

Heterocyclische 12- $\pi$ - und 14- $\pi$ -Systeme, XXIX<sup>1)</sup>

## Reaktionsverhalten der in 2-Stellung nichtsubstituierten Thiapseudophenalenone

Richard Neidlein\* und Gerhard Humburg<sup>2)</sup>Pharmazeutisch-Chemische Institute der Universitäten Karlsruhe und Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 23. März 1978

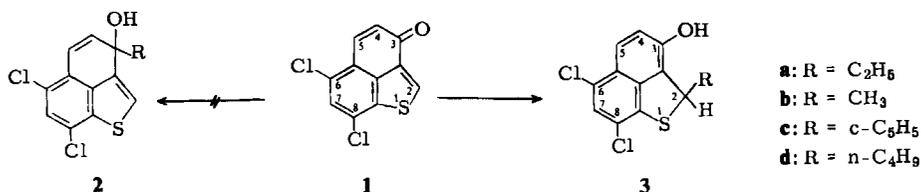
Die Reaktion von 6,8-Dichlor-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-on (1) mit Grignard-Reagentien führt unter 1,4-Addition zu den phenolischen Derivaten 3*a*–*d*. Mit Cyclopentadienyllithium und nach anschließender Methylierung wird 4 erhalten, das wahrscheinlich als Isomerengemisch 4*B,C* vorliegt. Die Dehydratisierung von 5 führt ausschließlich zu 6. Das Keton 7 wird zum Alkohol 8 reduziert, der anschließend unter saurer Katalyse zu dem Isomerengemisch 9 und 10 dehydratisiert. Die Reduktion des Ketons 1 ergibt ausschließlich das 6,8-Dichlor-2*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ol (12).

Heterocyclic 12  $\pi$  and 14  $\pi$  Systems, XXIX<sup>1)</sup>

## Reactivity of in the 2-Position Non-substituted Thiapseudophenalenones

The reaction of 6,8-dichloro-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-one (1) with Grignard reagents yields under 1,4-addition the phenolic derivatives 3*a*–*d*. 1 reacts with cyclopentadienyllithium to give, after methylation by diazomethane, 4 which is probably a mixture of the isomers 4*B,C*. Exclusively 6 is obtained by dehydration of 5. The ketone 7 can be reduced to the alcohol 8, which yields a mixture of the two isomers 9 and 10 by elimination of water under acidic catalysis. The hydrogenation of the ketone 1 with LiAlH<sub>4</sub> yields only 6,8-dichloro-2*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ol (12).

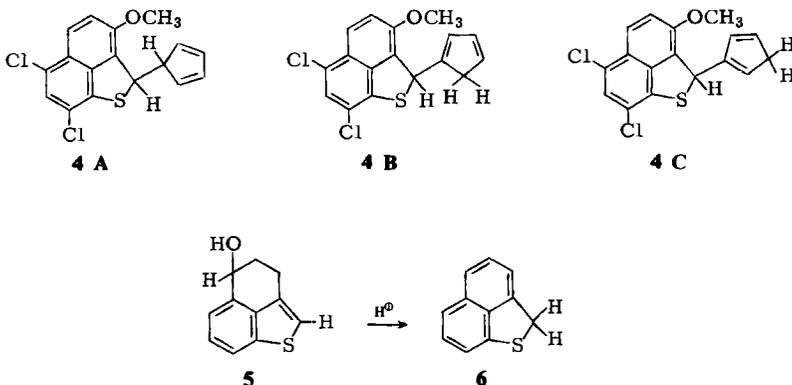
Kürzlich berichteten wir<sup>3)</sup> über die Synthese des zu Phenalenon iso- $\pi$ -elektronischen 6,8-Dichlor-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ons (1), und im folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen über das Reaktionsverhalten dieses „Thiapseudophenalenons“ (1) sowie anderer verwandter Ketone mitgeteilt werden.



Wird 1 mit Alkyl-Grignard-Verbindungen umgesetzt, so entstehen unter 1,4-Addition die 2-Alkyl-2*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ol-Derivate 3*a*–*d*.

Im Aromatenbereich von **3a** tritt für  $H^7$  ein Singulett, für  $H^4$  und  $H^5$  ein AB-Dublett sowie für  $H^2$  ein Dublett eines Dubletts auf. Die Ursache dafür dürfte darin bestehen, daß infolge der Asymmetrie von C-2 die beiden chemisch nicht-äquivalenten Protonen der prochiralen  $CH_2$ -Gruppe unterschiedliche Kopplungskonstanten zu  $H^2$  haben<sup>4)</sup>. Entkopplungsexperimente beweisen die Abhängigkeit der Signale von  $H^2$  und  $-CH_2-CH_3$ . Hätte hingegen **1** mit Ethylmagnesiumbromid unter 1,2-Addition reagiert, so wäre **2a** entstanden, das für  $H^2$  sowie  $H^7$  jeweils ein Singulett im Aromatenbereich aufweisen müßte.

Wird das aus Cyclopentadienyllithium und **1** ebenfalls erhältliche **3c** mit Diazomethan methyliert, so kann **4** chromatographisch isoliert werden.

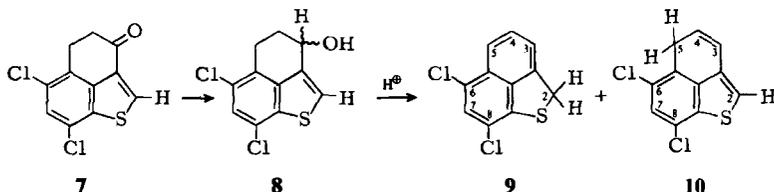


$H^2$  tritt als Singulett in Resonanz; die fehlende vicinale Kopplung schließt die Struktur **4A** eindeutig aus. Dem Spektrum ist jedoch nicht zu entnehmen, ob eines der beiden Isomeren **4B** oder **4C** bzw. eine Mischung beider Verbindungen vorliegt; die Protonen des Cyclopentadienylrings geben zwei komplizierte Multipletts, die nicht mehr zu analysieren sind.

Versuche, den Ether **4** schonend mit Chloranil oder Dichlordicyanbenzochinon bzw. Tritylperchlorat zum entsprechenden Fulvalen zu dehydrieren, lieferten in allen Fällen polymere Zersetzungsprodukte.

Wird das von Hawthorne und Porter<sup>5)</sup> sowie von Campaigne und Knapp<sup>6)</sup> beschriebene 5*H*-Naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on oder das 2-Brom-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-on<sup>7)</sup> zum 4,5-Dihydro-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-ol (**5**) reduziert und anschließend mit *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol unter Stickstoffatmosphäre erhitzt, so entsteht unter Eliminierung von Wasser ausschließlich 2*H*-Naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**6**), während die 3*H*- bzw. 5*H*-Isomeren unter diesen Reaktionsbedingungen nicht nachgewiesen werden konnten. **6** hatten bereits Folli und Mitarbb.<sup>8)</sup> in reiner Form durch Reduktion von 2*H*-Naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2-on erhalten.

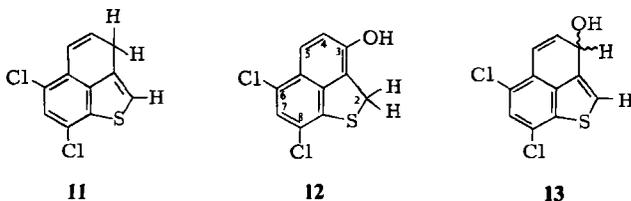
Die Reduktion des 6,8-Dichlor-4,5-dihydro-3*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-3-ons (**7**)<sup>3)</sup> mit  $LiAlH_4$  in Tetrahydrofuran führt zum Alkohol **8**; dieser läßt sich in Benzol mit *p*-Toluolsulfonsäure dehydratisieren. Eine Analyse des  $^1H$ -NMR-Spektrums des Reaktionsprodukts zeigt, daß das 2*H*-Isomere **9** zu etwa 75%, das 5*H*-Isomere **10** zu nahezu 25% entstanden sind.



Die Konstitution **9** ergibt sich aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.  $\text{H}^7$  tritt bei  $\delta = 7.28$  in Resonanz,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$  und  $\text{H}^5$  geben ein Multiplett ( $\delta = 7.31 - 7.81$ ), während die Methylenprotonen  $\text{H}^2$  als Dublett bei  $\delta = 4.73$  erscheinen. Vermutlich handelt es sich um eine long-range-Kopplung zwischen  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^5$ , die auch bei der Verbindung **12** auftritt.

In Verbindung **10** treten die Methylenprotonen  $\text{H}^5$  als Multiplett (fünf Linien) bei  $\delta = 3.68$  in Resonanz. Der Zusammenhang der Protonensignale von  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$  in Verbindung **10** läßt sich durch Entkoppeln der  $\text{H}^3$ -Protonen nachweisen. Aus den Triplets von Dubletts der Protonen  $\text{H}^3$  sowie  $\text{H}^4$  wird ein AB-System,  $\text{H}^2$  erscheint als Singulett. Die neben **10** denkbare Konstitution **11** ist unwahrscheinlich, da aus **8** nach bekanntem Reaktionsmechanismus zunächst **10** entstehen muß. Eine Verbindung der Konstitution **11** ist wie bereits erwähnt nicht beständig und würde sich sofort zu **9** umlagern, analog den Ergebnissen bei der Dehydratisierung des Alkohols **5** zur Verbindung **6**.

Das 5H-Isomere **10** wandelt sich bei Zugabe von Trifluoressigsäure vollständig in das 2H-Isomere **9** um. Das läßt darauf schließen, daß bei der Dehydratisierung des Alkohols **8** mit *p*-Toluolsulfonsäure zunächst **10** entsteht; eine Protonierung an C-2 und die Deprotonierung an C-5 führt zu **9**.



Reduziert man **1** mit  $\text{LiAlH}_4$ , so erhält man ausschließlich das Naphtholderivat **12** und nicht den Alkohol **13**.

Die Konstitution von **12** wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen: Im aromatischen Bereich beobachtet man die Signale von drei Protonen, während **13** nur zwei Protonen in diesem Bereich zuläßt. In Verbindung **12** wäre das Signal von  $\text{H}^5$  bei tiefstem Feld zu erwarten; es sollte durch  $\text{H}^4$  zum Dublett und durch long-range-Kopplung mit den Methylenprotonen  $\text{H}^2$  zusätzlich zum Triplett aufgespalten erscheinen. Tatsächlich tritt das Signal mit dem größten  $\delta$ -Wert als Dublett von Triplets auf mit  $J_{4,5} = 8.8$  und  $J_{2,5} = 1$  Hz und belegt damit die Konstitution **12**.

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 Dipl.-Chem. W. Kramer, Dipl.-Chem. G. Schäfer und G. Beutel für die  $^1\text{H-NMR}$ - sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Bereitstellung 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. –  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E mit Fourier-Einheit der Firma Bruker-Physik AG., Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311; die Messung der metastabilen Zerfälle erfolgte nach der DADI-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 50 cm Länge und 2.5 cm Innendurchmesser, Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0.063–0.200 mm). – Präparative Schichtchromatographie: Glasplatten 20 cm  $\times$  20 cm, 1.75 mm dicke Kieselgelschicht (Kieselgel 60 PF<sub>254</sub>, „Merck“). – Die Lösungsmittel und verwendeten Reagentien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.

6,8-Dichlor-2-ethyl-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol (**3a**): 1020 mg (4.0 mmol) 6,8-Dichlor-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-on (**1**) werden unter Stickstoff-Atmosphäre einer Grignard-Lösung aus 121.5 mg (5.0 mmol) Magnesium und 545 mg (5.0 mmol) Ethylbromid in 20 ml Ether portionsweise innerhalb 30 min zugegeben; 1 h wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, danach mit 10 ml Eiswasser, 10 ml 18proz. Salzsäure zersetzt. Die etherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether extrahiert, die vereinigten Extrakte mit 20 ml gesättigter  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung, 20 ml gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, 20 ml Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Der Rückstand der etherischen Lösung wird aus 10 ml  $\text{CCl}_4$  umkristallisiert; gelbes Pulver, Ausb. 378 mg (33%), Schmp. 151–152°C.

IR (KBr): 3280 (OH), 1575 (Ar), 1100  $\text{cm}^{-1}$  (C–O). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.01 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7.3 Hz), 1.8–2.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.27 (dd, 1H,  $\text{H}^2$ ,  $J$  = 3.3, 8.5 Hz), 5.37 (s, 1H, OH), 7.02 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.8 Hz), 7.22 (s, 1H,  $\text{H}^7$ ), 7.77 (d, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 8.8 Hz). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 286 (15, I), 284 (25,  $\text{M}^+$ ), 257 (69, I, M –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 255 (100, M –  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), 220 (14, M –  $\text{C}_2\text{H}_5$  – Cl), 192 (21, M –  $\text{C}_2\text{H}_5$  – Cl – CO), 156 (15, M –  $\text{C}_2\text{H}_5$  – Cl – CO – HCl).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{OS}$  (285.2) Ber. C 54.75 H 3.53 Gef. C 54.65 H 3.40

6,8-Dichlor-2-methyl-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol (**3b**): 510 mg (2.0 mmol) **1** werden unter Stickstoff-Atmosphäre zu einer Grignard-Lösung aus 60.75 mg (2.5 mmol) Magnesium und 357.5 mg (2.5 mmol) Methyljodid analog **3a** gegeben. Im instabilen braunen Rückstand der etherischen Lösung wurde **3b** massenspektrometrisch und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Ausb. 80 mg (15%), Schmp. 90°C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.8 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 6 Hz), 5.23 (q, 1H,  $\text{H}^2$ ,  $J$  = 6 Hz), 6.9 (d, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J$  = 8.5 Hz), 7.19 (s, 1H,  $\text{H}^7$ ), 7.7 (d, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J$  = 8.5 Hz). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 274 (4, I), 272 (22, I), 270 (32,  $\text{M}^+$ ), 257 (69, I), 255 (100, M –  $\text{CH}_3$ ), 192 (11, M –  $\text{CH}_3$  – Cl – CO).

6,8-Dichlor-2-(2,4-cyclopentadien-1-yl)-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol (**3c**): Zu einer Grignard-Lösung aus 60.75 mg (2.5 mmol) Magnesium und 357.5 mg (2.5 mmol) Methyljodid in 20 ml Ether werden 165 mg (2.5 mmol) Cyclopentadien gegeben; nach vollständiger Umgrignardierung wird die Lösung mit 510 mg (2.0 mmol) **1** analog **3a** umgesetzt. Das instabile rohe Reaktionsprodukt **3c** konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Ausb. 200 mg (31%), Schmp. 190°C (Zers.).

UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ) = 230 (4.4), 253 (4.3), 323 (3.8), 338 (3.8), 354 nm (3.8). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 322 (10, I), 320 (14,  $\text{M}^+$ ), 255 (77, M –  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 254 (32, M –  $\text{C}_5\text{H}_6$ ), 226 (22, M –  $\text{C}_5\text{H}_6$  – CO), 220 (11, M –  $\text{C}_5\text{H}_5$  – Cl), 192 (19, M –  $\text{C}_5\text{H}_5$  – CO – HCl), 191 (12, M –  $\text{C}_5\text{H}_6$  – CO – Cl), 156 (24, M –  $\text{C}_5\text{H}_6$  – CO – 2 Cl), 66 (100,  $\text{C}_5\text{H}_6^+$ ).

*2-Butyl-6,8-dichlor-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol* (**3d**): Zu einer Suspension von 255 mg (1.0 mmol) **1** in 5 ml Ether werden 0.6 ml (1.19 mmol) *n*-Butyllithium eingespritzt, 15 min bei Raumtemp. gerührt und dann mit 5 ml Eiswasser zersetzt. Man säuert mit verd. Salzsäure auf pH 3 an, extrahiert zweimal mit je 20 ml Ether, wäscht dreimal mit je 10 ml Wasser und trocknet die vereinigten Extrakte über  $MgSO_4$ ; braunes, instabiles Reaktionsprodukt, das nur massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Ausb. 150 mg (48%); Schmp. 135°C (Zers.).

MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 314 (8, I), 312 (12,  $M^+$ ), 255 (100,  $M - C_4H_9$ ), 220 (21,  $M - C_4H_9 - Cl$ ), 192 (20,  $M - C_4H_9 - CO - HCl$ ).

*6,8-Dichlor-2-(1,3- oder 1,4-cyclopentadien-1-yl)-3-methoxy-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen* (**4 B** bzw. **C**): Bei -50°C werden zu einer Lösung von 400 mg (6.0 mmol) Cyclopentadien in 40 ml Ether 11 ml (10 mmol) Lithiumdiisopropylamid-Suspension gegeben; zur vollständigen Anionisierung läßt man auf 0°C auftauen und kühlt anschließend wieder auf -40°C ab. Dann gibt man 1.5 g (5.9 mmol) **1** in mehreren Portionen innerhalb von 10 min zu, läßt auftauen, rührt 4–6 h bei Raumtemp., zersetzt dann mit 10 ml Eiswasser und extrahiert dreimal mit je 50 ml Ether. Die wäßrige Phase wird mit verd. Salzsäure bis zu pH 3 angesäuert, dann erneut dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert; die vereinigten Extrakte werden mit 50 ml verd. Salzsäure und 100 ml Wasser gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. In die mit Eis gekühlte Etherlösung destilliert man Diazomethan/Ether, hergestellt aus 8.6 mg (40 mmol) Diactin, 2 g Kaliumhydroxid, 3 ml Wasser und 70 ml Ether. Man rührt 6 h bei Raumtemp., engt die Lösung i. Vak. ein und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel mit Benzol. Das Eluat wird mit 5 g basischem  $Al_2O_3$  i. Vak. bis zur Trockne eingeeengt, das verbleibende Pulver im Soxhlet mit 200 ml *n*-Hexan extrahiert; gelbbraune Kristalle. Ausb. 120 mg (6%); Schmp. 180°C (Zers.).

IR (KBr): 2960, 2880 (C–H), 1610 (C=C), 1270  $cm^{-1}$  (C–O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ): 208 (4.3), 276 (4.0), 407 nm (4.0). –  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ,  $CD_3NO_2$ ):  $\delta$  = 3.98 (s, 1H,  $H^2$ ), 4.05 (s, 3H,  $OCH_3$ ), 6.1–6.4 (m, 4H,  $C_5H_5$ ), 7.22 (s, 1H,  $H^7$ ), 7.29 (d, 1H,  $H^4$ ,  $J$  = 9 Hz), 7.8 (d, 1H,  $H^5$ ,  $J$  = 9 Hz), 7.19–7.32 (m, 1H,  $C_5H_5$ ). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 336 (24, I), 334 (34,  $M^+$ ), 319 (8,  $M - CH_3$ ), 269 (100,  $M - C_5H_5$ ), 254 (13,  $M - CH_3 - C_5H_5$ ), 226 (8,  $M - CH_3 - C_5H_5 - CO$ ).

$C_{17}H_{12}Cl_2OS$  (335.2) Ber. C 60.91 H 3.61 Cl 21.15 S 9.56

Gef. C 61.22 H 3.75 Cl 21.47 S 9.30

*2H-Naphtho[1,8-bc]thiophen* (**6**): 330 mg (1.7 mmol) 4,5-Dihydro-3*H*-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-ol (**5**)<sup>41</sup> werden mit 60 mg (0.3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 90 ml Benzol am Wasserabscheider 1 h erhitzt. Man engt anschließend auf 2 ml ein, entwickelt auf einer Säule mit 2 ml sauerstofffreiem Benzol und eluiert mit sauerstofffreiem Petrolether (60–80°C). Der Rückstand des Eluats (ca. 150 ml) wird in 40 ml Petrolether (60–80°C) gelöst; nach Eindampfen unter Stickstoffatmosphäre erhält man rötliche Kristalle. Ausb. 165 mg (55%); Schmp. 82–84°C (Lit.<sup>8)</sup> 83–85°C).

IR (KBr): 3050 (Ar), 2920 (C–H), 1580  $cm^{-1}$  (Ar). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 213 (4.4), 241 (4.3), 319 (3.9), 333 nm (3.8). –  $^1H$ -NMR (60 MHz,  $CCl_4$ ):  $\delta$  = 4.7 (s, 2H,  $H^2$ ), 7.1–7.7 (m, 6H, arom. H).

*6,8-Dichlor-4,5-dihydro-3H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol* (**8**): Eine Lösung von 2.0 g (7.8 mmol) 6,8-Dichlor-4,5-dihydro-3*H*-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-on (**7**)<sup>31</sup> in 100 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemp. innerhalb von 90 min zu 380 mg (10 mmol)  $LiAlH_4$  in 20 ml Tetrahydrofuran getropft und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 5 ml Wasser zugegeben, die Lösung abgesaugt und das Filtrat über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Einengen der Lösung zur Trockne wird aus Ethanol/Wasser (1:1) umkristallisiert; grauweiße Substanz. Ausb. 1.7 g (84%); Schmp. 150–151°C.

IR (KBr): 3250 (OH), 2940, 2920, 2860 (C–H), 1570 (Ar), 1105  $cm^{-1}$  (C–O). –  $^1H$ -NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.8 (s, 1H,  $H^3$ ), 7.33 (s, 1H,  $H^7$ ), 7.43 (s, 1H,  $H^2$ ). – MS (70 eV): I = Chlor-

isotopenpeak;  $m/e$  (%) = 262 (8, I), 260 (30, I), 258 (48,  $M^+$ ), 257 (14,  $M - 1$ ), 240 (42,  $M - H_2O$ ), 205 (100,  $M - 18 - Cl$ ), 169 (28,  $M - 18 - Cl - HCl$ ).

$C_{11}H_8Cl_2OS$  (259.2) Ber. C 50.98 H 3.11 S 12.37 Gef. C 51.31 H 3.24 S 12.34

6,8-Dichlor-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen (9) und 6,8-Dichlor-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (10): 1.0 g (3.9 mmol) **8** werden in 70 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt, die Lösung auf 5 ml eingengt, auf einer Säule mit 5 ml Benzol entwickelt und mit Petrolether (60–80°C) eluiert. Der Rückstand des Eluats wird aus  $CCl_4$  umkristallisiert, orange Kristalle. Ausb. 742 mg (79%); Schmp. 162–163°C; Isomerenverhältnisse: **9**:**10**  $\approx$  75:25.

IR (KBr): 3060 (Ar), 2920 (C–H), 1610 (C=C), 1580  $cm^{-1}$  (Ar). – UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 220 (4.4), 241 (4.2), 250 (4.2), 326 (3.9), 351 nm (3.7). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CCl_4$ ,  $CD_3NO_2$ ): **9**:  $\delta$  = 4.73 (d, 2H,  $H^2$ ,  $J$  = 1.5 Hz), 7.28 (s, 1H,  $H^7$ ), 7.31–7.81 (m, 3H,  $H^3$ ,  $H^4$ ,  $H^5$ ).

**10**:  $\delta$  = 3.68 („quint“, 2H,  $H^5$ ,  $J$  = 3.8, 2.25 und 1.8 Hz), 6.01 (td, 1H,  $H^4$ ,  $J$  = 3.75, 9.8 Hz), 6.55 (td, 1H,  $H^3$ ,  $J$  = 2.25, 9.8 Hz), 6.94 („t“, 1H,  $H^2$ ,  $J$  = 1.5–2.0 Hz), 7.23 (s, 1H,  $H^7$ ). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 244 (11, I), 242 (60, I), 240 (84,  $M^+$ ), 239 (97,  $M - H$ ), 205 (100,  $M - Cl$ ), 170 (21,  $M - 2 Cl$ ), 169 (66,  $M - Cl - HCl$ ).

$C_{11}H_6Cl_2S$  (241.1) Ber. C 54.79 H 2.51 Cl 29.41 S 13.30

Gef. C 54.83 H 2.38 Cl 29.92 S 13.26

6,8-Dichlor-2H-naphtho[1,8-bc]thiophen-3-ol (12): Zu einer Lösung von 150 mg (4.0 mmol)  $LiAlH_4$  in 60 ml Tetrahydrofuran werden unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 15 min 255 mg (1.0 mmol) **1** portionsweise gegeben, wobei sich **1** während der Reaktion langsam auflöst. Nach beendeter Zugabe wird die grünliche Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt, mit 3 ml Wasser zersetzt, die Tetrahydrofuranlösung abgesaugt und über  $MgSO_4$  unter Lichtausschluß getrocknet. Die Lösung wird auf 1 ml eingengt, an einer Säule mit Chloroform/Essigester (1:1) chromatographiert; braune Kristalle. Ausb. 163 mg (63%); Schmp. 174–175°C.

IR (KBr): 3400 (OH), 1615, 1590 (C=C), 1090  $cm^{-1}$  (C–O). – UV (Methanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 233 (4.1), 255 (4.1), 322 (3.5), 363 (3.5), 354 nm (3.4). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.23 (s, 1H, OH), 4.68 (d,  $J$  = 1 Hz, 2H,  $H^2$ ), 7.07 (d, 1H,  $H^4$ ,  $J$  = 8.8 Hz), 7.23 (s, 1H,  $H^7$ ), 7.78 (td, 1H,  $H^5$ ,  $J$  = 8.8 und 1 Hz). – MS (70 eV): I = Chlorisotopenpeak;  $m/e$  (%) = 260 (6, I), 258 (28, I), 256 (40,  $M^+$ ), 255 (35,  $M - H$ ), 221 (14,  $M - Cl$ ), 192 (13,  $M - Cl - HCO$ ), 186 (14,  $M - 2 Cl$ ), 168 (56,  $M - 2 Cl - H_2O$ ), 117 (100).

$C_{11}H_6Cl_2OS$  (257.1) Ber. C 51.14 H 2.35 Cl 27.57 Gef. C 50.91 H 2.33 Cl 27.18

## Literatur

- 1) XXVIII. Mitteil.: R. Neidlein und E. Bernhard, *Angew. Chem.* **90**, 395 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 369 (1978).
- 2) G. Humburg, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- 3) R. Neidlein und G. Humburg, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 904.
- 4) I. O. Sutherland, *Ann. Reports, NMR Spectrosc.* **4**, 71 (1971).
- 5) D. G. Hawthorne und Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.* **19**, 1909 (1966).
- 6) E. Campaigne und D. R. Knapp, *J. Heterocycl. Chem.* **7**, 107 (1970).
- 7) R. Neidlein und H. Seel, *Angew. Chem.* **88**, 810 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 775 (1976).
- 8) U. Folli, D. Iarossi und F. Taddei, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 933.