10⁻⁶ Torr), so besteht das Rohgemisch zu 60–70% aus den beiden *E/Z*-isomeren Furofuryl-acrylnitrilen **7** und **8** als einzigen monomeren Reaktionsprodukten [Ausbeute nach chromatographischer Trennung: 26% **7a**, 23% **8a** bzw. 31% **7b**, 21% **8b** (Durchschnittswerte)]. Die als gelbe Kristalle isolierten und so bei Raumtemperatur stabilen *E*-Isomere **7a** und **7b** weisen intensive, relativ langwellige UV-Absorptionsmaxima bei 347 ($\epsilon = 30\ 100$) bzw. 345 nm (27800) auf (für andere Daten siehe Tabelle 1)^[11].

Der Weg zu **7** und **8** führt vermutlich über das Carbonylylid **9** und dessen 1,7-dipolare Cyclisierung zum Cycloallen-Derivat **10**, das über Diradikal- und/oder Carbenzwischenstufen^[9] in die Furo[3,4-*b*]furane übergeht.

Ein einfacher Zugang zu Furo[3,4-*b*]furancen, Verbindungen mit einem neuen Diheteropentalen-System**

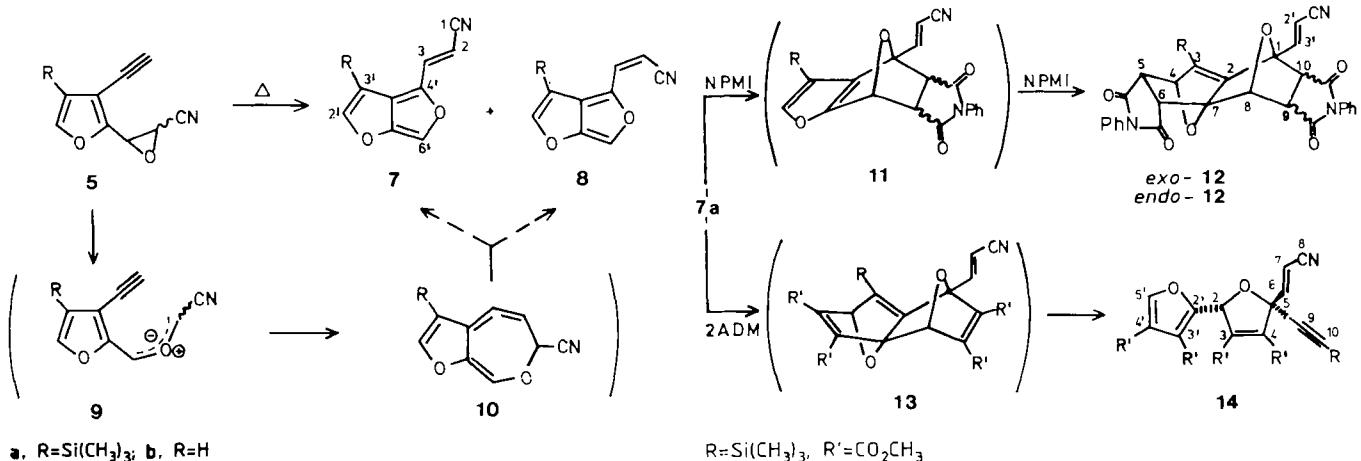
Von Wolfgang Eberbach*, Hans Fritz und Norbert Laber
Professor Edward Taylor zum 65. Geburtstag gewidmet

Diheteropentalene **1** sind isoelektronisch mit dem Pentalen-Dianion **2**^[1]. Rechnungen zufolge ist die Resonanz-

[*] Prof. Dr. W. Eberbach, Dipl.-Chem. N. Laber
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Prof. Dr. H. Fritz
Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



a, R=Si(CH₃)₃; b, R=H

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen 5, 7, 8, 12 und 14 [a]; zur Numerierung der Atome siehe die Strukturformeln.

5a: (3:2-Gemisch der *E/Z*-Isomere): IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ =3310, 2250, 2220, 2115, 1510 cm⁻¹; ¹H-NMR (*E/Z*-Gemisch): δ =7.17/7.28 (s; 5'-H), 4.49/4.41 (d; 3-H), 4.10/3.89 (d; 2-H), 3.36/3.34 (s; 2''-H), 0.28/0.30 (s; SiMe₃), *J*(2,3)=2.1/3.8 Hz

5b: IR (KBr, Z-Isomer): $\bar{\nu}$ =3280, 3150, 2250, 2120, 1510 cm⁻¹; ¹H-NMR (*E/Z*-Gemisch): δ =7.35/7.46 (d; 5'-H), 6.49/6.52 (d; 4'-H), 4.51/4.42 (d; 3-H), 4.11/3.90 (d; 2-H), 3.31/3.29 (s; 2''-H), *J*(2,3)=1.9/3.8, *J*(4',5')=1.8/1.8 Hz

7a: *Fp*=107°C (Ether/Petrolether); IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ =2215, 1700, 1635, 1590 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.38 (d; 6'-H), 7.24 (s; 2'-H), 7.05 (d; 3-H), 5.66 (dd; 2-H), 0.29 (s; SiMe₃), *J*(2,3)=16.5, *J*(2,6)=0.7 Hz; ¹³C-NMR: δ =158.6 (C-2'), 152.7 (C-6'a), 135.7 (C-4'), 134.2 (C-3), 131.0 (C-3'a), 120.7 (C-6'), 118.8 (C-1), 110.7 (C-3'), 90.5 (C-2), -1.3 (SiMe₃); UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ =347 (30100), 267 nm (3900)

7b: *Fp*=144°C (Ether/Petrolether); IR (KBr): $\bar{\nu}$ =3160, 3140, 3120, 2210, 1750, 1650, 1600, 1550 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.48 (d; 2'-H), 7.45 (s; 6'-H), 7.17 (d; 3-H), 6.50 (dd; 3'-H), 5.63 (dd; 2-H), *J*(2,3)=16.5, *J*(2',3')=2.5, *J*(2,3')=0.6 Hz; UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ =345 (27800), 263 nm (3900)

8a: IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ =2215, 1695, 1670, 1635, 1585 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.58 (d; 6'-H), 7.29 (s; 2'-H), 6.80 (d; 3-H), 5.15 (dd; 2-H), 0.34 (s; SiMe₃), *J*(2,3)=11.2, *J*(2,6)≈0.3 Hz

8b: ¹H-NMR: δ =7.45 (d; 2'-H), 7.52 (s; 6'-H), ca. 7.0 (3-H und 3'-H), 5.24 (dd; 2-H), *J*(2,3)=13, *J*(2',3')=3, *J*(2,3')=1 Hz

exo-12: *Fp*=300°C (Zers., Ether/Aceton); IR (KBr): $\bar{\nu}$ =2220, 1770, 1725, 1600 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.5-7.2 (m; Ph-H), 7.25 (d; 3'-H), 5.84 (d; 2'-H), 5.66 (s; 8-H), 5.61 (s; 4-H), 3.78 (d; 9-H), 3.30 (d; 10-H), 3.26 (d; 6-H), 3.14 (d; 5-H), 0.30 (s, SiMe₃), *J*(2',3')=16.5, *J*(9,10)=7, *J*(5,6)=6.5 Hz

endo-12: *Fp*=300°C (Zers., Ether/Aceton); IR (KBr): $\bar{\nu}$ =2230, 1780, 1720, 1600 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.5-7.2 (m; Ph-H), 7.13 (d; 3'-H), 6.04 (d; 2'-H), 5.66 (d; 8-H), 5.57 (s; 4-H), 4.00 (dd; 9-H), 3.74 (d; 10-H), 3.32 (d; 6-H), 3.06 (d; 5-H), 0.01 (s, SiMe₃), *J*(2',3')=16.5, *J*(9,10)=10, *J*(5,6)=6.5, *J*(8,9)=6.5 Hz

14: *Fp*=86°C (Ether/Hexan); IR (CCl₄): $\bar{\nu}$ =2230, 1740, 1670, 1600 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ =7.84 (s; 5'-H), 6.77 (d; 6-H), 6.45 (s; 2-H), 5.91 (d; 7-H), 3.80 und 3.81 (OCH₃), 0.12 (SiMe₃), *J*(6,7)=16 Hz; ¹³C-NMR: δ =161.5 und 161.9 (3'-CO/4'-CO), 160.7 (3-CO), 160.6 (4-CO), 153.6 (C-2'), 149.0 (C-6), 147.5 (C-5'), 138.7 (C-4), 134.8 (C-3), 118.9 (C-4'), 116.7 (C-3'), 115.8 (C-8), 102.0 (C-7), 97.1 (C-10), 96.8 (C-9), 84.2 (C-5), 78.5 (C-2), 52.73, 52.68, 52.1 und 51.8 (OCH₃), -0.8 (SiMe₃)

[a] ¹H-NMR-Spektren: 250 und 400 MHz, CDCl₃; ¹³C-NMR-Spektren: 100 MHz, CDCl₃.

Erwartungsgemäß haben 7 und 8 als isoanellierte Furane eine hohe Diels-Alder-Reaktivität: 7a reagiert mit *N*-Phenylmaleinimid (NPMI) oder Acetylendicarbonsäuredimethylester (ADM) bereits bei 20°C. In beiden Fällen entstehen über die 1:1-Addukte (11 im Fall von NPMI) – auch bei einem Unterschub an Dienophil – nur die 1:2-Additionsverbindungen 12 bzw. 13; die beiden Stereoisomere *exo*-12 und *endo*-12 werden im Verhältnis 7:3 gebildet^[12] (Ausbeute 77%; die Konfiguration von 12 wurde durch detaillierte NMR-Experimente gesichert). Das ADM-Additionsprodukt 13 zerfällt unter den Bildungsbe-

dingungen rasch in einer Diels-Alder-Reversion zum Furanidihydrofuran-Derivat 14 (Ausbeute 70%)^[14].

Dieser Weg zu Furo[3,4-*b*]furanan sollte auch auf die Herstellung anderer isoanellierter Heteroarene übertragbar sein.

Eingegangen am 7. Dezember 1987 [Z 2529]

- [1] Übersicht: P. J. Garratt, M. V. Sargent in J. P. Snider (Hrsg.), *Org. Chem. (NY)*, Vol. 16-II (1971) 252.
- [2] a) I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1692; b) M. Milun, N. Trinajstić, *Croat. Chim. Acta* 49 (1977) 107; c) B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1979; d) J. Elguero, R. M. Claramunt, A. J. H. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem.* 22 (1978) 183.
- [3] Übersicht: R. Bonnett, S. A. North, *Adv. Heterocycl. Chem.* 29 (1981) 342.
- [4] Übersicht: B. Iddon, *Adv. Heterocycl. Chem.* 14 (1972) 331.
- [5] W. Friedrichsen, *Adv. Heterocycl. Chem.* 26 (1980) 135; U. E. Wirsum, *Aldrichimica Acta* 14 (1981) 53; J. G. Smith, P. W. Dibble, R. E. Sandborn, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3762; W. C. Christopf, L. L. Miller, *ibid.* 51 (1986) 4169; R. Rodrigo, S. M. Knabe, *ibid.* 51 (1986) 3973; Y. Yamaguchi, H. Yamada, K. Hayakawa, K. Kanematsu, *ibid.* 52 (1987) 2040; D. Tobia, B. Rickborn, *ibid.* 52 (1987) 2611.
- [6] Übersicht: M. P. Cava, M. V. Lakshminathan in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1984, S. 1037.
- [7] J. Moursounidis, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3045.
- [8] W. Friedrichsen, A. Schöning, *Heterocycles* 24 (1986) 307.
- [9] W. Eberhard, J. Roser, *Heterocycles* 23 (1985) 2797; *Tetrahedron* 42 (1986) 2221; *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2685.
- [10] D. Liotta, M. Saindane, W. Ott, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2473.
- [11] Alle neuen Produkte ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [12] Aus stereochemischer Sicht ist bemerkenswert, daß nicht nur die Addition an das Primäraddukt 11 *exo*-selektiv ist (und sich damit von Ergebnissen mit dem entsprechenden Isodicyclopentadien unterscheidet [13]), sondern daß bereits die Addition an 7a überwiegend zum *exo*-Produkt führt; für beide Fälle dürfte auszuschließen sein, daß die Reaktion thermodynamisch kontrolliert ist.
- [13] P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4087.
- [14] Im Falle der Umsetzung von ADM mit 7b ist das entsprechende Diaddukt 13 (R=H) stabil und kann neben 14 (R=H) (4:1-Gemisch) NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Allerdings ist hier die Gesamtreaktion weniger einheitlich.

NOESY-TOCSY, eine vorteilhafte 2D-NMR-Technik zur Analyse von Peptidsequenzen**

Von Horst Kessler*, Gerd Gemmecker und Stefan Steuernagel

Durch die Einführung der zweidimensionalen NMR-Techniken haben sich die aus überlagerten Linien resultie-

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. G. Gemmecker, Dipl.-Chem. S. Steuernagel
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.