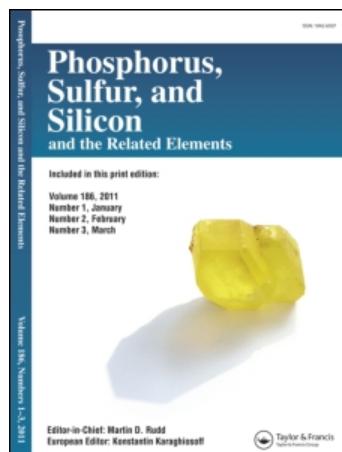


This article was downloaded by:
On: 30 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VII.¹ CYCLOPENTA[b]-UND CYCLOPENTA[c]-THIOPHENE AUS DERIVATEN DER 2,4':2',2"-TERTHIOPHEN-3',5'-DICARBONSÄURE

Friedrich Boberg^a; Udo Puttins^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

To cite this Article Boberg, Friedrich and Puttins, Udo(1984) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VII.¹ CYCLOPENTA[b]-UND CYCLOPENTA[c]-THIOPHENE AUS DERIVATEN DER 2,4':2',2"-TERTHIOPHEN-3',5'-DICARBONSÄURE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 20: 1, 121 — 130

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648408077618

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648408077618>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS VII.¹ CYCLOPENTA[b]- UND CYCLOPENTA[c]- THIOPHENE AUS DERIVATEN DER 2,4':2',2"-TERTHIOPHEN-3',5'-DICARBONSÄURE

FRIEDRICH BOBERG* und UDO PUTTINS

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,
Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134
Erdöltechnik-Erdölchemie*

(Received October 18, 1983)

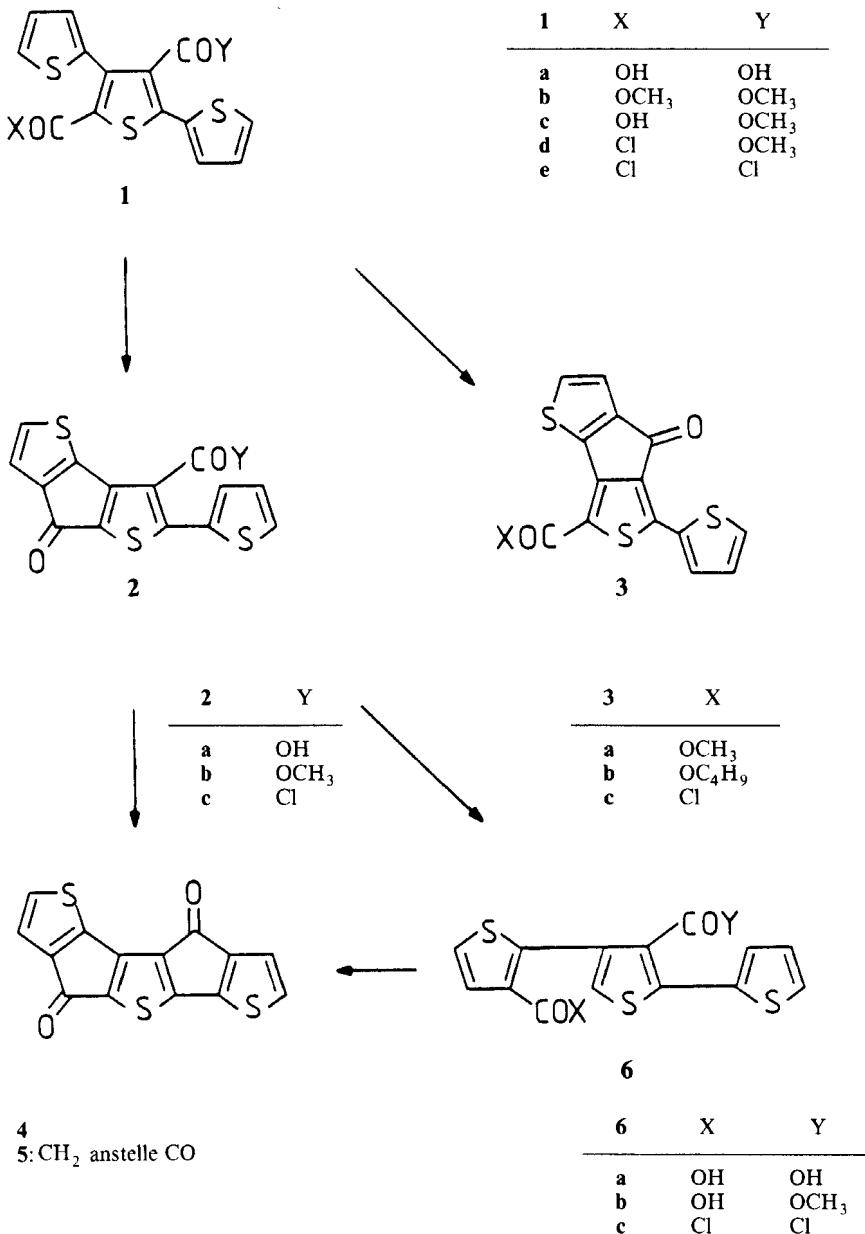
Depending on the functional groups derivatives of the 2,4':2',2"-terthiophene-3',5'-dicarboxylic acid (**1**) react to cyclopenta[b]- or cyclopenta[c]thiophenes: With identical functional groups in 3' - and 5'-position the cyclopenta[b,c]dithiophene system **3** is formed, however with a more reactive group in the 5'-position the cyclopenta[b,b']dithiophene system **2** is formed. In alkaline medium the cyclopentadienone ring of the cyclopenta[b,b']dithiophene **2b** is cleaved leading to 3'-methoxycarbonyl-2,4':2',2"-terthiophene-3-carboxylic acid (**6b**). Ring closure with 7-oxo-2-(2-thienyl)-cyclopenta[b,b']dithiophene-3-carboxylchloride (**2c**) or double ring closure with 2,4':2',2"-terthiophene-3,3'-dicarboxyldichloride (**6c**) gives 4,9-bis(thieno[2',3':5,4]cyclopenta)[1,2-b:1,2-d]thiophendione (**4**). The structures of the systems **1-4** and **6** are proved by chemical and spectroscopic facts.

Derivate der 2,4':2',2"-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäure (**1**) reagieren in Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen zu Cyclopenta[b]- oder Cyclopenta[c]thiophenen: Mit gleichen funktionellen Gruppen in 3'- und 5'-Stellung wird das Cyclopenta[b,c]dithiophen-System **3**, mit einer reaktiveren Gruppe in α -Stellung das Cyclopenta[b,b']dithiophen-System **2** erhalten. Im alkalischen Medium wird der Cyclopentadienon-Ring des Cyclopenta[b,b']dithiophenons **2b** geöffnet und der 2,4':2',2"-Terthiophendicarbonsäure-mono-methylester **6b** erhalten. Ringschluß beim 7-Oxo-2-(2-thienyl)cyclopenta[b,b']dithiophen-3-carbonsäure-chlorid (**2c**) oder doppelter Ringschluß beim 2,4':2',2"-Terthiophen-3,3'-dicarbonsäure-dichlorid (**6c**) führen zum 4,9-Bis(thieno[2',3':5,4]cyclopenta)[1,2-b:1,2-d]thiophendion (**4**).

Die Strukturen der Systeme **1-4** und **6** werden mit chemischen und spektroskopischen Befunden bewiesen.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Synthesen anellierter Thiophene,^{2,3} die im Zusammenhang mit den Schwefelverbindungen in höheren Erdölfaktionen interessieren, haben wir Ringschlüsse mit der 2,4':2',2"-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäure (**1a**) bzw. mit Derivaten der Carbonsäure **1a** untersucht. Ausgangsmaterial ist der Terthiophendicarbonsäuredimethylester **1b**, über dessen Darstellung wir berichtet haben.⁴ Wie bei dem vergleichbaren 3,5-Diphenyl-2,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester,² reagiert bei der alkalischen Verseifung von **1b** bevorzugt die Methoxy-carbonylgruppe in α -Stellung am Thiophenring. Mit verdünntem wäßrig-methanolischen Kaliumhydroxid wird aus dem Dicarbonsäureester **1b** der Halbester **1c** in 82% Ausbeute erhalten. Mit stärkerem Alkali fällt die Dicarbonsäure **1a** an. Der Halbester **1c** und die Dicarbonsäure **1a** werden in üblicher Weise in die Säurechloride **1d** und **1e** überführt.

*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

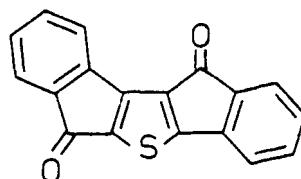


Parallelen zur 3,5-Diphenyl-2,4-thiophendicarbonsäure und ihren Derivaten² werden auch bei Ringschlüssen mit der 3,5-Di(2-thienyl)thiophen-2,4-dicarbonsäure (**1a**) und ihren Derivaten gefunden. Mit gleichen funktionellen Gruppen ist der Ringschluß mit der β -ständigen funktionellen Gruppe zum Cyclopenta[c]thiophen-System gegenüber dem Ringschluß mit der α -ständigen Gruppe zum Cyclopenta[b]thiophen-System bevorzugt: Aus dem Dicarbonsäurediester **1b** entsteht mit Polyphosphorsäure der Cyclopenta[c]thiophencarbonsäure-ester **3a**; das

Dicarbonsäuredichlorid **1e** liefert mit Aluminiumchlorid das Cyclopenta-[c]thiophencarbonsäure-chlorid **3c**. Das Cyclopenta[b]thiophen-System **2** wird mit Aluminiumchlorid aus dem Terthiophendicarbonsäurechlorid **1d** dargestellt, bei dem in α -Stellung die reaktivere Chlorformylgruppe und in β -Stellung die weniger reaktive Methoxycarbonylgruppe stehen.

Der Cyclopenta[b]thiophencarbonsäure-ester **2b** reagiert mit verdünntem Alkali unter Verseifung der Estergruppe, mit stärkerem Alkali unter Ringspaltung.⁵ In Abhängigkeit von den Bedingungen werden die Cyclopenta[b]thiophencarbonsäure **2a**, die Terthiophendicarbonsäure **6a** oder der Terthiophendicarbonsäurehalbester **6b⁵** erhalten. Die Carbonsäure **2a** und die Dicarbonsäure **6a** sind Ausgangsmaterialien für das Bis(thienocyclopenta)[b,d]thiophendion **4**: Das Carbonsäurechlorid **2c** schließt den Ring mit Aluminiumchlorid; beim Dicarbonsäuredichlorid **6c** tritt mit dem gleichen Katalysator der doppelte Ringschluß ein.

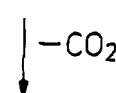
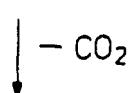
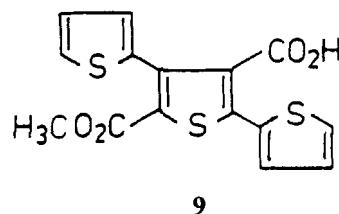
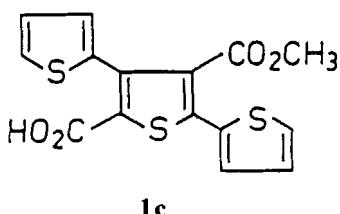
Die Reduktion des Diketons **4** zur Dimethylenverbindung **5** ist noch nicht gelungen. Mit NaBH₄ wird eine Carbonylgruppe zur Hydroxygruppe reduziert. Das vergleichbare Diindeneno[1,2-b:1',2'-d]thiophen-6,11-dion (**7**) lässt sich mit LiAlH₄/AlCl₃ zum 6,11-Dihydrodiindeneno[1,2-b:1',2'-d]thiophen (**8**) reduzieren;² bei gleichen Bedingungen liefert **4** instabile Gemische.

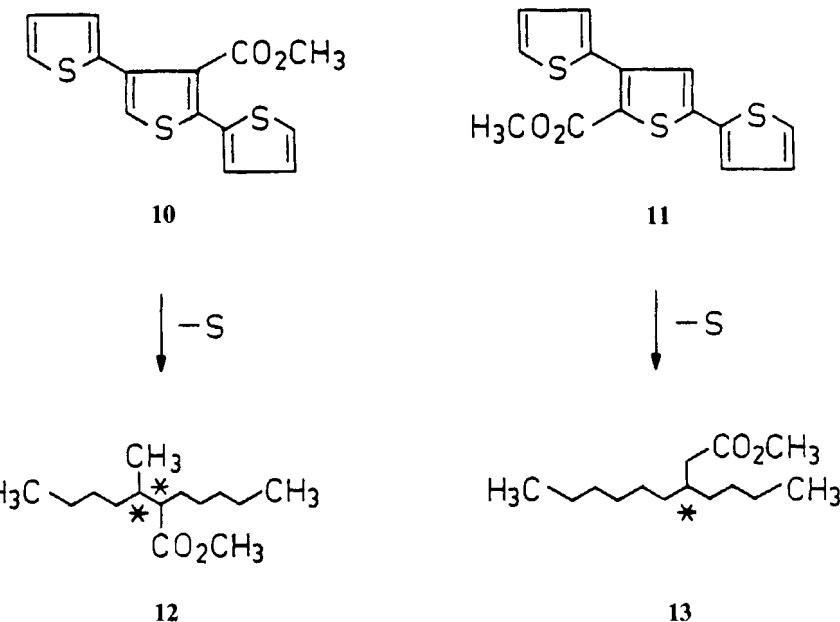


7
8: CH₂ anstelle CO

Strukturbeweise für die 2,4':2',2''-Terthiophendicarbonsäure-Derivate **1c** und **1d**

Die Decarboxylierung des Thiophendicarbonsäure-monomethylesters **1c** liefert den Thiophencarbonsäureester **10**, der mit Raney-Nickel zum 2-(1-Methylpentyl)-heptansäure-methylester (**12**) entschwefelt wird.





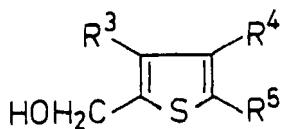
Die entsprechende Reaktionsfolge mit dem alternativ zur Diskussion stehenden Thiophendicarbonsäure-monomethylester **9** führt über den Thiophencarbonsäure-methylester **11** zum 3-Butylnonansäure-methylester (**13**). Für **12** und gegen **13** sprechen folgende Befunde (a)–(c):

(a) Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Decarboxylierungsproduktes **10** hat ein Singulett bei $\delta = 7.23$ ppm, das beim Vorprodukt **1c** fehlt. Dieser Wert liegt nahe dem δ -Wert 7.19 ppm für die α -Protonen des Thiophens, dessen β -Protonen ein Singulett bei $\delta = 7.04$ ppm zeigen.⁸

(b) Säulenchromatographisch wird das ölige Entschwefelungsprodukt **12** in zwei ölige Substanzen (**12¹** und **12²**) aufgetrennt, die nach DC-Untersuchungen rein und deren spektroskopische Daten nahezu gleich sind. Das steht in Übereinstimmung mit Struktur **12**, die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome hat. Es resultieren zwei Enantiomerpaare und damit Diastereomere, die chromatographisch an einer nichtchiralen Phase auftrennbar sind. Der zu **12** isomere Carbonsäureester **13** hat dagegen nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Hier gibt es nur ein Enantiomerpaar, das durch Chromatographie an einer nichtchiralen Phase (Kieselgel) nicht auftrennbar ist.

(c) Das Entschwefelungsprodukt **12** enthält vier Methylgruppen, das Entschwefelungsprodukt **13** dagegen nur drei. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unserer beiden ölichen Entschwefelungsprodukte zeigen in Übereinstimmung mit Struktur **12** die Signale für die Estermethylgruppen bei 3.64 bzw. 3.62 ppm und für drei weitere Methylgruppen im Bereich von 0.78–0.98 ppm.

Weitere Beweise für Struktur **1c** sind $^1\text{H-NMR}$ -Befunde der (Hydroxymethyl)-thiophene **14**, **15** und **16**. Die Alkohole **14** und **15** werden aus den Carbonsäuren **1c** und **1a** über die Carbonsäurechloride **1d** und **1e** hergestellt, indem man diese mit Natriumborhydrid reduziert.



14-16

| 14-16 | R ³ | R ⁴ | R ⁵ |
|-------|----------------|---------------------------------|----------------|
| 14 | 2-Thienyl | CO ₂ CH ₃ | 2-Thienyl |
| 15 | 2-Thienyl | CH ₂ OH | 2-Thienyl |
| 16 | H | H | H |

In Tabelle I sind die ¹H-NMR-Signale der Hydroxy- und der Methylenprotonen der Hydroxymethylthiophene **14**, **15** und **16** für drei Lösungsmittel zusammengestellt.

Aus den Aufspaltungsmustern der Signale der Hydroxymethylprotonen wird geschlossen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen der Hydroxyprotonen zu Lösungsmittelmolekülen, die die Kopplung bestimmen,⁹ vom Lösungsmittel, den Substituenten am Thiophenring und der Stellung der Hydroxymethylgruppe am Thiophenring abhängen. Die Lösungsmittelabhängigkeit wird mit den Spektren des 2-(Hydroxymethyl)thiophens (**16**) belegt. Das Spektrum von **16** in DMSO liefert die Kopplungskonstante *J* = 5.4 Hz für die α -Hydroxymethylprotonen. Die Abhängigkeit von der Stellung der Hydroxymethylgruppe am Thiophenring zeigen die Spektren des Di(hydroxymethyl)thiophens **15**. Die Zuordnung der Signale für die α -Hydroxymethylprotonen von **15** erfolgt mit dem Aufspaltungsmuster der Signale des 2-(Hydroxymethyl)thiophens (**16**) und der zugehörigen Kopplungskonstanten von *J* = 5.4 Hz. Mit dieser Festlegung ergibt sich die Kopplungskonstante für die

TABELLE I

Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten *J* [Hz] für α - und β -Hydroxymethylprotonen der Thiophene **14-16** in drei Lösungsmitteln; unter den δ -Werten stehen in Klammern Angaben zur Multiplizität

| Lösungsmittel | α, β -CH ₂ OH | 14 | | 15 | | 16 | |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | CH ₂ | OH | CH ₂ | OH | CH ₂ | OH |
| [D ₆]Aceton | α | 4.78 (s) | 2.83 (s) | 4.73 (s) | 2.92 (s) | 4.77 (s) | 4.44 (s) |
| | β | — | — | 4.47 (d, 4.5) | 4.00 (t, 4.5) | — | — |
| [D ₆]DMSO | α | 4.65 (d, 5.4) | 5.88 (t, 5.4) | 4.60 (d, 5.4) | 5.67 (t, 5.4) | 4.60 (d, 5.4) | 5.39 (t, 5.4) |
| | β | — | — | 4.32 (d, 4.5) | 5.05 (t, 4.5) | — | — |
| CD ₃ CN | α | 4.68 (d, 5.4) | 3.65 ^a | 4.65 (d, 5.4) | 3.53 (t, 5.4) | 4.71 (s) | 2.75 (s) |
| | β | — | — | 4.35 (d, 4.5) | 3.00 (t, 4.5) | — | — |

^aFällt mit OCH₃-Singulett zusammen.

β -Hydroxymethylprotonen von **15**, die 4.5 Hz beträgt. Für die α -Hydroxymethylprotonen der (Hydroxymethyl)thiophene **14** und **15**, bei denen 2-Thienylreste am Thiophenring stehen, zeigt sich dann eine Übereinstimmung bei den Kopplungs-constanten in allen drei Lösungsmitteln.

Die Konstitution des Carbonsäurechlorids **1d** ist mit seiner Darstellung aus der Säure **1c** festgelegt.

Konstitutionsbeweise für die Systeme **2–4** und **6**

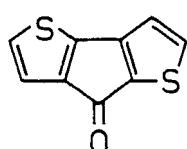
Bei der 2,4':2',2"-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäure (**1a**) bzw. ihren Derivaten (**1b–1e**) ist aus sterischen Gründen mit der reagierenden Gruppe in α -Stellung nur der Ringschluß zum b-anellierten Thiophen-System diskutabel. Mit der reagierenden Gruppe in β -Stellung ist dagegen der Ringschluß zum b- oder c-anellierten Thiophen-System möglich.

Daraus folgt für das Ringschlußprodukt aus dem Carbonsäurechlorid **1d** die Cyclopenta[b]thiophen-Struktur **2b**. Für die Ringschlußprodukte aus dem Dicarbonsäuredimethylester **1b** und dem Dicarbonsäuredichlorid **1e** werden die Cyclopenta[c]thiophen-Strukturen **3a** und **3c** mit dem Ausbleiben einer weiteren Ringschlußreaktion und mit dem Elektronenanregungsspektrum von **3a** (siehe unten) festgelegt.

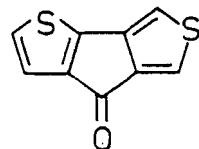
In Übereinstimmung mit den sterischen Vorstellungen tritt mit dem Cyclopenta[b]thiophencarbonsäure-chlorid **2c** der Ringschluß zum pentacyclischen System **4** ein. Konstitution **4** wird mit dem Elektronenanregungsspektrum (siehe unten) und dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Bis(thienocyclopenta)[b,b']dithiophendions **4** zeigt wie das von Wynberg und Mitarbeitern⁶ untersuchte Cyclopenta[b,b']dithiophenon **17** die erwarteten vier Dubletts im Bereich $\delta = 7.0\text{--}7.8$ ppm.

Elektronenanregungsspektren der Oxo(thienocyclopenta)thiophen-Systeme **2**, **3** und des Dioxobis(thienocyclopenta)thiophen-Systems **4**

Über die Synthesen und Elektronenanregungsspektren der Oxo(thienocyclopenta)-thiophene **17** und **18**, die die Grundkörper zu unseren Verbindungen **2b** und **3a** sind, haben Wynberg und Mitarbeiter⁶ sowie Koster und Mitarbeiter⁷ berichtet.



17



18

Die Absorptionsmaxima für das rote b-anellierte Thiophen **2b** und seinen roten Grundkörper **17** stehen in Tabelle II. Tabelle III bringt die Maxima für das gelbe c-anellierte Thiophen **3a** und seinen gelben Grundkörper **18**. Bei Berücksichtigung geringerer Verschiebungen stehen in den Tabellen II und III jeweils entsprechende Maxima.

TABELLE II

Absorptionsmaxima (λ_{max} [nm]) der 7-Cyclopenta[b,b']dithiophenone **2b**, **17** und des anellierten 7-Cyclopenta[b,b']dithiophenons **4**, in Klammern lg ϵ ; Lösungsmittel: Cyclohexan für **17**, Methylenechlorid für **2b** und **4**

| 17 | | 2b | 4 | | | | |
|-------------------|-------------------|---------------|---------------|----------------------------|----------------------------|---------------|------------------|
| Lit. ⁶ | Lit. ⁷ | | | | | | |
| 459 | (2.56) | 459 334 sh | (2.60) 347 | 485 (4.04) | (2.97) (4.04) | 527 405 | (3.61) (3.52) |
| 321 | (3.63) | 321 | (3.43) | | | 345 sh | (4.35) |
| 298 | (3.72) | 298 | (3.68) | 283 sh 270 | (3.42) (4.45) | 335 320 sh | (4.37) (4.27) |
| 264 | (4.35) | | | 262 257 sh | (4.52) (4.47) | 257 | (4.42) |
| 250 | (4.23) | | | 250 sh 245 sh 240 sh | (4.38) (4.31) (4.27) | | |

sh = Schulter.

TABELLE III

Absorptionsmaxima (λ_{max} [nm]) der 4-Cyclopenta[b,c']dithiophenone **3a** und **18**, in Klammern lg ϵ ; Lösungsmittel: Cyclohexan für **18**, Methylenchlorid für **3a**

| 18 | | 3a | | | |
|-------------------|-------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| Lit. ⁶ | Lit. ⁷ | | | | |
| 385 | (2.79) | 380 306 sh | (2.78) (3.34) | 330 318 sh | (4.33) (4.24) |
| 299 sh | (4.05) | 295 sh | (3.52) | | |
| 295 | (3.52) | 268 | (4.65) | 270 263 | (4.12) (4.22) |
| 270 | (4.65) | | | 256 sh 251 sh | (4.22) (4.19) |
| 236 | (4.12) | | | 245 sh | (4.14) |

sh = Schulter.

Die langwelligsten Banden der Cyclopenta[b]thiophene aus Tabelle II sind gegenüber den langwelligsten Banden der Cyclopenta[c]thiophene aus Tabelle III stark bathochrom verschoben. Diese Verschiebung werten wir als Charakteristikum für die Festlegung der b- oder c-Anellierung.

Die Gegenüberstellung des Spektrums des anellierten pentacyclischen Systems **4** mit den Spektren der anellierten tricyclischen Systeme **2b** und **17** zeigt die erwartete Verschiebung der Absorptionsbanden der tiefvioletten Verbindung **4** gegenüber den Banden der roten Verbindungen **2b** und **17** in den längerwelligen Bereich.

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen. Schmelz- und Zersetzungspunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt und gelten für die analysenreinen Substanzen; die Temperaturanga-

ben sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit 2–4 mg Substanz pro 150–300 mg KBr, sofern nicht anders angegeben. ¹H-NMR: Varian-Geräte EM-360 A und XL 200; TMS als innerer Standard. UV-Spektren: Perkin-Elmer Double Beam Spectrophotometer 124, Methylenchlorid-Lösung mit 10^{-4} und 2×10^{-5} mol/l, Schichtdicke 1 cm. Brechungsindizes: Refraktometer nach Abbe der Fa. Carl Zeiss. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Polygram SIL G/UV₂₅₄ und Alugram SIL G/UV₂₅₄ der Fa. Macherey-Nagel, UV-Lampe Min UVIS der Fa. Desaga. Säulenchromatographie: 2 × 40 cm Glassäule mit 50 g Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller. Massenspektren: CH 5-Massenspektrometer der Fa. Varian MAT, in direkter Kopplung mit einem Prozeßrechner der Fa. Dietz, Typ 621.

2,4':2',2"-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäure (1a). Man läßt die Mischung aus 3 g (8 mmol) **1b**,⁴ 15 ml 2 N wäßrigem KOH und 15 ml Methanol 5 h unter Rückfluß kochen, verdünnt mit 30 ml Wasser und extrahiert nach dem Abkühlen mit 30 ml Ether. Die wäßrige Phase wird mit 2 N H₂SO₄ angesäuert, wobei ein gelbliches Öl ausfällt, das man in Ether aufnimmt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute 0.8 g (30%); Zers.-P. 223°C. IR (KBr): $\nu = 2500$ –2950 (OH), 1670, 1650 (CO), 692 (Thiophen-CH), starke Banden bei 1420, 1255 cm⁻¹. ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 6.98$ –7.23 (m; 3 H_{arom.}), 7.45–7.70 (m; 3 H_{arom.}), 10.1 (s; 2 H, OH). C₁₄H₈O₄S₃ (336.4): Ber.: C, 49.99; H, 2.40; S, 28.59. Gef.: C, 49.98; H, 2.35; S, 28.50. Molmasse 336 (MS).

3'-Methoxycarbonyl-2,4':2',2"-terthiophen-5'-carbonsäure (1c). 4.3 g (11.8 mmol) **1b**⁴ werden mit 0.7 g KOH in 22 ml Methanol und 4 ml H₂O 3 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt 30 ml Wasser zu, wobei nicht umgesetztes **1b** als Öltropfen ausfällt, läßt abkühlen und saugt das festgewordene **1b** ab. Das Filtrat wird mit weiteren 50 ml Wasser versetzt, einmal mit 50 ml Ether extrahiert und mit 2 N H₂SO₄ angesäuert. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn dreimal mit Wasser und kristallisiert ihn aus Methanol/Wasser 1 : 1 um. Ausbeute 3.4 g (82%); Zers.-P. 186°C (gelbliche Nadeln). IR (KBr): $\nu = 2900$ (OH), 1730, 1650 (CO), 1250 (CO₂CH₃), 702 cm⁻¹ (Thiophen-CH). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 3.61$ (s; 3 H, OCH₃), 7.00–7.83 (m; 6 H_{arom.}). C₁₅H₁₀O₄S₃ (350.4): Ber.: C, 51.41; H, 2.88; S, 27.45. Gef.: C, 51.28; H, 3.03; S, 27.33.

5'-Chlorformyl-2,4':2',2"-terthiophen-3'-carbonsäure-methylester (1d). Zu 4.0 g (11 mmol) **1c** und 30 ml SOCl₂ werden 2 Tropfen DMF gegeben, wonach die Reaktion sofort einsetzt. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hat, erhitzt man noch 15 min zum Sieden, destilliert überschüssiges SOCl₂ ab und kristallisiert den Rückstand um. Ausbeute 3.3 g (80%); Schmp. 85°C (gelbe Kristalle aus Benzin). IR (KBr): $\nu = 1750$, 1725 (CO), 1160 (CO₂CH₃), 695 cm⁻¹ (Thiophen-CH). Konstitutionsbeweise sind die Reaktionen zu **2b** und **14**.

2,4':2',2"-Terthiophen-3',5'-dicarbonsäure-dichlorid (1e). Man gibt zu 5.7 g (16.9 mmol) **1a** 50 ml SOCl₂ und 3 Tropfen DMF. Die Mischung bleibt unter Feuchtigkeitsausschluß 3.5 h bei Raumtemperatur stehen. Überschüssiges SOCl₂ wird entfernt und der Rückstand umkristallisiert. Ausbeute 5.2 g (82%); Schmp. 103°C (gelbe Kristalle aus Benzin). IR (KBr): $\nu = 3100$ (CH), 1740 (CO), 710 (Thiophen-CH), starke Banden bei 1400, 1360, 990, 875 cm⁻¹. C₁₄H₆Cl₂O₂S₃ (373.3): Ber.: C, 45.05; H, 1.62; Cl, 18.99. Gef.: C, 45.19; H, 1.66; Cl, 19.15.

7-Oxo-2-(2-thienyl)-7H-cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3-carbonsäure-methylester (2b). Man gibt die Lösung von 3.5 g (9.5 mmol) **1d** in 50 ml 1,2-Dichlorethan tropfenweise zur gerührten und auf –20°C gekühlten Mischung aus 7 g AlCl₃ und 150 ml 1,2-Dichlorethan, so daß die Temperatur nicht über –10°C steigt. Anschließend wird 1 h bei –15 bis –20°C weitergeführt und die dunkelbraune Reaktionsmischung mit 100 ml eisgekühlter verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sie sich dunkelrot färbt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert. Ausbeute 2.9 g (92%); Schmp. 128°C (braunrote Nadeln aus Cyclohexan). IR (KBr): $\nu = 3070$ (CH), 1725, 1695 (CO), 1235 (CO₂CH₃), 715 cm⁻¹ (Thiophen-CH). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.86$ (s; 3 H, OCH₃), 6.90–7.23 (m; 3 H_{arom.}), 7.40–7.50 (m; 2 H_{arom.}). UV-Daten stehen in Tabelle II. C₁₅H₈O₃S₃ (332.4): Ber.: C, 54.20; H, 2.43; S, 28.94. Gef.: C, 54.31; H, 2.34; S, 28.75.

7-Oxo-2-(2-thienyl)-7H-cyclopenta[1,2-b:3,4-b']dithiophen-3-carbonsäure-chlorid (2c). Man gibt zu 10 g (31 mmol) **2a**⁵ 20 ml SOCl₂, 2 Tropfen DMF und eine Spatelspitze KCl. Die Reaktion setzt sofort ein und ist nach 0.5 h beendet. Überschüssiges SOCl₂ wird entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Ausbeute 0.6 g (57%); Zers.-P. 151°C (brauner Feststoff). IR (KBr): $\nu = 1750$, 1695 (CO), 695 cm⁻¹ (Thiophen-CH). Die Struktur wird mit der Reaktion zu **4** bewiesen.

7-Oxo-1-(2-thienyl)-7H-cyclopenta[2,1-b:3,4-c']dithiophen-3-carbonsäure-methylester (3a). Man verröhrt 0.7 g (2 mmol) **1b**⁴ mit 20 g Polyphosphorsäure (PPA), hält diese Mischung 24 h auf 50°C, gießt auf Eis und saugt den Niederschlag ab. Nach dem Trocknen wird an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Ausbeute 30 mg (5%); Schmp. 222°C (gelbe Kristalle aus Benzol). IR (KBr): $\nu = 3100$ (CH₃), 1710, 1690 (CO), 730 (Thiophen-CH), starke Banden bei 1530, 1280, 1075 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.97$ (s; 3 H, OCH₃), 7.07–7.53 (m; 4 H_{arom.}), 8.07–8.20 (m; 1 H_{arom.}). UV-Daten stehen in Tabelle III. C₁₅H₈O₃S₃ (332.4): Ber.: C, 54.20; H, 2.43; S, 28.94. Gef.: C, 54.35; H, 2.50; S, 29.02.

7-Oxo-1-(2-thienyl)-7H-cyclopenta[2,1-b:3,4-c']dithiophen-3-carbonsäure-n-butylester (3b). Man löst 1.5 g (4.5 mmol) **3c** in 80 ml heißem *n*-Butanol, filtriert heiß, läßt abkühlen, saugt das kristalline Produkt ab und wäscht es mit Ethanol. Ausbeute 1.2 g (72%); Schmp. 132°C (gelbe Nadeln aus *n*-Butanol). IR (KBr): $\nu = 2950$ (CH₂), 1700, 1680 (CO), starke Banden bei 1225, 1065, 718 cm⁻¹. C₁₈H₁₄O₃S₃ (374.5): Ber.: C, 57.73; H, 3.77; S, 25.69. Gef.: C, 57.58; H, 3.78; S, 25.61.

7-Oxo-1-(2-thienyl)-7H-cyclopenta[2,1-b:3,4-c']dithiophen-3-carbonsäure-chlorid (3c). Die Lösung von 1.9 g (5.0 mmol) **1e** in 20 ml CS₂ wird langsam in die im Eisbad gerührte Mischung aus 3 g AlCl₃ und 50 ml CS₂ getropft. Man läßt 2 h weiterröhren, gießt die Mischung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure, saugt den Niederschlag ab und trocknet an der Luft. Ausbeute 1.6 g (70%); Schmp. 253°C. IR (KBr): $\nu = 1725$, 1695 (CO), starke Banden bei 1565, 1225, 737, 702 cm⁻¹. Beilsteinprobe positiv. Die Umsetzung mit *n*-Butanol zum Butylester **3b** beweist die Struktur.

3-(Methoxycarbonyl)-2,4':2',2''-terthiophen-3-carbonsäure (6b). 0.45 g (1.4 mmol) **2b** werden mit 20 ml 2N methanolischem KOH bei Raumtemperatur geschüttelt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, wird mit 20 ml Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Man saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Methanol/Wasser (1:1) und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0.20 g (50%); Zers.-P. 168°C (farbloses Pulver). IR (KBr): $\nu = 2850$ –3200 (OH), 1700, 1600 (CO), 1270 (CO₂CH₃), 698 cm⁻¹ (Thiophen-CH). ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 3.53$ (s; 3 H, OCH₃), 7.02–7.17 (m; 1 H_{arom.}), 7.33–7.63 (m; 5 H_{arom.}). C₁₅H₁₀O₄S₃ (350.4): Ber.: C, 51.41; H, 2.88; O, 18.26; S, 27.45. Gef.: C, 51.64; H, 3.09; O, 18.05; S, 27.20.

2,4':2',2''-Terthiophen-3,3'-dicarbonsäure-dichlorid (6c). Zu 1.3 g (3.4 mmol) **6a**⁵ gibt man 20 ml SOCl₂, 2 Tropfen DMF und läßt 2 h stehen. Überschüssiges SOCl₂ wird entfernt, der Rückstand in heißem Benzin gelöst und die Lösung heiß filtriert. Man dampft das Lösungsmittel ab, löst den ölichen Rückstand in 20 ml 1,2-Dichlorethan und setzt die Lösung wie folgt weiter zu 4 um.

4,9-Bis(thieno[2',3':5,4]cyclopenta)[1,2-b:1,2-d]thiophendion (4). (a) aus **2c**: Man tropft in die auf -5°C abgekühlte gerührte Mischung aus 5 g AlCl₃ und 100 ml 1,2-Dichlorethan die Lösung von 0.6 g (1.8 mmol) **2c** in 10 ml 1,2-Dichlorethan, läßt 4 h bei 0 bis -5°C weiterröhren und gießt die Reaktionsmischung auf eine Eis/Salzsäure-Mischung. Die organische Phase wird mit 100 ml Chloroform verdünnt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel mit Methylenchlorid als Elutionsmittel chromatographiert. Ausbeute 90 mg (17%). (b) aus **6c**: In die auf -15 bis -20°C gekühlte Mischung aus 5 g AlCl₃ und 100 ml 1,2-Dichlorethan tropft man die oben beschriebene Lösung von **6c** in 20 ml 1,2-Dichlorethan, läßt 1 h bei -20°C weiterröhren und arbeitet nach (a) auf. Ausbeute 45 mg (3.9% bezogen auf **6a**); Zers.-P. 247°C (schwarzviolette Kristalle aus Toluol/Petrolether). IR (KBr): $\nu = 1695$, 1675 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 7.35$ (d, $J = 5.0$ Hz, 2 H_{arom.}), 7.38 (d, $J = 5.2$ Hz, 2 H_{arom.}). C₁₄H₄O₂S₃ (300.4): Ber.: C, 55.98; H, 1.34; S, 32.02. Gef.: C, 56.06; H, 1.50; S, 31.71. Molmasse 300 (MS). UV-Daten stehen in Tabelle II. Zum Massenspektrum siehe Lit.¹⁰

2,4':2',2''-Terthiophen-3'-carbonsäure-methylester (10). 1.60 g (4.6 mmol) **1c**⁴ werden im Ölbad 2 h auf 190°C erhitzt. Man löst das Reaktionsprodukt in 50 ml Chloroform und chromatographiert an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel. Ausbeute 0.96 g (69%); Schmp. 86°C (farblose Nadeln aus Methanol/H₂O). IR (KBr): $\nu = 3100$ (CH), 1720 (CO), 1205 (CO₂CH₃), 707 (Thiophen-CH), starke Banden bei 1260, 980, 835 und 760 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.75$ (s; 3 H, OCH₃), 6.90–7.10 (m; 3 H_{arom.}), 7.20–7.40 (m; 4 H_{arom.}). C₁₄H₁₀O₂S₃ (306.4): Ber.: C, 54.88; H, 3.29; S, 31.39. Gef.: C, 54.77; H, 3.39; S, 31.15.

2-(1-Methylpentyl)-heptansäure-methylester (12). 0.53 g (1.7 mmol) **10** werden mit 20 g Raney-Nickel,¹¹ das kurz vorher mit 0.1 proz. Essigsäure desaktiviert wird, in 100 ml Xylo 6 h unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, dekantiert vom Ungleisten, extrahiert den Rückstand zweimal mit 50 ml Benzol und entfernt das Lösungsmittel. Es bleibt ein Öl zurück, das an Kieselgel mit Benzol als Elutionsmittel in zwei ölige Produkte (**12¹**, **12²**) aufgetrennt wird. Ausbeute 0.2 g (51%) **12¹** + **12²**. **12¹**: $n_D^{20} = 1.4367$. IR(CCl₄): $\nu = 2940$, 2850 (CH₃), 1730 (CO), 1165 cm⁻¹ (CO₂CH₃). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.78$ –0.98 (m; 9 H, CH₂—CH₃), 1.25 (s; 15 H, CH—CH₂—CH₃), 3.62 (s; 3 H, OCH₃). **12²**: $n_D^{20} = 1.4428$. IR(CCl₄):

$\nu = 2940, 2850$ (CH_3), 1730 (CO), 1165 (CO_2CH_3), starke Bande bei 1250 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.78\text{--}0.98$ (m; 9 H, $\text{CH}_2\text{---CH}_3$), 1.25 (s; 15 H, $\text{CH}\text{---CH}_2\text{---CH}_3$), 3.64 (s; 3 H, OCH_3).

5'-Hydroxymethyl-2,4':2',2''-terthiophen-3'-carbonsäure-methylester (14). 1.7 g (4.6 mmol) **1d** werden in die auf 10°C gekühlte Lösung von 0.5 g NaBH_4 in 70 ml Diglyme eingerührt. Man lässt 5 h stehen, gießt auf eine Eis/Salzsäure-Mischung und saugt ab. Das Rohprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert und an Kieselgel chromatographiert; dabei eluiert man zunächst mit Benzol, dann mit Benzol/Essigester (1 : 1). Ausbeute 1.3 g (83%); Schmp. 146°C (farblose Blättchen aus Methanol/ H_2O). IR (KBr): $\nu = 3400$ (OH), $1720, 1680$ (CO), 695 (CH), starke Bande bei $1270, 1220, 1160 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 3.66$ (s; 3 H, OCH_3), $7.07\text{--}7.60$ (m; 6 H_{arom}), weitere Daten stehen in Tabelle I. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_3$ (336.5); Ber.: C, 53.55; H, 3.60; S, 28.59. Gef.: C, 53.46; H, 3.45; S, 28.69.

2,4':2',2''-Terthiophen-3',5'-dimethanol (15). 4 g (10 mmol) **1e** werden nach der Vorschrift für **14** mit 1.3 g NaBH_4 umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch fünfmaliges Chromatographieren an Kieselgel mit Benzol/Essigester (4 : 1) als Elutionsmittel. Ausbeute 1.75 g (52%); Schmp. 140°C (farblose Nadeln aus Methanol/ H_2O , die sich im Licht braun färben). IR (KBr): $\nu = 3330, 3250$ (OH), 685 (Thiophen-CH), starke Bande bei 1020 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.04\text{--}7.59$ (m; 6 H_{arom}), weitere Daten stehen in Tabelle I. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_3$ (308.4); Ber.: C, 54.52; H, 3.92; S, 31.19. Gef.: C, 54.91; H, 3.73; S, 31.38.

2-(Hydroxymethyl)thiophen (16). Präparat der Fa. Ega.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Prof. Dr. D. Severin für zwei Massenspektren, Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Garming für ein 200 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

LITERATUR

1. VI. Mitteilung: F. Boberg, U. Puttins und A. Wagner, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 117 (1984).
2. F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1588.
3. F. Boberg, C.-D. Czogalla, K.-F. Torges und G.-J. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1598.
4. F. Boberg, U. Puttins, W. Schmidt und K.-F. Torges, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 135 (1983).
5. Siehe dazu F. Boberg, U. Puttins, C.-D. Czogalla und W. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 2029.
6. P. Jordens, G. Rawson und H. Wynberg, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 273.
7. P. B. Koster, J. Rumsink und M. J. Janssen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1979**, 393.
8. H. Günther, "NMR-Spektroskopie," S. 372, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1973).
9. D. H. Williams und I. Fleming, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie," 2. Aufl., S. 97, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1971).
10. O. Glinzer, D. Severin, C.-D. Czogalla, U. Puttins, W. Schmidt, K.-F. Torges und C. Bedürftig, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **315**, 505 (1983).
11. Organikum, 14. Aufl., S. 719, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1975).