

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

Eingegangen am 17. November 1987 [Z 2503]

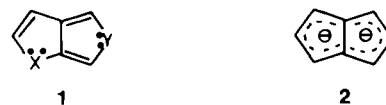
- [1] J. R. Platt, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 862.
- [2] I. S. Kirin, P. N. Moskalev, Yu. A. Makashev, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* 10 (1965) 1065; M. M. Nicholson, F. A. Pizzarello, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 1490.
- [3] C. M. Elliott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 261; C. M. Elliott, J. G. Redepenning, *J. Electroanal. Chem.* 197 (1986) 219.
- [4] C. J. Schoot, J. J. Ponjeet, 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 Cyclopropenons mit Phosphor(V)-sulfid in Benzol unter Rückfluß erhielten wir schwachgelbe Kristalle von 2 in 80% Ausbeute (Fp = 221–222°C). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3620, 2950, 1595, 1340, 1255, 1240, 1120, 1025, 890  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.53 (s, 36 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.92 (s, 2 H, OH), 8.03 (s, 4 H,  $\text{H}_{2,3,4,5}$ ).
- [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 Triphenylphosphan: 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. Bhadbhade, K. Venkatesan, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3550.
- [8] Mit Triphenylphosphan fand keine Reaktion statt. Mit Trimethylphosphit wurde nur nicht charakterisiertes, tertiäres Material erhalten. Die Reaktion von 2 mit Hexamethylphosphorsäuretriämid 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  $^{13}\text{C-NMR}$ -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  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu insgesamt sechs Signalen Anlaß geben.
- [12] Die Messung wurde bei 20°C in Benzonitril durchgeführt: 0.1 M (*n*Bu) $_4\text{NClO}_4$  als Hilfselektrolyt, 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 Einelektronen-Reduktion (+0.47 V vs Ag/AgCl) von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon, einem häufig verwendeten Elektronenakzeptor (M. E. Peover, *J. Chem. Soc.* 1962, 4540), und das zweite ist mit den ersten Einelektronen-Reduktionspotentialen des *p*-Benzochinodimethans mit acht Cyansubstituenten (+1.19 V vs SCE) (L. Bucsis, K. Friedrich, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2469), des [3]Radialens mit sechs Cyansubstituenten (+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*-benzochinon (+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 Spitzenströme in Abhängigkeit von der Konzentration der Probe bestimmt.

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

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

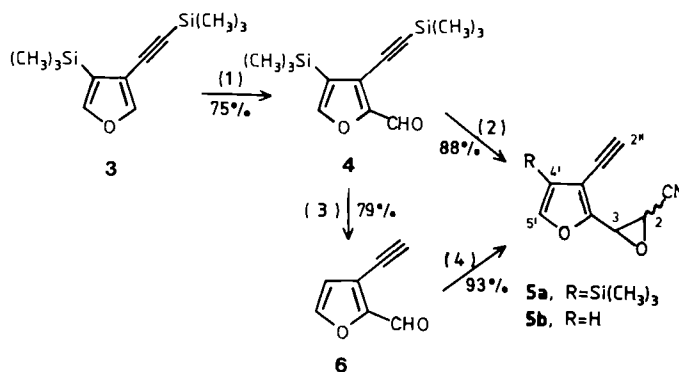
Diheteropentalene 1 sind isoelektronisch mit dem Pentalen-Dianion 2<sup>[1]</sup>. Rechnungen zufolge ist die Resonanz-

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



Über die strukturell verwandten 3,4-benzoanellierten Pyrrole<sup>[3]</sup>, Thiophene<sup>[4]</sup> und Furane<sup>[5]</sup> ist inzwischen – auch im Hinblick auf präparative Anwendungen – viel bekannt, Untersuchungen mit Derivaten von 1 dagegen sind nur relativ wenige beschrieben<sup>[6]</sup>. Nachdem die Reihe der bekannten Diheteropentalene kürzlich um Thieno[3,4-*b*]furan (1, X = O, Y = S)<sup>[7]</sup> und ein Thieno[2,3-*c*]furan (1, X = S, Y = O)-Derivat<sup>[8]</sup> 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<sup>[9]</sup>. Ausgangsverbindungen waren die beiden (Alkynylfuryl)oxirane 5a und 5b, die aus 3<sup>[10]</sup> 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) Chloroacetonitril, NaOH, Triethylbenzylammoniumchlorid, Acetonitril. (3) a) Ethylenglycol, *p*-TosOH, Benzol; b) NaOH, Triethylbenzylammoniumchlorid, Acetonitril; c)  $\text{Bu}_4\text{NF}$ , THF; d) Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$ , *p*-TosOH. (4) Chloroacetonitril, 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<sup>-6</sup> Torr), so besteht das Rohgemisch zu 60–70% aus den beiden *E/Z*-isomeren Furofurylacrylnitrilen 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 (27 800) auf (für andere Daten siehe Tabelle 1)<sup>[11]</sup>.

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<sup>[9]</sup> in die Furo[3,4-*b*]furane übergeht.

\* 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.

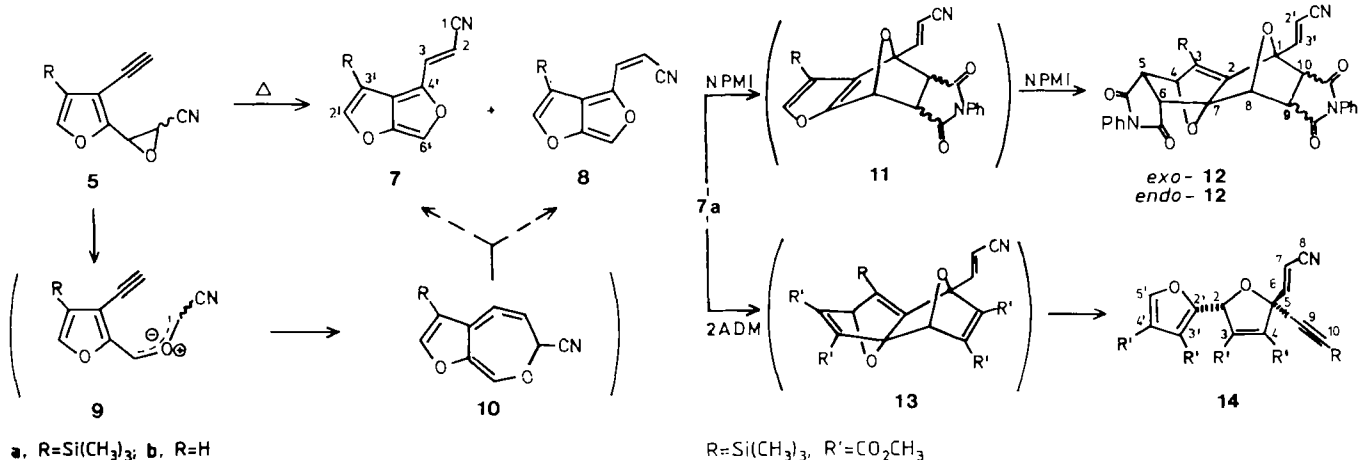


Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen 5, 7, 8, 12 und 14 [a]; zur Numerierung der Atome siehe die Strukturformeln.

<p><b>5a:</b> (3:2-Gemisch der <i>E/Z</i>-Isomere): IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math>=3310, 2250, 2220, 2115, 1510 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (<i>E/Z</i>-Gemisch): <math>\delta</math>=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; SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(2,3)=2.1/3.8 Hz</p> <p><b>5b:</b> IR (KBr, <i>Z</i>-Isomer): <math>\tilde{\nu}</math>=3280, 3150, 2250, 2120, 1510 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (<i>E/Z</i>-Gemisch): <math>\delta</math>=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), <i>J</i>(2,3)=1.9/3.8, <i>J</i>(4',5')=1.8/1.8 Hz</p> <p><b>7a:</b> Fp=107°C (Ether/Petrolether); IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math>=2215, 1700, 1635, 1590 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=7.38 (d; 6'-H), 7.24 (s; 2'-H), 7.05 (d; 3-H), 5.66 (dd; 2-H), 0.29 (s; SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(2,3)=16.5, <i>J</i>(2,6')=0.7 Hz; <sup>13</sup>C-NMR: <math>\delta</math>=158.6 (C-2'), 152.7 (C-6'), 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 (SiMe<sub>3</sub>); UV (CH<sub>3</sub>CN): <math>\lambda_{\max}(\epsilon)</math>=347 (30100), 267 nm (3900)</p> <p><b>7b:</b> Fp=144°C (Ether/Petrolether); IR (KBr): <math>\tilde{\nu}</math>=3160, 3140, 3120, 2210, 1750, 1650, 1600, 1550 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=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), <i>J</i>(2,3)=16.5, <i>J</i>(2',3')=2.5, <i>J</i>(2,3')=0.6 Hz; UV (CH<sub>3</sub>CN): <math>\lambda_{\max}(\epsilon)</math>=345 (27800), 263 nm (3900)</p> <p><b>8a:</b> IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math>=2215, 1695, 1670, 1635, 1585 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=7.58 (d; 6'-H), 7.29 (s; 2'-H), 6.80 (d; 3-H), 5.15 (dd; 2-H), 0.34 (s; SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(2,3)=11.2, <i>J</i>(2,6')≈0.3 Hz</p> <p><b>8b:</b> <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=7.45 (d; 2'-H), 7.52 (s; 6'-H), ca. 7.0 (3-H und 3'-H), 5.24 (dd; 2-H), <i>J</i>(2,3)=13, <i>J</i>(2',3')=3, <i>J</i>(2,3')=1 Hz</p> <p><b>exo-12:</b> Fp=300°C (Zers., Ether/Aceton); IR (KBr): <math>\tilde{\nu}</math>=2220, 1770, 1725, 1600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=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, SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(2',3')=16.5, <i>J</i>(9,10)=7, <i>J</i>(5,6)=6.5 Hz</p> <p><b>endo-12:</b> Fp=300°C (Zers., Ether/Aceton); IR (KBr): <math>\tilde{\nu}</math>=2230, 1780, 1720, 1600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=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, SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(2',3')=16.5, <i>J</i>(9,10)=10, <i>J</i>(5,6)=6.5, <i>J</i>(8,9)=6.5 Hz</p> <p><b>14:</b> Fp=86°C (Ether/Hexan); IR (CCl<sub>4</sub>): <math>\tilde{\nu}</math>=2230, 1740, 1670, 1600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR: <math>\delta</math>=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 (OCH<sub>3</sub>), 0.12 (SiMe<sub>3</sub>), <i>J</i>(6,7)=16 Hz; <sup>13</sup>C-NMR: <math>\delta</math>=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 (OCH<sub>3</sub>), -0.8 (SiMe<sub>3</sub>)</p>
---

[a] <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 250 und 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>; <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

Erwartungsgemäß haben 7 und 8 als isoanellierte Furan 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<sup>[12]</sup> (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 Furoldihydrofuran-Derivat 14 (Ausbeute 70%)<sup>[14]</sup>.

Dieser Weg zu Furo[3,4-*b*]furanen 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, *Alldrichimica Acta* 14 (1981) 53; J. G. Smith, P. W. Dibble, R. E. Sandborn, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3762; W. C. Christopfel, 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. Lakshmikantham in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon, Oxford 1984, S. 1037.
- [7] J. Mourounidis, D. Wege, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3045.
- [8] W. Friedrichsen, A. Schöning, *Heterocycles* 24 (1986) 307.
- [9] W. Eberbach, 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 ausschlaggebend 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 Niederrurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

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