

Heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme, XIX¹⁾

Synthesen und Reaktionsverhalten von Thia-pseudophenafulvenen und Thia-pentapseudophenafulvalenen

Richard Neidlein* und Karl Franz Cepera

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Karlsruhe (TH), und
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg*

Eingegangen am 31. August 1977

Die Reduktion von 2-Methyl-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-on (**1a**) mit NaBH₄/AlCl₃ oder NaBH₃CN führt zum Naphtholderivat **2**. Mit den Ketenen **3a–c** werden aus den Thia-pseudophenalenonen **1a, b** die Thia-pseudophenafulvene **5a–d** erhalten, wobei **5d** als Isomerengemisch **5d/I** und **5d/II** vorliegt. Aus **1a** wurde mit 1-Carbonyltetralin und mit 9-Carbonylfluoren das Fulven **6** bzw. das Thia-dibenzopentapseudophenafulvalen **7** erhalten. Aus 2-Brom- bzw. 2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on (**8a, b**) werden mit Diphenylketen und *tert*-Butylcyanoketen die Thia-pseudophenafulvene **9a–c** (**9b, c** als Isomerengemische) isoliert; aus Phenalenon und den asymmetrischen Ketenen **3b** sowie **3c** werden die Isomerengemische **10a** und **b** erhalten. Die Zusammensetzung der Isomerengemische wird in allen Fällen durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen ermittelt.

Heterocyclic 12 π and 14 π Systems, XIX¹⁾

Syntheses and Reactivity of Thia-pseudophenafulvenes and Thia-pentapseudophenafulvalenes

The reduction of 2-methyl-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-one (**1a**) with NaBH₄/AlCl₃ or with NaBH₃CN yields the naphthol derivative **2**. The ketenes **3a–c** react with the thia-pseudophenalenones **1a, b** to give the thia-pseudophenafulvenes **5a–d**, **5d** being a mixture of the two isomers **5d/I** and **5d/II**. The reaction of **1a** with 1-carbonyltetralin and with 9-carbonylfluorene leads to the fulvene **6** and the thia-dibenzopentapseudophenafulvalene **7**, respectively. The thia-pseudophenafulvenes **9a–c** (as mixtures of isomers) are obtained by the reaction of 2-bromo- and/or 2-phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-one (**8a, b**) with diphenylketene and *tert*-butylcyanoketene. From phenalenone and the asymmetric ketenes **3b** and **c** mixtures of isomers of **10a** and **b** are obtained. The composition of all mixtures of isomers were determined by ¹H NMR spectroscopy.

Kürzlich berichteten wir über Synthese und Reaktionsverhalten von Thia-pseudophenalen-3-onen¹⁾, über Thia-pseudohydroxyphenalenone^{2, 3)} und über Aza-pentapseudophenafulvalene⁴⁾ als Vertreter cyclisch-gekreuzt konjugierter Molekülsysteme. In Fortführung unserer Untersuchungen über tricyclische, heterocyclische 12- π - und 14- π -

¹⁾ XVIII. Mittel.: R. Neidlein und K. F. Cepera, Liebigs Ann. Chem., i. Druck.

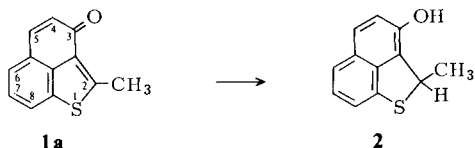
²⁾ R. Neidlein und M. H. Salzl, J. Chem. Res. (S) 1977, 118; J. Chem. Res. (M) 1977, 1466.

³⁾ R. Neidlein und M. H. Salzl, Chem.-Ztg. 101, 357 (1977).

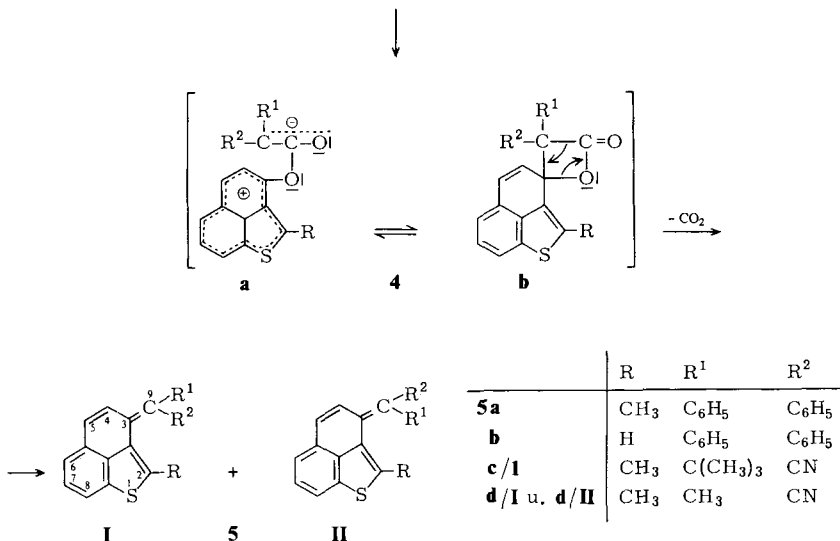
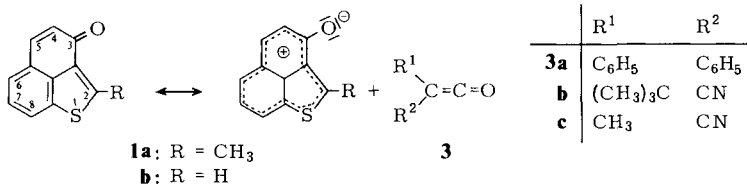
⁴⁾ R. Neidlein und W. Kramer, J. Chem. Res. (S) 1977, 77; J. Chem. Res. (M) 1977, 0885.

Bindungssysteme berichten wir im folgenden über das Reaktionsverhalten des Thia-pseudophenalen-3-ons (3*H*-Naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ons).

Nachdem die Reduktion des Ketons **1** nach der Wolff-Kishner-Methode negativ verlaufen war, wurde dieses mit einem Gemisch aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid-etherat⁵⁾ in wasserfreiem Tetrahydrofuran/Diglyme behandelt. Es konnte das Naphtholderivat **2** isoliert werden, das in noch höherer Ausbeute mit dem Reduktionsmittel Natriumcyanotrihydridoborat entstand.



Das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt das ausschließliche Vorliegen der naphthalinoiden Form **2**. – Das α -CH₃-Signal wird zu einem Dublett mit $J = 7$ Hz aufgespalten, während gleichzeitig das Signal für das Proton an der gesättigten Stelle des Tricyclus zu einem Quartett ($J = 7$ Hz) aufspaltet. Da im ganzen Spektrum nur eine Spin-Spin-Wechselwirkung mit $J = 7$ Hz auftritt, bedeutet dies, daß das Methinproton und die α -CH₃-Gruppe miteinander koppeln, was jedoch nur bei der vorgeschlagenen Naphtholstruktur möglich ist.



⁵⁾ U. Folli, D. Iarossi und F. Taddei, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1974**, 933.

Als bester Zugang zu den Thia-pseudophenafulvenen bzw. Thia-pentapseudophenafulvalenen erwies sich die Ketenmethode, wie im Falle des carbocyclischen Phenalenons *Gompper* und Mitarbb.⁶⁾ bereits zeigten. Die zu unseren Untersuchungen eingesetzten Ketene *tert*-Butylcyanketen (**3b**) und Cyanmethylketen (**3c**) wurden nach *Moore* und *Weyler*⁷⁾ aus den entsprechenden Dialkyldiazidobenzochinonen in benzolischer Lösung mittels Thermolyse *in situ* erzeugt.

Werden Diphenylketen (**3a**), **3b** und **c** mit den Ketonen **1a**, **b** in Benzol unter Schutzgasatmosphäre zur Reaktion gebracht, so resultieren die Thia-pseudophenafulvene **5a–d**. Wir nehmen an, daß zunächst dipolare Zwischenaddukte **4a** entstehen, welche unter Cyclisierung zu viergliedrigen Ringsystemen **4b** und anschließend unter CO₂-Eliminierung in die Fulvene **5** übergehen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **5c** ist sowohl für die C(CH₃)₃- als auch für die CH₃-Gruppe jeweils nur ein Singulett bei $\delta = 1.57$ bzw. 2.72 vorhanden; somit dürfte erwiesen sein, daß nur ein Isomeres entstanden ist. Aus sterischen Gründen kommt nur jenes in Frage, bei welchem die C \equiv N-Gruppe der 2-CH₃-Gruppe benachbart ist (**5cI**). Im Falle von **5d** liegt ein Isomerengemisch vor, da für die 2- und die 9-CH₃-Gruppe jeweils zwei Singuletts auftreten [**5dI**: 2-CH₃ $\delta = 2.75$ (s), 9-CH₃ 2.30 (s); **5dII**: 2-CH₃ 2.09 (s); 9-CH₃ 2.56 (s)]. Das Singulett bei $\delta = 2.75$, das aufgrund des Integrationswertes von **5dI** herrühren muß, wird der 2-CH₃-Gruppe zugeordnet, da deren Signal im Vergleich zur 9-CH₃-Gruppe wegen des Anisotropieeffektes der direkt benachbarten CN-Gruppe bei tieferem Feld erscheinen muß. Das Singulett bei $\delta = 2.56$ sollte der 9-CH₃-Gruppe von **5dII** zuzuordnen sein, da diese, bedingt durch die van der Waals-Abstoßung mit der 2-CH₃-Gruppe, bei tieferem Feld erscheinen dürfte als die 9-CH₃-Gruppe von **5dI**⁸⁾. Aus den Integrationswerten für die CH₃-Gruppen kann das ungefähre Isomerenverhältnis berechnet werden: **5dI** = 76%; **5dII** = 24%. Aus 1-Carbonyltetralin⁹⁾ und **1a** wurde in analoger Weise **6**, mit 9-Carbonylfluoren¹⁰⁾ und **1a** das Thia-dibenzopentapseudofulvalen **7** erhalten.

Ob **6** ein Isomerengemisch darstellt, konnte vom ¹H-NMR-Spektrum her nicht eindeutig entschieden werden; die CH₂-Gruppen des Tetralinrestes erscheinen als mehr oder weniger komplexes Multiplett bei $\delta = 1.86–2.59$. Aus diesem ist deutlich ein intensives Singulett bei $\delta = 2.43$ herausgehoben, das von der 2-CH₃-Gruppe des sterisch günstigeren Isomeren **6I** herrühren muß. Da sich dieses Singulett jedoch inmitten des CH₂-Multipletts befindet, konnte sein Integrationswert nicht abgelesen werden. Darüber hinaus kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß im „Methylenmultiplett“ noch ein kleines Singulett für die 2-CH₃-Gruppe des sterisch ungünstigeren Isomeren **6II** enthalten ist. Gegen ein Isomerengemisch spricht der scharfe Schmelzpunkt von 120 bis 121 °C, während bei den anderen Isomerengemischen Schmelzintervalle von 10 °C und mehr gegeben waren.

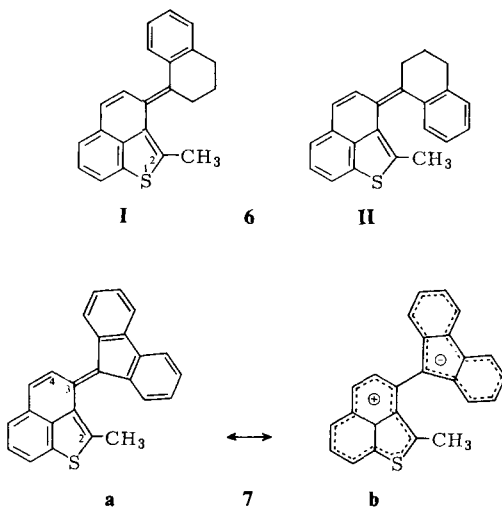
⁶⁾ R. *Gompper*, A. *Studeneer* und W. *Elser*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1019.

⁷⁾ H. W. *Moore* und W. *Weyler jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4132 (1970).

⁸⁾ D. H. *Williams* und I. *Fleming*, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 154, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

⁹⁾ H. *Pracejus* und G. *Wallura*, *J. Prakt. Chem.* **19**, 33 (1963).

¹⁰⁾ H. *Staudinger*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 3062 (1906).



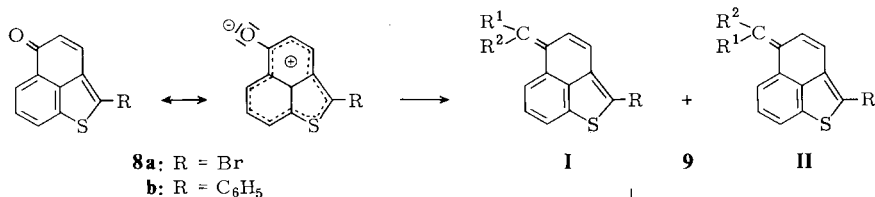
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** tritt die 2- CH_3 -Gruppe bei $\delta = 2.34$ als Singulett in Resonanz; H^4 erscheint als Dublett bei $\delta = 7.07$ mit $J = 10$ Hz; die restlichen Protonen sind in einem komplexen Multipllett von $\delta = 7.19 - 8.07$ vereinigt. Sichere Aussagen über die sterischen und elektronischen Gegebenheiten des Fulvalens **7** sind nur von der Dipolmomentbestimmung und der Röntgenstrukturbestimmung zu erwarten – letztere ist zur Zeit in der Durchführung. Nach Molekülmodellen kann **7** besonders wegen der starken sterischen Hinderung des Fluorenylidensrestes durch die 2- CH_3 -Gruppe nicht planar sein. Das Molekül dürfte sich dem sterischen Zwang entweder durch Verdrillung um die Doppelbindung zwischen den Ringsystemen oder durch Faltung (etwa des Fluorenteils) entziehen können. Im Falle einer Verdrillung des Moleküls müßte die polare Grenzstruktur **7b** bevorzugt sein; daraus sollte ein hohes Dipolmoment für das Fulvalen resultieren.

Die Reaktion des in 2-Stellung nichtsubstituierten Ketons **1b** mit 9-Carbonylfluoren bei 0°C führte nicht zum Erfolg; es trat zwar bei Zusammengeben der beiden Reaktanten eine intensive violette Farbe auf, die jedoch bereits nach 15 min in braungrün umschlug. Durch dünnschichtchromatographische Untersuchungen konnte die Zersetzung des Reaktionsproduktes bestätigt werden.

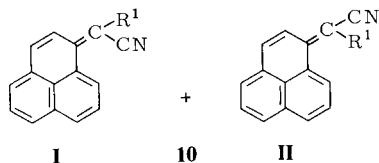
Die Thia-pseudophenalenone **8a** sowie **8b** reagieren sowohl mit Diphenylketen als auch mit den asymmetrischen Ketenen **3b** und **c** zu den stabilen Thia-pseudophenafulvenen **9a - c**, wobei im Falle von **9b**, Isomerengemische vorliegen, deren ungefähre Zusammensetzung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurden.

Zu Vergleichszwecken wurde Phenalenon sowohl mit *tert*-Butylcyanketen als auch mit Cyanmethylketen zu den Isomerengemischen **10a** und **b** umgesetzt. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dürfte das Isomerengemisch von **10a** zu 92% Isomeres **I** und zu 8% Isomeres **II** enthalten. Die ursprünglich beabsichtigte Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für die Rotation um die exocyclische Doppelbindung ist nicht möglich, da der Abstand zwischen den beiden *tert*-Butylsingulett für die Messung der

Koaleszenztemperatur sowohl in CDCl_3 als auch in $[\text{D}_6]$ Toluol zu gering ist. Wie in allen anderen Fällen gelang auch hier eine chromatographische Auftrennung der Isomeren nicht.



	R	R ¹	R ²
9a	Br	C_6H_5	C_6H_5
b/I u. b/II	Br	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CN
c/I u. c/II	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CN



	R ¹
10a/I u. a/II	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
b/I u. b/II	CH_3

Das Isomerengemisch von **10b** dürfte nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 86% aus Isomerem **I** und zu 14% aus Isomerem **II** bestehen.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, den Herren Dr. H. Seel, Dipl.-Chemiker W. Kramer, Dipl.-Chemiker G. Schäfer und Herrn W. Schubert (†) für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, den *Farbenfabriken Bayer AG* und der *Hoechst AG* für Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. – UV-Spektren: Spektralphotometer DMR 10 der Firma Carl Zeiss. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 Emit Fourier-Einheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311; die Messung der metastabilen Zerfälle erfolgte nach der DADT-Methode (direct analysis of daughter ions). – Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau, durchgeführt; der S- und Halogengehalt wurde nach der Schöniger-Methode bestimmt.

Säulenchromatographische Trennungen: Säule 90 cm Länge und 2.5 cm Innendurchmesser, Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0.063–0.200 mm). – Präparative Schichtchromatographie: Glasplatten 20 cm × 20 cm, 1.75 mm dicke Kieselgelschicht (Kieselgel 60 PF₂₅₄, „Merck“). – Die Lösungsmittel und verwendeten Reagentien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

2-Methyl-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol (2)

Methode 1: Eine Suspension von 1000 mg (5 mmol) 2-Methyl-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-on (**1a**) in 18.2 ml frisch destilliertem Bortrifluorid-etherat wird unter Kühlung mit einer Eis/

Kochsalzmischung tropfenweise zu einer gerührten Lösung von 362 mg (9.5 mmol) Natriumborhydrid in 3.2 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 6.4 ml wasserfreiem Diglyme gegeben. Anschließend wird 2 h bei Raumtemp., dann 2 h bei 70°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemp. wird die Lösung auf Eis/Salzsäure gegeben, das abgeschiedene Öl mit Ether extrahiert, und die vereinigten etherischen Auszüge werden über MgSO₄ getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende dunkelgrüne Öl wird mittels präparativer Schichtchromatographie gereinigt. Nach ca. 3 Wochen im Kühlschrank werden die orange gefärbten Kristalle aus n-Hexan umkristallisiert. Ausb. 657 mg (65%), Schmp. 54–55°C.

Methode 2: Zu einer Lösung von 200 mg (1.0 mmol) **1a**, 70 mg (1.1 mmol) Natriumcyanotrihydridoborat und einer Spur Methylorange in 40 ml Methanol wird 2 N methanolische Salzsäure bis zum Indikatorumschlag nach rot (pH 3) gegeben. Der rote Farbton wird durch Zutropfen von weiterer methanolischer Salzsäure unter Rühren aufrechterhalten; nach ungefähr 10 min bleibt der Farbton bestehen. Es wird noch 45 min bei Raumtemp. gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Säulenchromatographie mit Chloroform läßt man das erhaltene Öl im Kühlschrank kristallisieren, orange Kristalle, Ausb. 192 mg (95%).

IR (KBr): 3420 (OH), 3050 (OH), 2970 (OH), 2930 (CH), 2860 (CH), 1615 cm⁻¹ (C=C). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 224 (4.423), 246 (4.303), 304 (sh), 312 (3.783), 340 (sh), 349 nm (3.725). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.78 (d, CH₃, *J* = 7 Hz), 5.33 (q, H², *J* = 7 Hz), 6.88 (d, H⁴, *J* = 9 Hz), 7.06–7.38 (m, H⁶, H⁷), 7.23 (d, H⁵, *J* = 9 Hz), 7.48 (dd, H⁸, *J*_o = 9, *J*_m = 0.8 Hz). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 202 (34, M⁺), 201 (6), 200 (8), 187 (100), 171 (12), 159 (3), 158 (7), 139 (6), 127 (4), 115 (33), 114 (4), 113 (3).

C₁₂H₁₀OS (202.3) Ber. C 71.25 H 4.98 S 15.85 Gef. C 71.00 H 4.91 S 15.97

3-(Diphenylmethyl)-2-methyl-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen (5a): Eine Lösung von 200 mg (1 mmol) **1a** und 194 mg (1 mmol) Diphenylketen (**3a**) in 10 ml wasserfreiem Benzol wird unter spülender Argon-Atmosphäre 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80°C)/Benzol (2:1) wird das noch schmierige Produkt durch Reiben mit einem Spatel unter Zugabe von etwas n-Hexan kristallin. Aus n-Hexan orange Kristalle, Ausb. 196 mg (56%), Schmp. 168°C.

IR (KBr): 3020 (CH), 2910 (CH), 695 cm⁻¹ (C₆H₅). – UV (Cyclohexan): λ_{\max} (lg ϵ) = 296 (4.006), 328 (sh), 340 (4.141), 433 nm (4.188). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.56 (s, CH₃), 6.46 (d, H⁴, *J* = 10 Hz), 6.78 (d, H⁵, *J* = 10 Hz), 6.96–7.24 (m, H⁷, H⁶, H_{aromat.}), 7.44 (dd, H⁸, *J*_o = 8, *J*_m = 1 Hz). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 350 (7, M⁺), 335 (4), 272 (5), 259 (10), 258 (11), 239 (4), 200 (8), 182 (4), 150 (5), 121 (5), 105 (9), 58 (100), 57 (99).

C₂₅H₁₈S (350.5) Ber. C 85.86 H 5.18 S 9.15 Gef. C 85.39 H 5.41 S 8.93

3-(Diphenylmethyl)-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen (5b): Aus 186 mg (1 mmol) 3H-Naphtho[1,8-bc]thiophen-3-on (**1b**)¹¹, 194 mg (1 mmol) Diphenylketen (**3a**) in 5 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**; gelbe Kristalle aus n-Hexan, Ausb. 118 mg (35%), Schmp. 145–150°C.

IR (KBr): 3050 (CH), 700 cm⁻¹ (C₆H₅). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 336 (83, M⁺), 335 (50), 258 (22), 186 (14), 182 (17), 159 (28), 150 (42), 121 (8), 105 (100).

C₂₄H₁₆S (336.5) Ber. C 85.67 H 4.79 S 9.52 Gef. C 84.11 H 3.87 S 8.81

3,3-Dimethyl-2-[2-methyl-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-yliden]butyronitril (5c): Aus 400 mg (2 mmol) **1a** und 302 mg (1 mmol) 2,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von *tert*-Butylcyanketen **3b**) in 10 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80°C)/Benzol (3:2) und Umkristallisieren aus n-Hexan gelbe Kristalle, Ausb. 209 mg (75%), Schmp. 134°C.

IR (KBr): 3030 (CH), 2970 (CH), 2860 (CH), 2160 cm⁻¹ (C \equiv N). – UV (Methanol): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 (4.282), 271 (4.265), 402 nm (4.155). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.57 (s, C(CH₃)₃),

2.72 (s, CH₃), 7.07 (d, H⁴, *J* = 10 Hz), 7.45 (d, H⁵, *J* = 10 Hz), 7.31–7.84 (m, H⁶–H⁸). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 279 (28, M⁺), 264 (43), 249 (5), 234 (3), 233 (8), 223 (100), 208 (11), 196 (12), 195 (13), 163 (2), 152 (4), 151 (4), 139 (3), 111 (6), 110 (4).

C₁₈H₁₇NS (279.4) Ber. C 77.37 H 6.13 N 5.01 S 11.47
Gef. C 77.17 H 6.11 N 5.06 S 11.53

2-[2-Methyl-3H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-yliden]propionitril (**5d**): 600 mg (3 mmol) **1a** und 327 mg (1.5 mmol) 2,5-Diazo-3,6-dimethyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von Cyanmethylketen **3c**) in 20 ml wasserfreiem Benzol werden unter N₂-Atmosphäre 4 h analog **5a** zum Rückfluß erhitzt. Nach Säulenchromatographie mit Benzol und Umkristallisieren aus n-Hexan orange Kristalle, Ausb. 526 mg (37%), Schmp. 130–141 °C. – Isomerenzusammensetzung: Isomeres I ca. 76%, Isomeres II ca. 24%.

IR (KBr): 3050 (CH), 2910 (CH), 2850 (CH), 2170 cm⁻¹ (C≡N). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ε) = 248 (4.443), 268 (4.426), 385 nm (4.404). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.09 (s, 2-CH₃ von II), 2.30 (s, 9-CH₃ von I), 2.56 (s, 9-CH₃, II), 2.75 (s, 2-CH₃, I), 6.88–7.79 (m, H⁴–H⁸, II). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 237 (100, M⁺), 236 (57), 222 (28), 221 (24), 210 (19), 209 (32), 208 (35), 197 (53), 195 (18), 189 (15), 188 (9), 165 (6), 164 (5), 163 (8), 152 (11), 151 (8), 150 (5), 139 (10), 118 (9), 104 (31).

C₁₅H₁₁NS (237.3) Ber. C 75.91 H 4.67 N 5.90 S 13.50
Gef. C 76.03 H 4.65 N 6.11 S 13.34

2-Methyl-3-(1-tetralinyliden)-3H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**6**): 600 mg (3 mmol) **1a** in 30 ml wasserfreiem Benzol und 474 mg (3 mmol) 1-Carbonyltetralin⁹⁾ in 30 ml wasserfreiem n-Hexan werden analog **5a** unter N₂-Atmosphäre 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80 °C)/Benzol (3:1) und Umkristallisieren aus n-Hexan, orange Kristalle, Ausb. 443 mg (47%), Schmp. 120–121 °C.

IR (KBr): 3060 (CH), 3030 (CH), 2940 (CH), 2900 (CH), 2860 (CH), 2840 cm⁻¹ (CH). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 258 (4.293), 334 (3.764), 410 nm (3.889). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.43 (s, CH₃), 1.86–2.59 (m, [CH₂]₃), 6.54 (d, H⁴, *J* = 10 Hz), 7.02–7.52 (m, H⁵–H⁸ und H_{aromat.}). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 314 (5, M⁺), 299 (6), 271 (3), 245 (5), 229 (7), 214 (7), 200 (6), 199 (6), 198 (3), 186 (4), 185 (4), 172 (4), 171 (3), 115 (3), 58 (100).

C₂₂H₁₈S (314.5) Ber. C 84.03 H 5.76 S 10.19 Gef. C 83.57 H 5.72 S 9.68

3-(9-Fluorenyliden)-2-methyl-3H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**7**): Aus 192 mg (1 mmol) 9-Carbonylfluoren¹⁰⁾ in 10 ml wasserfreiem n-Hexan und 200 mg (1 mmol) **1a** in 15 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80 °C)/Benzol (5:1) und Umkristallisieren aus n-Hexan metallisch gold-glänzende Kristalle, Ausb. 212 mg (61%), Schmp. 134 °C.

IR (KBr): 3040 (CH), 2935 cm⁻¹ (CH). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 256 (4.533), 299 (4.186), 508 nm (4.241). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.34 (s, CH₃), 7.07 (d, H⁴, *J* = 10 Hz), 7.19 bis 8.07 (m, H⁵–H⁸, Fluorenyliden-H). – MS (70 eV): *m/e* (%) = 348 (2, M⁺), 333 (3), 224 (4), 170 (5), 165 (6), 156 (8), 155 (8), 149 (15), 141 (10), 128 (6), 120 (12), 119 (13), 106 (19), 105 (4), 77 (100).

C₂₆H₁₆S (348.5) Ber. C 86.17 H 4.62 S 9.20 Gef. C 86.23 H 4.64 S 8.93

2-Brom-5-(diphenylmethyl)-5H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**9a**): Aus 265 mg (1 mmol) 2-Brom-5H-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on (**8a**)¹¹⁾ und 194 mg (1 mmol) Diphenylketen (**3a**) in 5 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**; es wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80 °C) und Umkristallisieren aus n-Hexan rote, glänzende Kristalle, Ausb. 178 mg (43%), Schmp. 143–145 °C.

¹¹⁾ R. Neidlein und H. Seel, Angew. Chem. **88**, 810 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 775 (1976).

IR (KBr): 3050 (CH), 700 cm^{-1} (C_6H_5). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 327 (4.021), 378 (sh), 379 nm (4.308). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 6.62 (d, H^4 , J = 10 Hz), 6.89–7.62 (m, H^3 , H^6 – H^8 , $\text{H}_{\text{aromat.}}$). – MS (70 eV): m/e (%) = 416 (23, M^+), 414 (22, M^+), 372 (4), 370 (6), 352 (4), 350 (2), 336 (28), 335 (14), 334 (12), 333 (7), 332 (12), 302 (3), 289 (4), 259 (5), 258 (10), 150 (18), 122 (14), 121 (100).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{BrS}$ (415.4) Ber. C 69.40 H 3.46 S 7.21 Gef. C 69.19 H 3.64 S 7.23

2-[2-Brom-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-yliden]-3,3-dimethylbutyronitril (**9b**): Aus 530 mg (2 mmol) **8a**¹¹⁾ und 302 mg (1 mmol) 2,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von **3b**) in 10 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**. Nach Säulenchromatographie mit Petrolether (Sdp. 60–80°C)/Benzol (7:3) und Umkristallisieren aus n-Hexan gelbe Kristalle, Ausb. 169 mg (49%), Schmp. 144–146°C.

IR (KBr): 3050 (CH), 2960 (CH), 2170 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – MS (70 eV): m/e (%) = 345 (12, M^+), 343 (11, M^+), 330 (57), 328 (55), 264 (9), 251 (15), 250 (11), 249 (11), 234 (45), 225 (100), 208 (9), 207 (9), 197 (20), 196 (23), 153 (11), 152 (12), 125 (8).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{BrNS}$ (344.3) Ber. C 59.30 H 4.09 N 4.06 Gef. C 59.44 H 4.27 N 4.33

3,3-Dimethyl-2-[2-phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-yliden]butyronitril (**9c**): 525 mg (2 mmol) 2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-on (**8b**)¹²⁾ und 302 mg (1 mmol) 2,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von **3b**) in 10 ml wasserfreiem Benzol werden analog **5a** unter Argonatmosphäre 40 min zum Sieden erhitzt. Nach Säulenchromatographie und Umkristallisieren aus n-Hexan orange Kristalle. Ausb. 421 mg (64%), Schmp. 155–158°C. Isomerenzusammensetzung: **I** ca. 93%, **II** ca. 7%.

IR (KBr): 2960 (CH), 2180 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 690 cm^{-1} (C_6H_5). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 245 (4.122), 302 (4.122), 417 nm (4.298). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.54 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von **I**), 1.56 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von **II**), 7.11–7.72 (m, H^3 , H^4 , H^7 und C_6H_5 von **I** und alle $\text{H}_{\text{aromat.}}$ von **II**), 7.83 (dd, J_o = 8, J_m = 0.8 Hz, H^8 von **I**), 9.00 (dd, J_o = 8, J_m = 0.8 Hz, H^6 von **I**). – MS (70 eV): m/e (%) = 341 (15, M^+), 326 (100), 311 (4), 310 (7), 296 (6), 285 (16), 284 (8), 227 (18), 185 (14), 184 (25), 170 (11), 169 (10), 154 (13), 115 (8), 114 (6), 113 (3).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NS}$ (341.4) Ber. C 80.90 H 5.60 N 4.10 S 9.38
Gef. C 80.83 H 5.68 N 4.31 S 9.56

3,3-Dimethyl-2-(phenalen-1-yliden)butyronitril (**10a**): Aus 360 mg (2 mmol) Phenalenon¹³⁾ und 302 mg (1 mmol) 1,5-Diazido-3,6-di-*tert*-butyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von **3b**) in 10 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**. Es wird 1 h unter Argonatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Umkristallisieren aus n-Hexan liefert orange Kristalle, Ausb. 389 mg (75%). Isomerenzusammensetzung: **I** ca. 92%, **II** ca. 8%.

IR (KBr): 3040 (CH), 2960 (CH), 2170 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ) = 258 (4.455), 413 nm (4.267). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.51 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von **I**), 1.59 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von **II**), 6.91 (d, J = 10 Hz, H^2 von **I**), 7.12–7.91 (m, H^3 – H^8 von **I** und H^2 – H^9 von **II**), 8.89 (dd, J_o = 7.8, J_m = 0.8 Hz, H^9 von **I**). – MS (70 eV): m/e (%) = 259 (31, 3, M^+), 244 (100), 229 (12.7), 228 (15.0), 227 (15.3), 214 (18.7), 203 (14.0), 202 (26.0), 201 (23.3), 190 (6.3), 189 (10.3), 171 (23.5), 170 (5.0), 165 (10.0), 164 (9.3), 163 (23.4), 102 (11.3), 100 (6.7).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}$ (259.4) Ber. C 87.99 H 6.60 N 5.40 Gef. C 87.22 H 6.48 N 5.23

2-(Phenalen-1-yliden)propionitril (**10b**): Aus 540 mg (3 mmol) Phenalenon¹³⁾ und 327 mg (1.5 mmol) 2,5-Diazido-3,6-dimethyl-1,4-benzochinon (zur Erzeugung von **3c**) in 30 ml wasserfreiem Benzol analog **5a**. Unter N_2 -Atmosphäre wird 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Säulen-

¹²⁾ R. Neidlein und A. D. Kraemer, Angew. Chem. **89**, 48 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 49 (1977).

¹³⁾ S. Hünig und E. Wolff, Liebigs Ann. Chem. **732**, 7 (1970); **732**, 26 (1970).

chromatographie und Umkristallisieren aus n-Hexan orange Kristalle, Ausb. 450 mg (69%), Schmp. 80–95°C. Isomerenzusammensetzung: **I** 86%, **II** 14%.

IR (KBr): 3050 (CH), 2920 (CH), 2860 (CH), 2180 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 253 (4.457), 280 (sh), 295 (sh), 399 nm (4.313). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 2.24 (s, CH_3 von **I**), 2.37 (s, CH_3 von **II**), 6.57–7.87 (m, H^4 – H^8 von **I** und H^4 – H^9 von **II**), 8.98 (d, H^9 von **I**, J = 8 Hz). – MS (70 eV): m/e (%) = 217 (100, M^+), 216 (62), 215 (12), 214 (31), 191 (5), 190 (20), 189 (40), 188 (7), 187 (9), 176 (6), 166 (3), 165 (30), 164 (18), 163 (19), 162 (2), 150 (2), 115 (6), 114 (2), 113 (1), 112 (6).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}$ (217.3) Ber. C 88.44 H 5.10 N 6.44 Gef. C 87.94 H 5.09 N 6.73

[296/77]