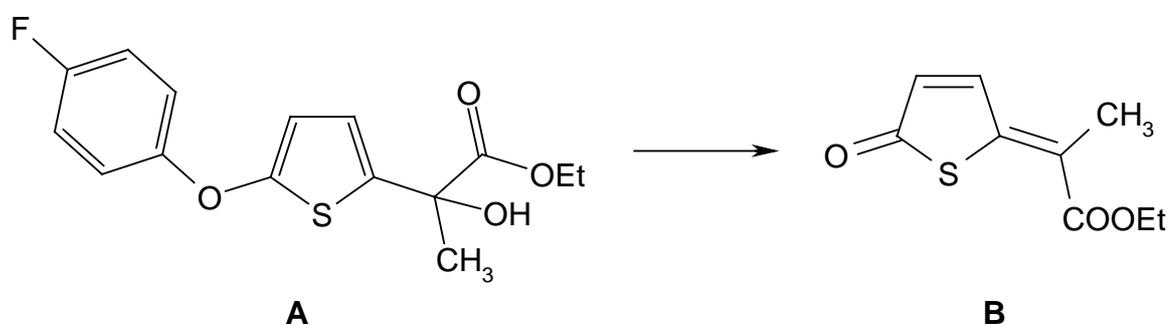


## 7 Zusammenfassung

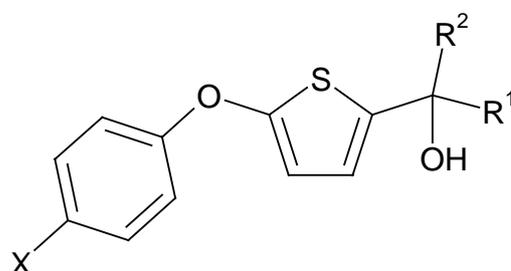
Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von 5-Alkylidenthiofen-2-onen aus 5-Phenoxythien-2-ylcarbinolderivaten, sowie mit den Eigenschaften dieser Verbindungen.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte die Struktur der Substanz, die bei der Zersetzung von 2-(5-(4-Fluorphenoxy)-thien-2-yl)-2-hydroxypropansäureethylester **A** entsteht, dem 5-(1-Ethoxycarbonyl-ethyliden)-thiophen-2-on **B** zugeordnet werden.



Im folgenden Abschnitt wurde ein Mechanismus für diese Reaktion formuliert.

Da es zu dieser Reaktion bisher nur wenige Untersuchungen gibt, wurden verschiedene Modifikationen im Bereich der Seitenkette vorgenommen, um zu prüfen, welchen Einfluß diese auf die Reaktion haben.



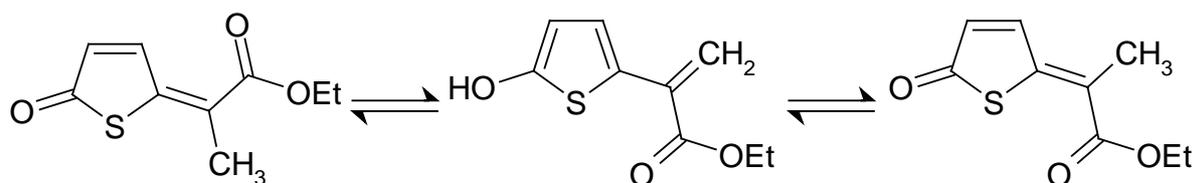
$R^1 = \text{COOH, COOR, Acyl, Alkyl}$

$R^2 = \text{Methyl, Ethyl, t-Butyl, Phenyl, Benzyl}$

Es gelang mir, neben 5-Alkylidenthiofen-2-onen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in der Seitenkette auch Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie tert-Butyl und Phenyl zu synthetisieren.

Anhand der von mir synthetisierten 5-Alkylidenthiofen-2-one konnte ich weitere Erkenntnisse über die Eigenschaften dieser gewinnen. So gelang es erstmals, die geometrischen Isomere einiger dieser Verbindungen zu isolieren. Es konnte gezeigt werden, daß die einzelnen Isomere leicht anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zugeordnet werden können.

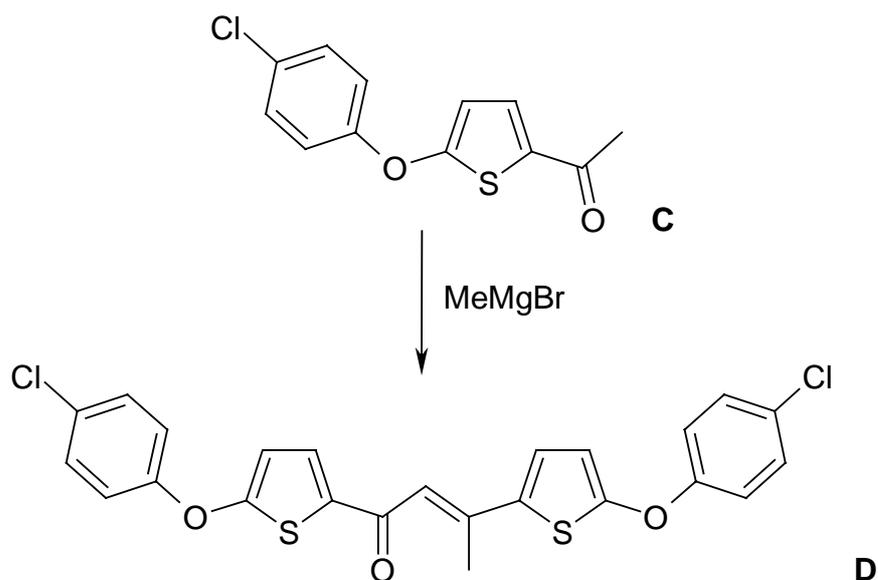
Ebenfalls mit Hilfe der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte ich zeigen, daß die geometrischen Isomere sich ineinander umwandeln, wenn die Verbindung eine Methyl- oder Methylen-gruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung aufweist.



Verschiedene weiterführende Fragestellungen haben sich im Laufe der Arbeit ergeben :

- Da die Abgangsgruppe offensichtlich großen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion hat, sind Untersuchungen nötig, um weitere Erkenntnisse darüber zu erlangen.
- Die Entwicklung eines effektiven Syntheseweges, über den 5-Alkyliden-thiofen-2-one in größeren Mengen erhalten werden können ist nötig, um weitere Untersuchungen an dieser interessanten Verbindungsklasse zu ermöglichen.
- Die Reaktivität der 5-Alkylidenthiofen-2-one ist bisher nur wenig untersucht.

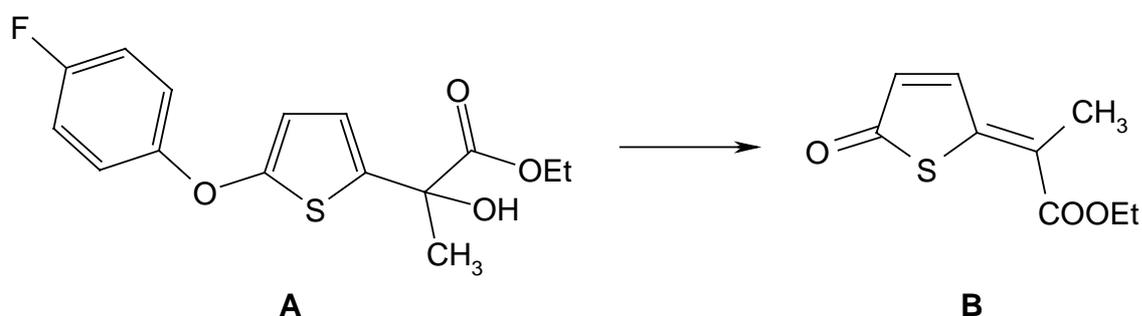
- Das 1,3-Di(5-(4-chlorphenoxy)-thion-2-yl)-but-2-en-1-on **D**, welches als Produkt der Reaktion von 2-Acetyl-5-(4-chlorphenoxy)-thiophen **C** mit Methylmagnesiumbromid gewonnen werden konnte, bietet Möglichkeit für weitere Arbeiten. Zum einen ist diese Substanzklasse bisher wenig beachtet worden, zum anderen bedürfen die ungewöhnlichen IR-spektroskopischen Befunde weiterer Untersuchungen.



## 8 Summary

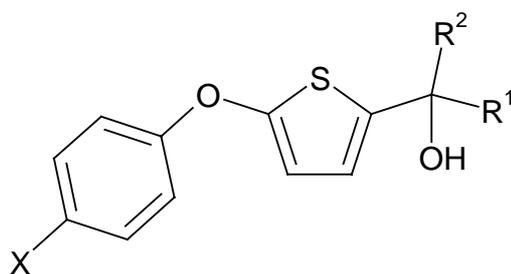
The main subject of this study is the decomposition of 5-Phenoxythien-2-yl-carbinols.

The structure of the product resulting from decomposition of the ethyl 2-(5-(4-fluorophenoxy)-2-thienyl)-2-hydroxypropionate **A**, was assigned as ethyl 2-(5-oxo-2-thiolenylidene)-propanoate **B** by NMR-spectroscopy.



An appropriate mechanism is discussed in chapter three.

5-Alkylidenethiophene-2-ones derivatives containing different carbonyls, were prepared by reacting (5-phenoxy-2-thienyl)-ketones with grignard reagents.

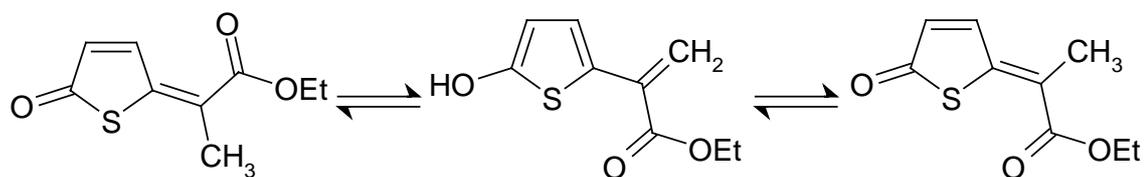


$R^1 = \text{COOH, COOR, Acyl, Alkyl}$

$R^2 = \text{Methyl, Ethyl, t-Butyl, Phenyl, Benzyl}$

The geometric isomers of some 5-alkylidenethiophene-2-ones have been separated by chromatography and assigned by  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy.

Isomerisation occurred, while heating a solution of 5-alkylidene thiophene-2-ones in DMSO.



Tasks for further studys:

- A new synthetic pathway to prepare 5-alkylidene thiophene-2-ones in high yields
- Further investigations on the reactivity of 5-alkylidene thiophene-2-ones
- The influence of the leaving group on the decomposition
- The surprising behaviour of 1,3-di(5-(4-chlorophenoxy)-thio-2-yl)-but-2-en-1-one **D**

