

# Dibenzocycloocten-, Dibenzochalcocin- und Diarenochalconindione

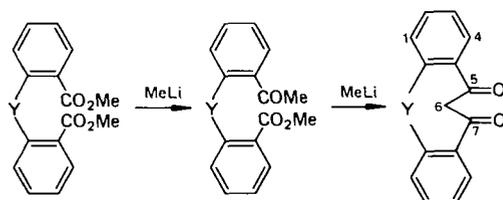
Dieter Hellwinkel\* und Siegbert Bohnet

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

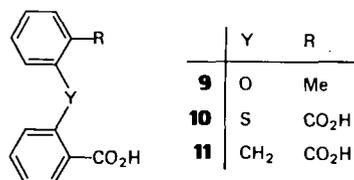
Eingegangen am 30. Januar 1987

Die 2,2'-Oxybis-, -Thiobis- und -Methylenbisbenzoesäureester **2a–c** reagieren mit Methylithium in Ether in schlechten Ausbeuten zu den 5*H*-Dibenzo[*b,g*]chalcocin-5,7(6*H*)-dionen **6a**, **7a** bzw. Dibenzo[*a,d*]cycloocten-5,7(6*H*,12*H*)-dion (**8**). Sehr gute Ausbeuten an derartigen Heterocyclen mit Sauerstoff (**6a–h**, **37**), Schwefel (**7a–h**, **38**) und Selen (**36**) als Schlüsselatom erhält man bei der Umsetzung von mit 2'-Acetyl- (bzw. -Propionyl-) und 2-Methoxycarbonyl-Gruppen versehenen Diarylethern (**21**, **22**, **25**), -sulfiden (**27**, **29**, **30**) und -seleniden (**33**) mit Natriumhydrid in siedendem Toluol. In analoger Weise lassen sich die um ein Ringglied erweiterten Dibenzo[*b,g*]oxonin-11,13(6*H*,12*H*)-dione **62a–c** und das 7*H*-Benzo[*h*]naphtho[1,8-*bc*]thionin-7,9(8*H*)-dion (**65**) herstellen. Bei der analogen Umsetzung eines vergleichbaren Benzophenonderivates **35** wird in einer Tandemreaktion Spiro[1*H*-inden-1,1'(3'*H*)-isobenzofuran]-3(2*H*),3'-dion (**41**) gebildet. – Unter Phasentransfer-Bedingungen lassen sich die Dibenzochalcocindione **6**, **7**, **36** sowie die entsprechenden Stickstoffcyclen **5** zu Gemischen von *C*- (**42–45**) und *O*-Alkylderivaten (**46–49**) umsetzen. Methylithium bzw. Diisobutylaluminiumhydrid liefern die Carbinole **50–54**. Mit Brom bzw. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden die an der Methylengruppe mono- oder dihalogenierten Produkte **56**, **57** erhalten; definiert nitriert ließ sich nur der Oxacyclus **6a**.

In einer vorangegangenen Arbeit haben wir gezeigt, daß 2,2'-(Organylimino)bisbenzoesäureester **1** mit Methylithium u. a. zu 12-Organyldibenzo[*b,g*]azocin-5,7(6*H*,12*H*)-dionen **5** reagieren, was mit intramolekularen Esterkondensationen der primär gebildeten Acetyl-Ester-Derivate **3** er-



Y	1	3	5
NR	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>5</b>
O	<b>2a</b>	<b>4a</b>	<b>6a</b>
S	<b>2b</b>	<b>4b</b>	<b>7a</b>
CH <sub>2</sub>	<b>2c</b>	<b>4c</b>	<b>8</b>



	Y	R
<b>9</b>	O	Me
<b>10</b>	S	CO <sub>2</sub> H
<b>11</b>	CH <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> H

## Dibenzocyclooctene-, Dibenzochalcocine-, and Diarenochalconindiones

2,2'-Oxybis-, -thiobis-, and -methylenbisbenzoic esters **2a–c** react with methylithium in ether to give low yields of 5*H*-dibenzo[*b,g*]chalcocine-5,7(6*H*)-diones **6a**, **7a**, and dibenzo[*a,d*]cyclooctene-5,7(6*H*,12*H*)-dione (**8**), respectively. Very good yields of such heterocycles with oxygen (**6a–h**, **37**), sulfur (**7a–h**, **38**) and selenium (**36**) as key atom are obtained when diaryl ethers (**21**, **22**, **25**), -sulfides (**27**, **29**, **30**), and -selenides (**33**) that contain 2'-acetyl- (or -propionyl-) and 2-methoxycarbonyl groups are treated with sodium hydride in boiling toluene. Analogously are prepared the dibenzo[*b,g*]oxonine-11,13(6*H*,12*H*)-diones **62a–c** and 7*H*-benzo[*h*]naphtho[1,8-*bc*]thionine-7,9(8*H*)-dione (**65**) which are expanded by one ring member. In the analogous reaction of a corresponding benzophenone derivative **35**, spiro[1*H*-indene-1,1'(3'*H*)-isobenzofuran]-3(2*H*),3'-dione (**41**) is formed in a tandem reaction. – Under phase transfer conditions the dibenzochalcocindiones **6**, **7**, **36** and also the corresponding nitrogen cycles **5** react to give mixtures of *C*- (**42–45**) and *O*-alkyl derivatives (**46–49**). Methylithium and diisobutylaluminium hydride provide the carbinols **50–54**. With bromine and SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, respectively, the methylene group is mono- or dihalogenated to the products **56**, **57**; defined nitration was only possible for the oxacycle **6a**.

klärt werden kann. Optimale Synthesen waren dann über die unabhängige Herstellung dieser Zwischenprodukte und ihre Umsetzung mit Natriumhydrid in siedendem Toluol möglich<sup>1,2)</sup>.

Da diese neuen Heterocyclen somit auf sehr einfache Weise zugänglich geworden waren und dazu auch noch sehr interessante stereochemische Verhaltensweisen an den Tag legten, wollten wir zum einen untersuchen, welchen Einfluß hier Hetero-Schlüsselatome anderer Größe auszuüben vermöchten, zum anderen prüfen, inwieweit sich diese Synthesemethode verallgemeinern ließe. Zu diesem Zwecke haben wir einige analoge Heterocyclen mit O, S, Se, aber auch CH<sub>2</sub>, an Stelle des Stickstoffs ausgewählt<sup>3)</sup>, deren Synthesen und chemische Eigenschaften Gegenstände der vorliegenden Arbeit sind. Die Behandlung der vielfältigen stereochemischen Probleme dieser und auch der analogen N-Verbindungen bleibt einer gesonderten Arbeit vorbehalten<sup>4)</sup>.

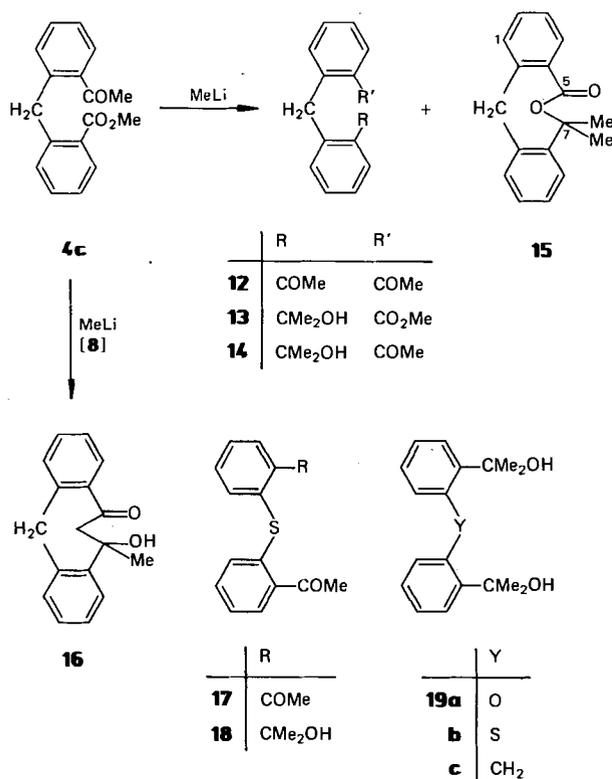
## 2,2'-Oxy-, -Thio- und -Methylenbisbenzoesäure-dimethylester **2a–c** und Methylithium

Als einfachster Weg zu den Titelverbindungen **6–8** bot sich wieder die Einwirkung von Methylithium auf die Biseester **2a–c** an, deren Synthesen zunächst beschrieben werden. So war 2,2'-Oxybisbenzoesäure-dimethylester (**2a**)

durch Oxidation und anschließende Verseifung aus 2-(2-Methylphenoxy)benzoesäure (**9**) zugänglich, die wiederum in einer Ullmann-Ether-Synthese<sup>5</sup> aus Kalium-2-brombenzoat, 2-Methylphenol und Natriummethanolat in Gegenwart von Kupfer hergestellt wurde. Die analoge Schwefelverbindung **2b** wurde über eine vergleichbare Kondensation<sup>6</sup> von 2-Mercaptobenzoessäure mit 2-Iodbenzoesäure-methylester zu 2,2'-Thiobisbenzoesäure (**10**), deren Umwandlung zum Dichlorid und anschließende Verseifung mit Methanol hergestellt. Die Synthese des 2,2'-Methylenbisbenzoesäuredimethylesters (**2c**) schließlich erfolgte via Phasen-Transferkatalysierte Oxidation von Dibenzosuberenon<sup>7</sup>, Clemmensen-Reduktion der erhaltenen Ketodicarbonsäure zur Methylenedicarbonsäure **11** und anschließende Veresterung.

Die Umsetzung der Bisester **2a, b** mit 2 Äquivalenten Methylolithium lieferte nicht näher untersuchte Vielkomponenten-Gemische, aus denen die geringen gebildeten Mengen der neuen Heterocyklen **6a** (1%) und **7a** (3%) nur deshalb glatt abgetrennt werden konnten, weil sie mit wäßrigem Lithiumhydroxid (wohl als chelierte Lithium-Enolate) extrahierbar sind.

Das Produktgemisch der entsprechenden Umsetzung des Methylenbisesters **2c** ließ sich jedoch chromatographisch gut auftrennen, wobei neben wenig Edukt sechs neue Substanzen (**8, 12–16**) isolierbar waren, die sehr schön die in solchen Fällen möglichen Angriffsarten und -grade des Methylolithiums widerspiegeln. Erste Etappe ist hier sicherlich wieder die Bildung des (in keinem Fall isolierten) Acetyl-esters **4c**, von dem aus alle anderen Produkte durch weitere kondensierende und/oder addierende Angriffe von Methylolithium zugänglich werden.



Die Bildung des Dibenzoxocins **15** stellt hier nichts anderes als die intramolekulare Umesterung des Carbinol-esters **13** dar. Mit Überschuß (10 Äquivalente) Methylolithium erhält man die Biscarbinole **19a–c**; nur im Fall der Schwefelverbindung lassen sich durch Säulenchromatographie noch geringe Mengen an Bis- (**17**) und Monoacetyl-derivat (**18**) isolieren.

Diese Ergebnisse sind völlig im Einklang mit den bei entsprechenden N-Verbindungen erhaltenen Resultaten<sup>11</sup>. Wie dort kann man schließen, daß die Bildung der eigentlich interessierenden (Hetero)Cyclen **6–8** über Acetyl-Ester-Derivate der Art **4** läuft, deren gezielte Herstellung und Cyclisierung wesentlich einheitlichere Synthesen erlauben sollte.

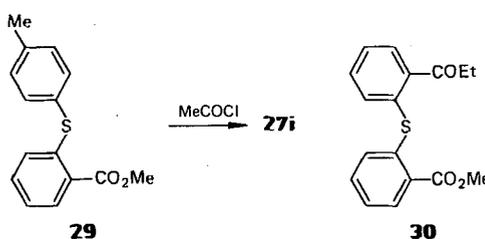
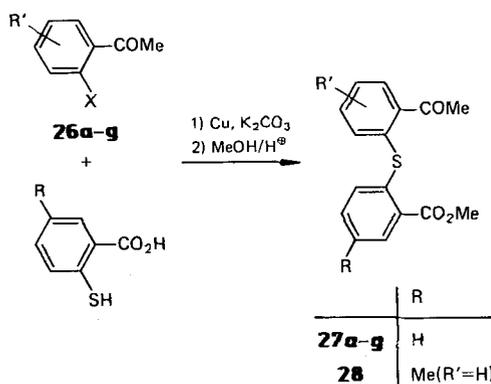
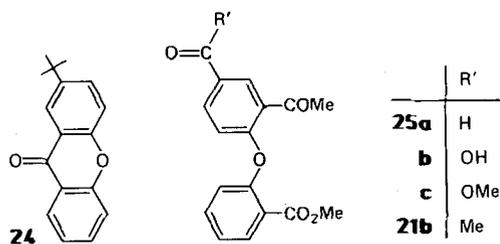
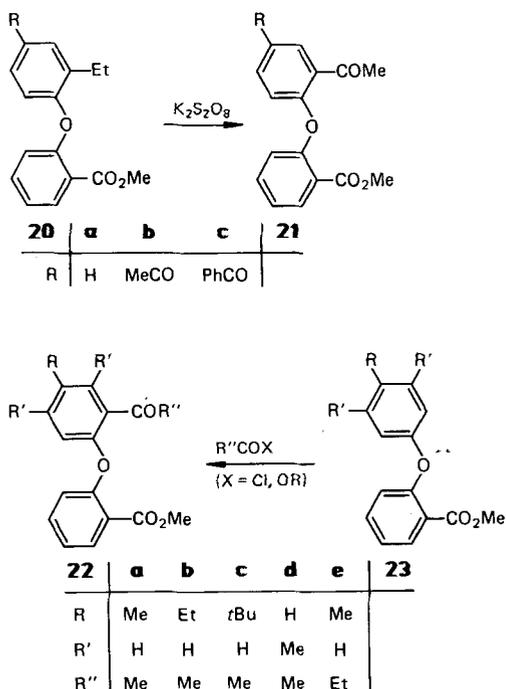
### Synthesen der Acetyl-Ester-Derivate

Zur Herstellung der mit 2'-Acetyl- und 2-Methoxycarbonyl-Gruppen versehenen Diarylether wurden drei verschiedene Reaktionsfolgen entwickelt, die alle auf Ullmann-Arylether-Synthesen<sup>5</sup> aufbauen. Die erste Methode beginnt mit der Kondensation von Natrium-2-ethylphenolat mit Kalium-2-brombenzoat, wobei, nach Veresterung, der (Aryloxy)benzoesäureester **20a** erhalten wird, der sich mit Acetyl- bzw. Benzoylchlorid zu den 4'-Acyl-derivaten **20b, c** abwandeln läßt. Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat/Cu(II)<sup>8</sup> liefert dann die zur Cyclisierung geeigneten Acetyl-Ester-Derivate **21a–c**.

Ein zweiter Satz substituierter Diphenylether dieser Art ist über die Kondensation 4- (in einem Fall auch 3,5-di-) substituierter Phenolate mit 2-Brombenzoat zugänglich. Die so hergestellten 2-Phenoxybenzoesäureester **23a–e** können dann glatt in 2'-Stellung zu den Cyclisierungsvorstufen **22** acetyliert oder auch propionyliert werden. Dabei ist zu bemerken, daß das *tert*-Butyl-derivat nur mit TiCl<sub>4</sub>/Acetylchlorid sehr mäßige Ausbeuten an Acetyl-Ester **22c** ergibt [neben 20% 2-*tert*-Butyl-9-xanthon (**24**)], während mit AlCl<sub>3</sub> nur komplexe Gemische erhalten werden.

Eine dritte Möglichkeit schließlich, hier das Substitutionsmuster zu variieren, bietet die Oxidation der 4'-ständigen Alkylgruppen von **22a, b** mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>8</sup>, wodurch die Derivate **21b, 25a–c** mit zusätzlicher Acyl- bzw. Säuregruppe zugänglich werden.

Zur Synthese analoger Thioverbindungen ging man von 2-Brom- bzw. 2-Iodacetophenonen **26** aus, die über die entsprechenden Benzoylchloride in einer Malonester-Synthese mit anschließender Decarboxylierung (**26a–c**)<sup>9</sup>, durch Acetylierung von Halogenbenzolen (**26d–f**) und durch Nitrierung von Acetophenon (**26g**) erhalten wurden. Weitere Umsetzung mit 2-Mercaptobenzoessäure lieferte dann die entsprechenden 2-[(2-Acetylphenyl)thio]benzoesäuren<sup>10</sup>, die anschließend in die gewünschten Ester **27a–g** umgewandelt wurden. Deren weitere Varianten **27h, i** sind in der aus Formelschema und Tab. 1 ersichtlichen Weise zugänglich. Zu Vergleichszwecken bei den Cyclisierungsexperimenten wurden auch das im Benzoesäure-Molekülteil substituierte Derivat **28** sowie ein Propionyl-Ester-Derivat **30** hergestellt.

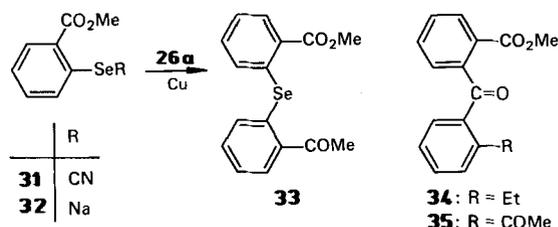


Tab. 1. Synthese substituierter 2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure-methylester **27** durch Kondensation von 2-Halogenacetophenonen **26** mit 2-Mercaptobenzoensäuren

Edukt	R'	X	Produkt	R'	Ausb. Säure (%) Schmp. [°C]	Schmp. Ester [°C] <sup>a)</sup>
<b>26a</b>	H	I	<b>27a</b>	H	67	95–97
<b>26b</b>	5-CH <sub>3</sub> O	Br	<b>27b</b>	4'-CH <sub>3</sub> O	149–151	88–89
<b>26c</b>		Br	<b>27c</b>		36	138–139
<b>26d</b>	4-CH <sub>3</sub> O	I	<b>27d</b>	5'-CH <sub>3</sub> O	67	93–95
<b>26e</b>	5-Cl	Cl	<b>27e</b>	4'-Cl	205–207	61–62
<b>26f</b>	5-Br	Br	<b>27f</b>	4'-Br	70	74–76
<b>26g</b>	5-NO <sub>2</sub>	Cl	<b>27g<sup>b)</sup></b>	4'-NO <sub>2</sub>	175–177	121–122
–	–	–	<b>27h<sup>c)</sup></b>	4'-N <sub>2</sub> Ar	62	117–118
–	–	–	<b>27i<sup>d)</sup></b>	4'-Me	190–194	Öl
<b>26a</b>	H	I	<b>28</b>	4-Me	72	93–94
					168–171	
					73 <sup>b)</sup>	
					–	
					24	
					84	
					50	
					139–140	

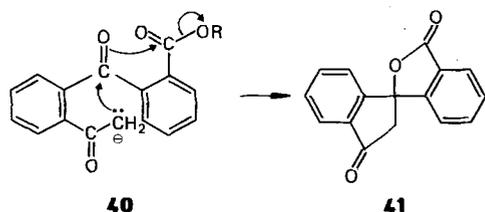
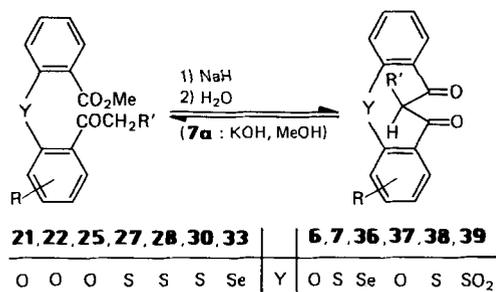
<sup>a)</sup> Veresterungen: Ausbeuten um 85%; – <sup>b)</sup> Umsetzung von **26g** mit dem Na-Salz des 2-Mercaptobenzoensäure-methylesters in der Schmelze. – <sup>c)</sup> Reduktion von **27g** mit Fe und Umsetzung des gebildeten Amins mit 4-Nitrosotoluol. – <sup>d)</sup> Acetylierung von **29**.

Ein gleichartig substituiertes Diphenylselenid **33** wurde via 2-(Selenocyanato)benzoesäure-methylester (**31**), Natrium-[2-(methoxycarbonyl)phenyl]selenid (**32**) und anschließende Umsetzung mit 2-Iodacetophenon (**26a**) erhalten. Abschließend wurde dann noch das vergleichbare Benzophenon-Derivat **35** synthetisiert, das wieder über K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Oxidation<sup>8)</sup> des 2-(2-Ethylbenzoyl)benzoesäure-methylesters (**34**) zugänglich war.



### Cyclokondensationen

Bei der Umsetzung der im vorigen Kapitel beschriebenen Acetyl- (bzw. Propionyl-)Ester-Derivate mit Natriumhydrid in siedendem Toluol<sup>11)</sup> entstehen im Sinne intramolekularer Esterkondensationen in generell guten bis sehr guten Ausbeuten die gewünschten Heterocyclen **6**, **7**, **36–38**. Das 3-Methyl-5*H*-dibenzo[*b,g*]thiocin-5,7(6*H*)-dion (**7b**) ist hierbei sowohl über **27i** als auch über **28** zugänglich (Tab. 2). Ganz anders verläuft die gleiche Umsetzung im Fall des Benzophenon-Derivats **35**. Hier addiert die primär gebildete Enolat-Funktion von **40** intramolekular zunächst an die benachbarte Ketogruppe, deren anionisierter Sauerstoff dann erst die Estergruppierung angreift. In einer Tandemreaktion entsteht dabei das Spirolacton **41**.

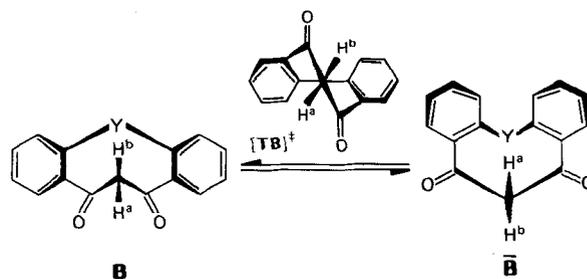


Tab. 2. Synthese der 5H-Dibenzo[b,g]chalcocin-5,7(6H)-dione **6**, **7**, **36**–**38** aus den Acetyl-Estern **21**, **22**, **25**, **27**, **28**, **30**, **33** mit Natriumhydrid in siedendem Toluol

Edukt	Pro- dukt <sup>a)</sup>	Y	R	R'	Zeit [h]	Ausb. (%)	Schmp. [°C]
<b>21a</b>	<b>6a</b>	O	H	H	1.5	82	150–151.5
<b>22a</b>	<b>6b</b>	O	3-CH <sub>3</sub>	H	3	68	99–100
<b>22b</b>	<b>6c</b>	O	3-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	5	66	56–57
<b>22c</b>	<b>6d</b>	O	3-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	3	56	Öl
<b>21b</b>	<b>6e</b>	O	3-COCH <sub>3</sub>	H	17	49	171–173
<b>21c</b>	<b>6f</b>	O	3-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	22	48	177–178
<b>25c</b>	<b>6g</b>	O	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	32	52	125.5–126.5
<b>22e</b>	<b>6h</b>	O	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	45	89	147–149
<b>27a</b>	<b>7a</b>	S	H	H	3	65	108–109.5
<b>27i</b>	<b>7b</b>	S	3-CH <sub>3</sub>	H	9	59	93–93.5
<b>28</b>	<b>7b</b>	S	3-CH <sub>3</sub>	H	3	71	92.5–93.5
<b>27e</b>	<b>7c</b>	S	3-Cl	H	3	65	118–119.5
<b>27f</b>	<b>7d</b>	S	3-Br	H	14	60	123–124
<b>27b</b>	<b>7e</b>	S	3-OCH <sub>3</sub>	H	15	73	89–90
<b>27h</b>	<b>7f</b>	S	3-N <sub>2</sub> -p-Tol	H	5	55	161–162
<b>27d</b>	<b>7g</b>	S	2-OCH <sub>3</sub>	H	15	68	129–130
<b>27c</b>	<b>7h</b>	S		H	19	76	148–149
<b>33</b>	<b>36</b>	Se	H	H	20	35	122–123
<b>22f</b>	<b>37</b>	O	3-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	72	110–112
<b>30</b>	<b>38</b>	S	H	CH <sub>3</sub>	30	59	126–127.5

<sup>a)</sup> IR: Zwei (in wenigen Fällen drei) Banden bei 1676–1691 bzw. 1653–1680 cm<sup>-1</sup>.

Alle diese neuen Verbindungen mit endocyclischem β-Diketon-Strukturelement zeigen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei Raumtemperatur für die Protonen ihrer Methylengruppe nur ein mehr oder weniger verbreitertes Signal um δ = 4.75 für die Sauerstoff-Cyclen **6**, 4.85 für die Schwefel- und Selen-Cyclen **7** und **36** und 4.72 bzw. 4.58 für den Carbacyclus **8**. Hinweise auf Enolformen konnten in keinem Fall beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen spalten diese Signale zu einem AB-System auf, was für das Einfrieren flexibler Boot-Konformationen **B**, **B̄** spricht, die über Twist-Boot-Übergangszustände **TB** mit C<sub>2</sub>-Symmetrie ineinander übergehen können.



Tatsächlich hat eine Kristallstruktur-Analyse für **7a** gezeigt, daß hier eine fast symmetrische Bootkonformation dieser Art vorliegt, wie sie im Prinzip auch für analoge Stickstoff-Cyclen zutrifft<sup>12,13</sup>. Soweit die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Aromatenprotonen dieser Verbindungen wenigstens teilweise zuordbar waren, sind sie in Tab. 3 zusammengefaßt. Besonders typisch sind hier wieder die Signale der die Carbonylgruppen flankierenden 4,8-Protonen, die grundsätzlich bei höchster Frequenz – normalerweise bei δ = 7.71–7.92 – auftreten.

Tab. 3. Zusammenstellung der Dibenzo[b,g]chalcocindione, für die weitgehende Zuordnungen der Aromatensignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum möglich waren (δ-Werte vs. TMS, CDCl<sub>3</sub> bzw. CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>a)</sup>)

Nr.	Y	R	1	2	3	4	8	9	10	11
<b>6a</b>	O	H	7.43	7.59	7.30	7.91	7.91	7.30	7.59	7.43
<b>6b</b>	O	3-CH <sub>3</sub>	7.30	7.38	–	7.70	7.90	7.29	7.58	7.41
<b>6e</b>	O	3-COCH <sub>3</sub>	7.53	8.23	–	8.46	7.92	7.34	7.62	7.44
<b>6f</b>	O	3-COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(+)	8.09	–	8.24	7.92	(7.23–7.79) <sup>(+)</sup>		
<b>6g</b>	O	3-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7.43	8.23	–	8.53	7.90	7.22	7.60	7.42
<b>6h</b>	O	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.85	–	6.93	–	7.73	7.20	7.55	7.30
<b>7a</b>	S	H <sup>a</sup>	7.67	7.48	7.43	7.71	7.71	7.43	7.48	7.67
<b>7e</b>	S	3-OCH <sub>3</sub>	7.51	6.87	–	7.17		(7.23–7.75)		
<b>7g</b>	S	2-OCH <sub>3</sub>	7.17	–	6.87	7.72		(7.30–7.73)		
<b>36</b>	Se	H <sup>a</sup>	7.63	7.44	7.40	7.81	7.81	7.40	7.44	7.63

## Reaktionen

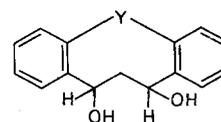
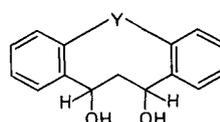
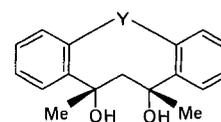
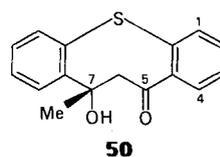
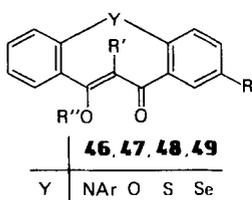
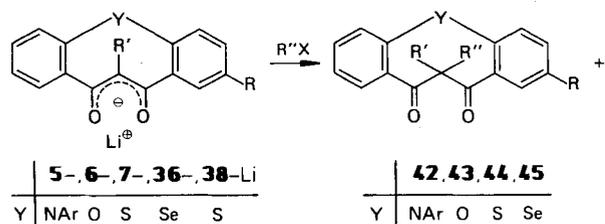
Die neuen heterocyclischen Diketone reagieren glatt mit den üblichen Carbonylreagenzien zu den entsprechenden Mono- bzw. Bis-oximen und -Arylhydrazonen, wie exemplarisch an den Modellen **6a** und **7a** demonstriert wurde. Die Rückspaltung des Achtringes wurde am Beispiel des Schwefelcyclus **7a** untersucht, wobei man mit Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemperatur wieder den Acetyl-Ester **27a**, bei Siedetemperatur gleich die entsprechende Säure erhielt. Mit der weniger nucleophilen Base Lithiumhydrid in Dimethylsulfoxid liefern die Prototypen **6a**, **7a** und **36** die entsprechenden Enolate, die durch ihre Methinprotonen-Signale bei δ = 5.70–5.80 charakterisiert sind. Zur Durchführung von Alkylierungsreaktionen erwies es sich als besser, diese Enolate mit Lithiumhydroxid unter Phasen-Transfer-Bedingungen zu erzeugen<sup>14)</sup> und dann mit Überschuß Alkyliodid umzusetzen. Dabei entstehen meist

Tab. 4. Alkylierung der heterocyclischen  $\beta$ -Diketone **5**, **6**, **7**, **36**, **38** und **39** unter Phasen-Transfer-Bedingungen

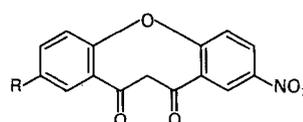
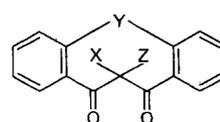
Edukt	Y	Zeit [h]	Nr.	$\beta$ -Diketone <sup>a)</sup>			Ausb. (%)	Schmp. [°C]	Nr.	Enolether			Ausb. (%)	Schmp. [°C]
				R	R'	R''				R	R'	R''		
<b>5a</b>	NAr <sup>b)</sup>	14	<b>42a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	56	158–162	<b>46a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	10	187–188
<b>5a</b>	NAr <sup>b)</sup>	240	<b>42b</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	68	151.5–152	<b>46b</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	6	173–173.5
<b>5b</b>	NAr' <sup>c)</sup>	200	<b>42c</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	48	159–160	<b>46c</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	26	164–165
<b>6a</b>	O	62	<b>43a</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	46	114–115	—	—	—	—	—	—
<b>6b</b>	O	13	<b>43b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	56	73–74	—	—	—	—	—	—
<b>6a</b>	O	264	<b>43c</b>	H	H	iPr	8	129–130	<b>47c</b>	H	H	iPr	Gemisch	Öl
<b>7a</b>	S	16	<b>44a</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	59	131–132	<b>48a</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	14	62–63
<b>7a</b>	S	65	<b>44b</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	28	122–122.5	<b>48b</b>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	52	80–82
<b>7a</b>	S	96	<b>44c</b>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	20	165–166	—	—	—	—	—	—
<b>7a</b>	S	96	<b>44d</b>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	14	91.5–92.5	<b>48d</b>	H	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35	67–68
<b>38</b>	S	16	<b>44a</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	58	131–132	—	—	—	—	—	—
<b>38</b>	S	20	<b>44e</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	135–135.5	<b>48e</b>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	14	93–93.5
<b>39</b>	SO <sub>2</sub>	5	<b>44f</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	32	238–239	—	—	—	—	—	—
<b>36</b>	Se	14	<b>45</b>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	43	111–111.5	<b>49</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	14	69–71

<sup>a)</sup> IR: Oxocine: Zwei Banden bei 1678–1694 bzw. 1655–1669 cm<sup>-1</sup>; Thiocine, Selenocine: Zwei Banden bei 1694–1710 bzw. 1664–1676 cm<sup>-1</sup>. — <sup>b)</sup> Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. — <sup>c)</sup> Ar' = 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

direkt die 6,6-Dialkyl-Derivate **43**–**45** neben wechselnden Mengen an *O*-alkylierten Produkten **47**–**49** (Tab. 4). Von 6-monoalkylierten Vorstufen ausgehend lassen sich so auch gemischte Dialkylderivate herstellen. Mit der gleichen Methode konnten dann auch die bereits früher beschriebenen<sup>1)</sup> *N*-Aryldibenz[*b,g*]azocin-5,7(6*H*,12*H*)-dione **5** in 6-Stellung zu **42**, **46** mono- bzw. dialkyliert werden.



	Y	
<i>meso</i> - <b>53</b>	O	<i>rac</i> - <b>53</b>
<i>meso</i> - <b>54</b>	S	<i>rac</i> - <b>54</b>



	Y	O	S	S	S
X	H	H	H	Br	
Z	Br	Br	Cl	Br	

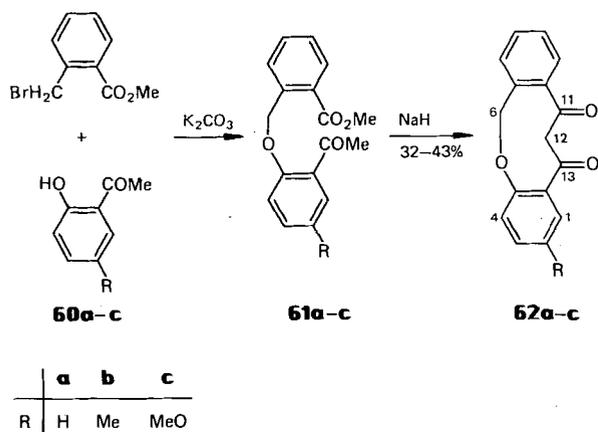
Für die 6,6-Dialkylderivate beobachtet man im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch bei tiefen Temperaturen nur ein Alkylsignal, was auf erhöhte innere Mobilität dieser Moleküle im Vergleich zu ihren unsubstituierten Vorläufern hinweist<sup>13)</sup>.

Mit Methylolithium bzw. Methylmagnesiumiodid reagieren **6a** und **7a** zu den einheitlichen Mono- und Bisalkoholen **50**–**52**, die nach Aussage einer Kristallstrukturanalyse jeweils pseudoäquatoriale Methylgruppen aufweisen<sup>12)</sup>. Mit Diisobutylaluminiumhydrid hingegen werden durch Säulenchromatographie auftrennbare Gemische der *meso*- und *rac*-Dirole **53**, **54** gebildet<sup>13)</sup>.

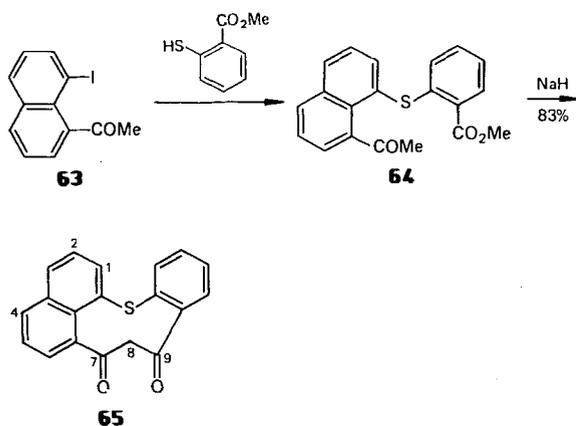
Die Methylengruppe der Heterocyclen **6a** und **7a** läßt sich mit Brom in Tetrachlormethan angreifen, wobei die schwer löslichen Monobromide **55** und **56a** gebildet werden. Dibromierung von **7a** zu **57** gelingt mit Phenyltrimethylammoniumtribromid in Tetrahydrofuran<sup>15)</sup>. Das 6-Chlorderivat **56b** des Thiacyclus **7a** entsteht in geringen Ausbeuten bei dessen Umsetzung mit Sulfurylchlorid in Gegenwart von feuchtem Kieselgel<sup>16)</sup>. Während der Oxacyclus **6a** mit Nitriersäure geringe Mengen der Nitroderivate **58a**, **b** lieferte, reagierte der Thiacyclus **7a** unter gleichen Bedingungen zu einem komplexen Produktgemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte.

### Dibenzo[*b,g*]chalconin-11,13(6*H*,12*H*)-dione

Die glatte Bildung der 5*H*-Dibenzo[*b,g*]chalcocin-5,7(6*H*)-dione **6**, **7**, **36** aus den entsprechenden Acetyl-Ester-Vorstufen lud dazu ein, diese Methode auch zur Synthese höhergliedriger Ringe zu verwenden. Dies wurde zunächst an Hand geeignet substituierter Phenylbenzylether **61a–c** untersucht. Letztere sind leicht aus 2-(Brommethyl)benzoesäure-methylester und 2-Hydroxyacetophenonen **60a–c** erhältlich und können tatsächlich mit Natriumhydrid in Toluol in 32–43% Ausbeute zu den neuen Heterocyclen **62a–c** cyclocondensiert werden. Daß die Produktausbeuten hier durchweg niedriger als bei den Synthesen der Dibenzo-heterocin-Systeme **5–7**, **36** sind, hängt mit der größeren inneren Beweglichkeit der Edukte **61** im Vergleich zu den Edukten **4**, **22**, **27** etc. zusammen.



Eine in diesem Sinne wieder steifere Vorstufe erhält man aus 1-Acetyl-8-iodnaphthalin (**63**) und dem Natriumsalz des 2-Mercaptobenzoessäure-methylesters. Das dabei gebildete Acetyl-Ester-Derivat **64** läßt sich mit Natriumhydrid in siedendem Toluol wieder in der gewohnt hohen Ausbeute von 83% zum Benzonaphthothionindion **65** cyclisieren.



Während die Dibenzo-xonindione **62** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auch bei tiefen Temperaturen nur Singulets für die Signale ihrer zwei Methylengruppen zeigen, spaltet das Methylensignal des Thiacyclus **65** beim Abkühlen zu einem AB-

System auf. Die Oxacyclen **62** weisen also – nicht unerwartet – eine wesentlich größere Flexibilität als der Thiacyclus **65** auf<sup>13</sup>. Wie die in den vorstehenden Kapiteln abgehandelten Dibenzo[*b,g*]chalcocindione reagieren auch die Dibenzo[*b,g*]oxonindione **62a–c** mit Lithiumhydrid in Dimethylsulfoxid zu den entsprechenden Enolaten, die durch ihre Methinproton-Resonanz (12-*H*) um  $\delta = 5.40$  charakterisiert sind. Weiterhin zeigen diese Enolate jeweils AB-Muster für die Protonen ihrer 6-Methylengruppe, was eine beträchtliche Gerüstversteifung relativ zu den Vorläufern **62a–c** belegt<sup>13</sup>. Am Beispiel des Oxacyclus **62c** wurde dann noch die glatte Bromierung zum 12,12-Dibromderivat realisiert.

Angesichts der problemlosen Bildung auch der neungliedrigen Heterocyclen **62** und **65** auf dem Wege intramolekularer Esterkondensationen sind wir der Meinung, daß mit der in dieser und der vorangegangenen Arbeit<sup>11</sup> entwickelten Methodik eine sehr allgemeine und variationsbreite Synthesemöglichkeit für mehr oder weniger hoch Areno-anellierte Heterocyclen mittlerer Ringgröße gegeben ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rh., für die Förderung dieser Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

**Schmelz- und Zersetzungspunkte** (nicht korrigiert): Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz. Über 250°C: Monoscop der Fa. Bock, Frankfurt/M. – **Dünnschichtchromatogramme**: Streifen der Schichtdicke 0.25 mm Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> der Fa. Macherey-Nagel, Düren. – **Säulenchromatographie**: Kieselgel 0.05–0.10 mm der Fa. Merck, Darmstadt. – **Elementaranalysen**: Mikroanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. – **Spektren**: IR: Gerät 4240 der Fa. Beckman, Fullerton/USA, KBr oder Film. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: 60 MHz: EM 360, Varian Ass., Palo Alto/USA, 90 MHz: EM 390, Varian, und HFX-90, Bruker-Physik, Karlsruhe, 300 MHz: WH 300, Bruker-Physik. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: 22.63-MHz-Gerät CFT 20 der Fa. Varian, Palo Alto/USA, oder 75.46-MHz-Gerät WH 300 der Fa. Bruker-Physik, Karlsruhe. Alle NMR-Spektren wurden, wenn nichts weiteres erwähnt ist, bei Normal-Solventtemperatur (30–40°C) mit TMS als internem Standard aufgenommen. Die Protonen-Kernresonanz-Spektren wurden grundsätzlich nach 1. Ordnung analysiert; die Zuordnungen der Aromatensignale erfolgten über ihre typischen Kopplungsmuster mit  $J_o \approx 8–9$  und  $J_m \approx 1–3$  Hz.

**2,2'-Oxybisbenzoesäure-dimethylester (2a)**: 2-(2-Methylphenoxy)benzoesäure (**9**) wird aus Kalium-2-brombenzoat und 2-Methylphenol in 70% Ausb. erhalten<sup>17</sup>. Farblose Blättchen, Schmp. 133–134°C. – IR: 1695 cm<sup>-1</sup>, 1678 sh (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 2.23$  (s, 3H), 6.65, 6.75 (je dd, 1H), 6.95–7.60 (m, 5H), 7.83 (dd, 6-H), 12.83 (s br., 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

Oxidation von **9** mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert 88% 2,2'-Oxybisbenzoesäure<sup>17</sup>. Farblose Nadeln, Schmp. 227–230°C. – IR: 1700 cm<sup>-1</sup>, 1672 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 6.83$  (dd, 3,3'-H), 7.20 (td, 5,5'-H), 7.47 (ddd, 4,4'-H), 7.83 (dd, 6,6'-H), 12.4 (s br., 2H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

Die Veresterung von 100 g (0.387 mol) Säure mit 700 ml 1 N KOH und 176 g (1.4 mol) Dimethylsulfat liefert nach Umkristallisation aus wenig Methanol 81.4 g (74%) farblose Nadeln vom Schmp. 64–65.5°C<sup>18</sup>. – IR: 1738 cm<sup>-1</sup>, 1728, 1705 (CO). – <sup>1</sup>H-

NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.70$  (s, 3H), 6.78 (dd, 3,3'-H), 7.05 (td, 5,5'-H), 7.35 (ddd, 4,4'-H), 7.82 (dd, 6,6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (286.3) Ber. C 67.13 H 4.93  
Gef. C 67.18 H 4.82

**2,2'-Thiobisbenzoesäure-dimethylester (2b):** 2,2'-Thiobisbenzoesäure (**10**) wird aus 2-Mercaptobenzoessäure und 2-Iodbenzoesäuremethylester mit anschließender Verseifung des Halbesters in 91% Ausb. erhalten<sup>19</sup>. Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 227–230°C. – IR: 1695  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.10$  (m, 3,3'-H), 7.30–7.60 (m, 4H), 7.84 (m, 6,6'-H), 12.90 (s br., 2H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

Die Umsetzung von **10** mit Thionylchlorid liefert das Dichlorid in 85% Ausb.; hellgelbe Nadeln, Schmp. 100–102°C<sup>20</sup>. – IR: 1776  $\text{cm}^{-1}$ , 1725 (CO).

Umsetzung obigen Dichlorids mit absol. Methanol liefert den Dimethylester **2b** in 92% Ausb.; farblose Kristalle, Schmp. 78–78.5°C (Lit.<sup>20</sup> Schmp. 84°C). – IR: 1728  $\text{cm}^{-1}$ , 1712 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 6H), 7.05–7.45 (m, 6H), 7.80 (m, 6,6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (302.4) Ber. C 63.56 H 4.67 S 10.60  
Gef. C 63.65 H 4.86 S 10.60

**2,2'-Methylenbisbenzoesäure-dimethylester (2c):** Durch Bromierung von 10,11-Dihydro-5H-dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on mit NBS und anschließende Dehydrobromierung wird 5H-Dibenzo[*a,d*]cyclohepten-5-on in 60–70% Ausb. erhalten<sup>21</sup>. Farblose Nadelchen vom Schmp. 86–87°C. – IR: 1646  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.97$  (s, 2H), 7.25–7.75 (m, 6H), 8.25 (m, 2H).

25 g (121 mmol) des Dibenzocycloheptenons in 150 ml Benzol, 8.0 g (200 mmol) Natriumhydroxid und 8.0 g (35.1 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) in 180 ml Wasser werden bei Raumtemp. intensiv gerührt. Dann werden 70 g (443 mmol) Kaliumpermanganat in kleinen Portionen vorsichtig zugefügt, wobei eine stark exotherme Reaktion mit Temperaturanstieg auf 60–70°C zu beobachten ist<sup>7</sup>. Man rührt noch 2 h bei 30–40°C nach. Der abgeschiedene Braunstein wird abgenutscht, das Filtrat eingengt und anschließend unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Die rohe 2,2'-Carbonylbisbenzoesäure wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: 18.5 g (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 203–205°C (Lit.<sup>22</sup> Schmp. 212°C). – IR: 1701  $\text{cm}^{-1}$ , 1671 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 7.27$ –7.80 (m, 8H), 12.97 (s br., 2H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

17.0 g (63 mmol) 2,2'-Carbonylbisbenzoesäure werden in 125 ml konz. Ammoniak und 40 ml Wasser gelöst. Unter kräftigem Rühren werden 60 g (981 mmol) Zink-Staub und 0.5 g (2 mmol) Kupfer(II)sulfat-pentahydrat zugefügt, worauf man 20 h unter Rückfluß erhitzt. Danach werden 300 ml 15proz. Natriumcarbonat-Lösung zugegeben, worauf man noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man saugt heiß vom Ungelösten ab, wäscht den Filterkuchen zweimal mit Wasser und versetzt die vereinigten Filtrate unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure. Der farblose Niederschlag von 2,2'-Methylenbisbenzoesäure (**11**) wird abgesaugt und neutral gewaschen. Aus Ethanol 14.5 g (90%) farblose Blättchen vom Schmp. 247–248°C (Lit.<sup>23</sup> Schmp. 259–261°C). – IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.70$  (s, 2H), 7.00 (dd, 3,3'-H), 7.30 (td, 4,4'-H), 7.40 (td, 5,5'-H), 7.90 (dd, 6,6'-H), 12.80 (s br., 2H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (256.3) Ber. C 70.31 H 4.72  
Gef. C 70.06 H 4.57

Zur Veresterung werden 12.0 g (46.8 mmol) **11** und 5.2 g konz. Schwefelsäure in 450 ml Methanol 39 h unter Rückfluß erhitzt. Die

Aufarbeitung liefert 13.0 g (98%) hellgelbes viskos-öliges **2c**, das über Nacht zu farblosen Kristallen vom Schmp. 42–43°C erstarrt<sup>23</sup>. – IR (Film): 1719  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.77$  (s, 6H), 4.75 (s, 2H), 7.05 (m, 3,3'-H), 7.26 (td, 4,4'-H), 7.40 (td, 5,5'-H), 7.95 (m, 6,6'-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67  
Gef. C 72.09 H 5.96

#### Umsetzungen der Dimethylester **2a–c** mit Methylithium

**5H-Dibenzo[*b,g*]oxocin-5,7(6H)-dion (6a):** In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr und Magnetrührer werden 5.0 g (17.5 mmol) **2a** in 100 ml Ether (über  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet) gelöst. Dazu werden innerhalb von 30 min 25 ml (35 mmol) Methylithium-Lösung (1.4 M in Ether) bei Raumtemp. getropft. Schon nach wenigen Tropfen erhält man eine hellgelbe Suspension, deren Farbe sich mit der Zeit vertieft. Nach 48 h wird unter Eiskühlung mit 80 ml Wasser versetzt, die dunkelgelbe wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase mehrmals mit gesättigter LiOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden mehrmals mit Ether gewaschen. Anschließend wird die wäßrige Phase mit Ammoniumchlorid auf pH 9–10 abgestumpft und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Der Etherextrakt wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Aus wenig Ethanol 41 mg (1%) farblose Nadelchen vom Schmp. 146–148°C (Mischprobe, IR-Vergleich): – IR: 1685  $\text{cm}^{-1}$ , 1670 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.72$  (s verbr., 2H), 7.15–7.70 (m, 6H), 8.90 (dd, 4,8-H). Die ursprüngliche Etherphase, die laut DC (Dichlormethan) noch 5 Produkte enthält, darunter viel Edukt, wurde nicht weiter aufgearbeitet.

**2,2'-Oxybis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylalkohol) (19a):** Wie vorstehend werden bei Raumtemp. zu einer Lösung von 5.0 g (17.5 mmol) **2a** in 100 ml absol. Ether 125 ml (175 mmol) Methylithium-Lösung (1.4 M in Ether) während 1 h getropft. Es wird 72 h bei Raumtemp. gerührt, dann unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert (sehr lebhaft Methanentwicklung!). Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Mehrfaches Umkristallisieren aus verd. Ethanol liefert 1.8 g (36%) farblose Nadelchen vom Schmp. 137–137.5°C. – IR: 3495  $\text{cm}^{-1}$  (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.68$  (s, 12H), 3.17 (s, 2H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.83 (dd, 3,3'-H), 7.10 (td, 5,5'-H), 7.20 (td, 4,4'-H), 7.55 (dd, 6,6'-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (286.4) Ber. C 75.50 H 7.74  
Gef. C 75.50 H 7.82

**5H-Dibenzo[*b,g*]thiocin-5,7(6H)-dion (7a):** Wie vorstehend werden 5.0 g (16.54 mmol) **2b** in 100 ml absol. Ether mit 22.8 ml (33.1 mmol) Methylithium-Lösung (1.45 M in Ether) umgesetzt. Die dunkelgelbe Suspension wird 48 h bei Raumtemp. gerührt und nach Hydrolyse wie für **6a** beschrieben aufgearbeitet. Aus wenig Ethanol 118.4 mg (3%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 106–108°C. – IR: 1690  $\text{cm}^{-1}$ , 1675, 1667 (CO) (IR-Vergleich, Mischprobe, s. unten). Die ursprüngliche Etherphase enthält nach der Isolierung von **7a** noch 6 Produkte, darunter viel Edukt **2b**. Da diese Verbindungen nur schlechte Laufeigenschaften zeigen, wird auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

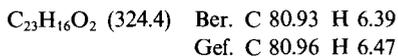
**2,2'-Thiobisbenzoesäure-dimethylester (2b) und 10 Äquivalente Methylithium bei Raumtemp.:** Wie vorstehend werden 4.0 g (13.2 mmol) **2b** in 100 ml absol. Ether mit 94.3 ml (132 mmol) Methylithium-Lösung (1.4 M in Ether) umgesetzt. Die gelbe Suspension wird 72 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird unter Eiskühlung vorsichtig mit 60 ml Wasser hydrolysiert und wie für **19a** beschrieben weiter verfahren. Es werden so 3.964 g gelbgrünes vis-

koses Öl erhalten. Davon werden 1.74 g über eine Mitteldrucksäule [Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm,  $d = 5$  cm, Füllhöhe = 20 cm; Laufmittel: Benzol/Ether (3:1)] aufgetrennt (30-ml-Fractionen, Ausbeuten sind auf Gesamtmenge umgerechnet). Fractionen 4–8: 38 mg (2.5%) hellgelbes Öl, 2,2'-Thiobisacetophenon (17). – IR: 1695  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 6H), 7.05 (m, 3,3'-H), 7.15–7.40 (m, 4H), 7.60 (m, 6,6'-H). Fractionen 11–13: 187 mg (11%) hellgelbes viskoses Öl, 2-[2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)phenylthio]acetophenon (18). – IR: 3460  $\text{cm}^{-1}$  (OH), 1672 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.62$  (s, 6H), 2.57 (s, 3H), 3.32 (s, 1H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.65 (m, 3'-H), 7.00–7.40 (m, 5H), 7.62 (m, 1H), 7.71 (m, 6-H). Fractionen 19–30: Aus Ethanol 1.304 g (74%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 94–98°C, 2,2'-Thiobis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylalkohol) (19b). – IR: 3470  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.70$  (s, 12H), 3.30 (s, 2H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.95–7.27 (m, 6H), 7.38–7.55 (m, 2H).

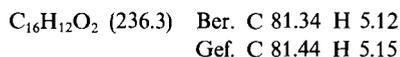
2,2'-Methylenbis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzylalkohol) (19c): Wie vorstehend setzt man 4.0 g (14.1 mmol) **2c** in 50 ml Ether mit 110 ml (154 mmol) Methyllithium-Lösung (1.4 M in Ether) um. Die an der Eintropfstelle auftretende Rotfärbung verschwindet rasch wieder. Nach 19 h Rühren bei Raumtemp. hydrolysiert man mit 300 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und arbeitet wie vorstehend auf. Man erhält 4.4 g gelbes viskoses Öl, das teilweise erstarrt. Aus Benzol 2.3 g (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 133–134°C. – IR: 3346  $\text{cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  (s, 12H), 2.73 (s, 2H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 4.76 (s, 2H), 6.90–7.45 (m, 8H).



2,2'-Methylenbisbenzoesäure-dimethylester (**2c**) und 2.2 Äquivalente Methyllithium bei Raumtemp.: Man setzt wie vorstehend 4.0 g (14.1 mmol) **2c** in 150 ml Ether mit 23.5 ml (31.7 mmol) Methyllithium (1.35 M in Ether) um. An der Eintropfstelle entsteht sofort eine Rotfärbung, die jedoch rasch wieder verblaßt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und wie vorstehend aufgearbeitet. Man erhält 4.0 g gelbes hochviskoses Öl. Davon werden 2.0 g durch SC [340 g Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm,  $d = 5$  cm, Füllhöhe = 44 cm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] aufgetrennt (40-ml-Fractionen, Ausbeuten auf Gesamtmenge umgerechnet). Fractionen 4–9: 307 mg (17%) farbloses Öl, das rasch erstarrt. Aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 95–96°C, 7,12-Dihydro-7,7-dimethyl-5H-dibenz[*c,f*]oxocin-5-on (15). – IR: 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.79$  (s br., 3H), 2.23 (s br., 3H), 3.71, 5.22 (je s br., 1H), 7.15–7.20 (m, 3H), 7.25 (td, 1H), 7.30 (m, 3-H?), 7.38 (d br., 1-H), 7.43 (td, 2-H), 7.67 (dd, 4-H).



Fractionen 10–12: 149 mg (7%) farbloses viskoses Öl, Edukt **2c** (Spektrvergleich). Fractionen 16–23: 224 mg (13%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 145–147°C, Dibenz[*a,d*]cycloocten-5,7(6H,12H)-dion (8). – IR: 1677  $\text{cm}^{-1}$ , 1655 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.42$  (s, 4H), 7.00–7.50 (m, 6H), 7.63 (m, 4,8-H). (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 4.58$  (s, 2H), 4.72 (s, 2H), 7.25–7.60 (m, 6H), 7.68 (m, 4,8-H).



Fractionen 26–31: 68 mg (4%) farbloses Öl, das teilweise kristallisiert, 2,2'-Methylenbisacetophenon (12). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.48$  (s, 6H), 4.47 (s, 2H), 7.05 (m, 3,3'-H), 7.25 (td, 5,5'-H), 7.37 (td, 4,4'-H), 7.66 (m, 6,6'-H). Fractionen 32–38: 52 mg

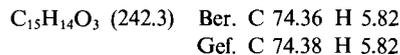
(3%) farbloses Öl, das teilweise kristallisiert, 7,12-Dihydro-7-hydroxy-7-methyldibenzo[*a,d*]cycloocten-5(6H)-on (16). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  (s, 3H), 2.97 (d,  $J = 21$  Hz, 1H), 3.55 (s, 1H, OH), 3.88 (d,  $J = 22$  Hz, 1H), 4.24 (d,  $J = 21$  Hz, 1H), 4.78 (d,  $J = 22$  Hz, 1H), 6.90–7.70 (m, 7H), 7.85 (m, 4-H). Fractionen 39–46: 26 mg (1.5%) farbloses viskoses Öl, 2-[2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)benzyl]benzoesäure-methylester (13). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.63$  (s, 6H), 2.43 (s br., 1H, OH), 3.77 (s, 3H), 4.78 (s, 2H), 6.80–7.60 (m, 7H), 7.92 (m, 6-H). Fractionen 52–55: 246 mg (7%) hellgelbes hochviskoses Öl, 2-[2-(1-Hydroxy-1-methylethyl)benzyl]acetophenon (14). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.62$  (s, 6H), 2.42 (s, 3H), 2.57 (s br., 1H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 4.63 (s, 2H), 6.70–7.75 (m, 8H).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ullmann-Diarylether-Synthese<sup>5)</sup> (AAV 1): In einem 1-l-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer, Teflonhülse, Rückflußkühler und Trockenrohr werden 1.0 mol Kaliumsalz der Halogenbenzoesäure, 1.0–1.2 mol Natriummethylat, 1.0–2.5 mol Phenol und Naturkupfer „C“ (3 Gew.-% der Halogenverbindung) ca. 24 h auf 180–200°C erhitzt. Das entstandene Methanol wird dabei über eine Brücke abdestilliert. Nach dem Abkühlen auf ca. 80–100°C wird die Schmelze mit Wasser aufgenommen und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Die wäßrige Suspension wird heiß filtriert und das Filtrat unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Der abgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und aus verd. Ethanol oder Essigsäure umkristallisiert.

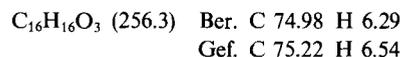
Allgemeine Arbeitsvorschrift für Friedel-Crafts-Acylierungen von Diarylether-Verbindungen (AAV 2): Die jeweils angegebene Menge Aluminium(III)-chlorid wird mit dest. 1,2-Dichlorethan unter Eiskühlung überschichtet. Zur rotbraunen Suspension wird bei 0–10°C innerhalb von 20–30 min eine Mischung aus Diarylether-Verbindung und dest. Acylierungsreagens getropft. Danach läßt man auf Raumtemp. auftauen und verfolgt das Fortschreiten der Reaktion unter DC-Kontrolle. Nach Beendigung der Reaktion gießt man die Mischung auf zerstoßenes Eis. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 2proz. Natronlauge und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Solvens befreit. Das zurückbleibende Öl wird i. Ölpumpenvak. destilliert oder durch Umkristallisation gereinigt.

#### Herstellung von 2-(2-Acetylphenoxy)benzoesäure-methylestern

2-(2-Ethylphenoxy)benzoesäure wird nach AAV 1 aus Kalium-2-brombenzoat und 2-Ethylphenol in 60% Ausb. erhalten. Farblose Blättchen vom Schmp. 134–135°C. – IR: 1693  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 sh (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (t, 3H,  $J = 6$  Hz), 2.60 (q, 2H,  $J = 6$  Hz), 6.74 (dd, 6'-H), 6.80–7.60 (m, 6H), 8.14 (dd, 6-H), 11.05 (s, 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).



Veresterung zu 2-(2-Ethylphenoxy)benzoesäure-methylester (**20a**) erfolgt in absol. Methanol mit konz. Schwefelsäure in 85% Ausb.; farbloses Öl vom Sdp. 125–128°C/0.05 Torr;  $n_D^{25} = 1.5628$ . – IR (Film): 1735  $\text{cm}^{-1}$ , 1715 sh (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.20$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.65 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 6.57–6.85 (m, 2H), 6.90–7.43 (m, 5H), 7.80 (dd, 1H, 6-H).



Oxidation von **20a** zu 2-(2-Acetylphenoxy)benzoesäure-methylester (**21a**): Eine Lösung von 34.7 g (135.4 mmol) **20a**, 109.2 g (404 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 5.0 g (20 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 400 ml Acetonitril und 540 ml Wasser wird 8 h bei

70°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird dreimal mit 400 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit 400 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende dunkelrote Öl i. Ölpumpenvak. destilliert. 1.1 g gelbe Vorfraktion bei Sdp. 160–183°C/0.2 Torr (verworfen). 22.2 g (61%) hellgelbe Hauptfraktion vom Sdp. 184–187°C/0.2 Torr,  $n_D^{20} = 1.5773$ . Das Öl beginnt nach wenigen Tagen teilweise zu kristallisieren. Im Destillationskolben verbleiben 8–9 g verkohlte Rückstände. – IR (Film): 1735  $\text{cm}^{-1}$ , 1682 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.60$  (s, 3H), 3.67 (s, 3H); 6.61 (dd, 1H), 6.90–7.60 (m, 5H), 7.77, 7.90 (je dd, 3', 6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22  
Gef. C 70.91 H 5.49

*2-(4-Acetyl-2-ethylphenoxy)benzoesäure-methylester (20b)*: Nach AAV 2 werden 20.0 g (78 mmol) **20a**, 15.0 g (191 mmol) dest. Acetylchlorid und 40.0 g (300 mmol) wasserfreies Aluminium(III)-chlorid in 100 ml dest. 1,2-Dichlorethan 17 h bei Raumtemp. gerührt und wie angegeben aufgearbeitet. Bei der Destillation erhält man nach 0.2 g gelber Vorfraktion bei Sdp. 145–150°C/0.07–0.1 Torr (verworfen) 21.6 g (93%) hellgelbe Hauptfraktion vom Sdp. 151–156°C/0.07–0.1 Torr. – IR (Film): 1729  $\text{cm}^{-1}$ , 1677 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.30$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.79 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.69 (s, 3H), 6.50 (d, 6'-H), 7.00 (dd, 3'-H), 7.15–8.02 (m, 5H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.27 H 6.00

*2-(2,4-Diacetylphenoxy)benzoesäure-methylester (21b)*: a) *Oxidation von 20b*: 10.0 g (33.5 mmol) **20b** in 100 ml Acetonitril werden mit 27.5 g (101.7 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 1.5 g (6.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 100 ml Wasser 7 h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung dreimal mit 200 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden vereinigt und zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das hochviskose Öl mittels SC [Kieselgel 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (3:1)] gereinigt. Man erhält 4.1 g (39%) dunkelgelbes hochviskoses Öl. – IR (Film): 1727  $\text{cm}^{-1}$ , 1681 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 3H), 2.77 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 6.62 (d, 6'-H), 7.12 (dd, 3-H), 7.35 (td, 5-H), 7.62 (td, 4-H), 7.97 (dd, 5'-H), 8.05 (dd, 6-H), 8.43 (d, 3'-H).

b) *Oxidation von 22b (s. weiter unten)*: Wie vorstehend werden 5.0 g (16.8 mmol) **22b** in 50 ml Acetonitril mit 14.0 g (51.8 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 1.0 g (4.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 70 ml Wasser 15 h auf 70–75°C erhitzt. Man arbeitet wie vorstehend auf und erhält nach SC [260 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (3:1)] 2.7 g (52%) farbloses hochviskoses Öl von **21b** (IR-Vergleich).

*2-(4-Benzoyl-2-ethylphenoxy)benzoesäure-methylester (20c)*: Nach AAV 2 werden 15.0 g (58.5 mmol) **20a**, 19.0 g (135 mmol) dest. Benzoylchlorid und 29.0 g (217 mmol) wasserfreies Aluminium(III)-chlorid in 100 ml dest. 1,2-Dichlorethan 25 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung erhält man 22.0 g rotbraunes Öl, das i. Ölpumpenvak. destilliert wird: 16.6 g (79%) hellgelbes Öl vom Sdp. 210–215°C/0.1–0.15 Torr. – IR (Film): 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1632 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.30$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 2.83 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.73 (s, 3H), 6.57 (d, 6'-H), 7.00 (d, 3-H), 7.25–8.05 (m, 10H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_4$  (360.4) Ber. C 76.65 H 5.59  
Gef. C 76.63 H 5.63

*2-(2-Acetyl-4-benzoylphenoxy)benzoesäure-methylester (21c)*: 10.0 g (27.8 mmol) **20c** in 100 ml Acetonitril werden mit 22.5 g (83.2 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 3.0 g (12 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 150 ml Wasser 19 h bei 70°C gerührt. Nach der für **21b** beschriebenen Aufarbeitung erhält man 10.5 g dunkelbraunes hochviskoses Öl, das mittels SC [Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt wird. 2.1 g (20%) farblose Nadelchen (aus Ether) vom Schmp. 92.5–93.5°C. – IR: 1720  $\text{cm}^{-1}$ , 1668, 1645 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.75$  (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 6.70 (d, 6'-H), 7.15 (dd, 3-H), 7.25–7.95 (m, 8H), 8.05 (dd, 6-H), 8.28 (d, 3'-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (374.4) Ber. C 73.79 H 4.85  
Gef. C 73.77 H 5.01

*2-(2-Acetyl-4-methylphenoxy)benzoesäure-methylester (22a)*: *2-(4-Methylphenoxy)benzoesäure* wird nach AAV 1 aus Kalium-2-brombenzoat und 4-Methylphenol in 84% Ausb. erhalten; Schmp. 114°C (Lit.<sup>24</sup> Schmp. 118.5°C). – IR: 1684  $\text{cm}^{-1}$ , 1668 (CO).

Veresterung zu **23a** erfolgt in absol. Methanol mit konz. Schwefelsäure. Man erhält 91% hellgelbes Öl vom Sdp. 117–119°C/0.1 Torr;  $n_D^{20} = 1.5708$ . – IR (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1715 sh (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.27$  (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 6.75 (m, 2', 6'-H), 6.85 (dd, 3-H), 7.08 (m, 3', 5'-H), 7.10 (td, 5-H), 7.32 (ddd, 4-H), 7.81 (dd, 6-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82  
Gef. C 74.27 H 5.94

Acetylierung zu **22a** erfolgt nach AAV 2 mit 24.2 g (100 mmol) **23a**, 10.0 g (127 mmol) dest. Acetylchlorid und 40.0 g (300 mmol) wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid in 100 ml dest. 1,2-Dichlorethan (31 h bei Raumtemp.). Man arbeitet wie beschrieben auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein dunkelgelbes Öl, das i. Ölpumpenvak. destilliert wird. Ausb. 27.0 g (95%) hellgelbes viskoses Öl vom Sdp. 142–144°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1726  $\text{cm}^{-1}$ , 1674 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.32$  (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 6.53 (d, 6'-H), 6.90 (dd, 3-H), 7.13 (td, 5-H), 7.42 (ddd, 4-H), 7.57 (d, 3'-H), 7.88 (dd, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67  
Gef. C 71.95 H 5.65

*2-(2-Acetyl-4-ethylphenoxy)benzoesäure-methylester (22b)*: *2-(4-Ethylphenoxy)benzoesäure* wird nach AAV 1 aus 139 g (158 mmol) Kalium-2-brombenzoat, 32 g (593 mmol) Natriummethylat, 100 g (819 mmol) 4-Ethylphenol und 5.0 g Naturkupfer „C“ (5 h auf 220°C erhitzt) hergestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 81.3 g (58%) farblose Blättchen (aus verd. Ethanol) vom Schmp. 100–101°C (Lit.<sup>25</sup> Schmp. 115°C). – IR: 1685  $\text{cm}^{-1}$  (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.15$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H), 2.57 (q br.,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 6.73–7.65 (m, 7H), 7.74 (d, 6-H), 12.77 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82  
Gef. C 74.49 H 5.96

Veresterung zu **23b** erfolgt mit 44.0 g (182 mmol) Säure und 21 g konz. Schwefelsäure in 500 ml absol. Methanol (45 h unter Rückfluß). Nach der üblichen Aufarbeitung wird ein braunes Öl isoliert, das destilliert wird. Nach 5.2 g farbloser Vorfraktion bei Sdp. 55–62°C/0.03–0.05 Torr (verworfen) erhält man 37.0 g (79%) farblose Hauptfraktion vom Sdp. 130–131°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1710 sh (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.21$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.58 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 3.70 (s, 3H); 6.77 (m, 2', 6'-H), 6.82 (dd, 3-H), 7.00 (td, 5-H), 7.03 (m, 3', 5'-H), 7.30 (ddd, 4-H), 7.78 (dd, 6-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29  
Gef. C 75.09 H 6.48

Acetylierung zu **22b** erfolgt nach AAV 2 mit 12.8 g (49.9 mmol) **23b**, 5.0 g (63.7 mmol) dest. Acetylchlorid und 20.0 g (150 mmol) wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid in 50 ml dest. 1,2-Dichloroethan (41 h bei Raumtemp. gerührt). Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 15.1 g gelbes Öl, das destilliert wird: 13.6 g (91%) hellgelbe Hauptfraktion vom Sdp. 145–148°C/0.08–0.1 Torr. — IR (Film): 1724 cm<sup>-1</sup>, 1672 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.23 (t, *J* = 7 Hz, 3H), 2.58 (q, *J* = 7 Hz, 2H), 3.72 (s, 3H), 6.57 (d, 6'-H), 6.90 (dd, 3-H), 7.00–7.50 (m, 3H), 7.60 (d, 3'-H), 7.90 (dd, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.69 H 6.35

*2-(2-Acetyl-4-tert-butylphenoxy)benzoesäure-methylester (22c)*

*2-(4-tert-Butylphenoxy)benzoesäure* wird nach AAV 1 aus 120 g (0.5 mol) Kalium-2-brombenzoat, 30 g (0.55 mol) Natriummethylat, 150 g (1.0 mol) 4-tert-Butylphenol und 3.0 g Naturkupfer „C“ (18 h auf 220–230°C erhitzt) hergestellt. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält 81.5 g (60%) farblose Blättchen (aus Essigsäure) vom Schmp. 135–136°C (Lit.<sup>26</sup> Schmp. 130°C). — IR: 1692 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (s, 9H), 6.84 (dd, 3-H), 7.00 (d, 2',6'-H), 7.16 (td, 5-H), 7.40 (d, 3',5'-H), 7.45 (td, 4-H), 8.17 (dd, 6-H), 10.27 (s br., 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71  
Gef. C 75.39 H 6.69

Veresterung zu **23c** erfolgt mit 71.0 g (263 mmol) Säure und 24 g konz. Schwefelsäure in 700 ml absol. Methanol (72 h unter Rückfluß). Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 72.7 g dunkelgelbes Öl, das destilliert wird: 21.0 g hellgelbe Vorfraktion vom Sdp. 130–136°C/0.1 Torr (verworfen), 68.0 g (91%) farblose Hauptfraktion vom Sdp. 137–139°C/0.1 Torr. — IR (Film): 1736 cm<sup>-1</sup>, 1719 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.28 (s, 9H), 3.70 (s, 3H), 6.82 (d, 2',6'-H), 6.85 (dd, 3-H), 7.01 (td, 5-H), 7.25 (d, 3',5'-H), 7.33 (td, 4-H), 7.81 (dd, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (284.4) Ber. C 76.03 H 7.09  
Gef. C 76.22 H 7.29

*Umsetzung von 23c mit Acetylchlorid/Titan(IV)-chlorid*: Zu einer Mischung aus 7.1 g (25 mmol) **23c** und 14.2 g (74.9 mmol) Titan(IV)-chlorid werden unter Eiskühlung und Feuchtigkeitsausschluß 2.5 g (31.8 mmol) dest. Acetylchlorid getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemp. auftauen und rührt noch 10 d bei dieser Temp. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 6.8 g dunkelrotes Öl, das durch SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) gereinigt wird (Fraktionen à 40 ml). Fraktionen 2–4: 3.37 g (47%) goldgelbes Öl, Edukt **23c** (IR-, <sup>1</sup>H-NMR-Vergleich). Fraktionen 6–18: 1.29 g (20%) gelbes Öl, das rasch erstarrt. Farblose Kristalle (aus Ethanol) von **24**<sup>26,27</sup> vom Schmp. 108–109°C. — IR: 1655 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (s, 9H), 7.34 (d, 4-H), 7.70 (dd, 3-H), 8.26 (d, 1-H), 8.27 (m, 8-H), 7.17–7.60 (m, 3H). Fraktionen 23–24: 922 mg (11%) braunes viskoses **22c**. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.32 (s, 9H), 2.58 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 6.56 (d, 6'-H), 6.90 (dd, 3-H), 7.11 (td, 5-H), 7.31 (dd, 5'-H), 7.40 (ddd, 4'-H), 7.79 (d, 3'-H), 7.88 (dd, 6-H).

*2-(2-Acetyl-3,5-dimethylphenoxy)benzoesäure-methylester (22d)*: *2-(3,5-Dimethylphenoxy)benzoesäure* wird nach AAV 1 aus 143.4 g (600 mmol) Kalium-2-brombenzoat, 90.0 g (737 mmol) 3,5-Dimethylphenol, 43 g (796 mmol) Natriummethylat und 3.0 g Naturkupfer „C“ nach 8 h Erhitzen auf 200–220°C erhalten. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält aus verd. Ethanol 79.0 g (54%) farblose Blättchen vom Schmp. 126–127°C. — IR: 1700 cm<sup>-1</sup>, 1676 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.15 (s, 6H), 6.50 (s br., 2',6'-H), 6.70 (s br., 4'-H), 6.92 (dd, 3-H), 7.22 (td, 5-H),

7.52 (ddd, 4-H), 7.80 (dd, 6-H), ≈12.0 (s sehr breit, 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82  
Gef. C 74.14 H 5.85

Veresterung zu **23d** erfolgt mit 73.0 g (0.3 mol) Säure und 33 g konz. Schwefelsäure in 500 ml Methanol (40 h unter Rückfluß). Man erhält 69.4 g dunkelbraunes Öl, das i. Ölpumpenvak. destilliert wird. Es werden 54.0 g (70%) farbloses Öl vom Sdp. 122–125°C/0.01 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5685, isoliert. — IR (Film): 1731 cm<sup>-1</sup>, 1715 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.22 (s, 6H), 3.71 (s, 3H), 6.47 (s br., 2',6'-H), 6.60 (s, 4'-H), 6.85 (dd, 3-H), 7.03 (td, 5-H), 7.34 (ddd, 4-H), 7.80 (dd, 6-H).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29  
Gef. C 74.82 H 6.14

Acetylierung zu **22d** erfolgt nach AAV 2 mit 25.6 g (0.1 mol) **23d**, 11.0 g (0.14 mol) dest. Acetylchlorid und 40.0 g (0.3 mol) wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid (18 h bei Raumtemp. gerührt). Man erhält 28.6 g (96%) farbloses hochviskoses Öl vom Sdp. 138–141°C/0.01 Torr, *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5665. — IR (Film): 1728 cm<sup>-1</sup>, 1715 sh, 1692 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.20 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 6.26 (s br., 6'-H), 6.67 (s br., 4'-H), 6.89 (dd, 3-H), 7.10 (td, 5-H), 7.40 (ddd, 4-H), 7.85 (dd, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.75 H 6.25

*2-(4-Methyl-2-propionylphenoxy)benzoesäure-methylester (22e)*: Nach AAV 2 werden 24.2 g (100 mmol) **23a**, 20.0 g (154 mmol) Propionsäureanhydrid und 58.0 g (435 mmol) wasserfreies Aluminium(III)-chlorid 41 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 30.0 g oranges Öl erhalten, das i. Ölpumpenvak. destilliert wird. Nach 0.7 g gelber Vorfraktion zwischen 110 und 132°C/0.01 Torr (verworfen) erhält man 27.8 g (93%) hellgelbe Hauptfraktion vom Sdp. 133–136°C/0.01 Torr. — IR (Film): 1727 cm<sup>-1</sup>, 1713 sh, 1673 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 1.10 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.99 (q, *J* = 7.5 Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 6.52 (d, 6'-H), 6.89 (dd, 3-H), 6.97 (dd, 5'-H), 7.11 (td, 5-H), 7.40 (ddd, 4-H), 7.52 (d, 3'-H), 7.84 (dd, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.56 H 6.14

*Oxidation von 22a mit Kaliumperoxodisulfat*<sup>8)</sup>: 7.0 g (24.6 mmol) **22a** in 70 ml Acetonitril und ein Gemisch aus 20.5 g (75.8 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 1.0 g (4.0 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat in 100 ml Wasser werden 14 h auf 65–70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Schicht dreimal mit 200 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und danach mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das zurückbleibende orangefarbene Öl durch SC [270 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt. Man erhält 1.61 g (22%) hellgelbe Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 84–85°C, *2-(2-Acetyl-4-formylphenoxy)benzoesäure-methylester (25a)*. — IR: 1705 cm<sup>-1</sup>, 1689, 1674 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.77 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 6.70 (d, 6'-H), 7.17 (dd, 3-H), 3.37 (td, 5-H), 7.65 (td, 4-H), 7.87 (dd, 5'-H), 8.07 (dd, 6-H), 8.37 (d, 3'-H), 9.95 (s, CHO).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (298.3) Ber. C 68.45 H 4.73  
Gef. C 68.48 H 4.77

Die vereinigten wäßrigen Phasen werden unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich ein oranges viskoses Öl ab, das nach Anreiben mit einem Glasstab kristallisiert. Aus verd. Ethanol 2.6 g (34%) *2-(2-Acetyl-4-carboxyphenoxy)benzoesäure-methylester (25b)*, hellbraune Kristalle vom Schmp.

133–134°C. — IR: 1726 cm<sup>-1</sup>, 1694 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.67 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 6.70 (d, 6'-H), 7.34 (dd, 3-H), 7.46 (td, 5-H), 7.73 (td, 4-H), 8.00 (dd, 5'-H), 8.01 (dd, 6-H), 8.30 (d, 3'-H), ≈13.00 (s br., 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> (314.3) Ber. C 64.97 H 4.49  
Gef. C 64.82 H 4.72

2-[2-Acetyl-4-(methoxycarbonyl)phenoxy]benzoesäure-methylester (25c): 26.0 g (82.7 mmol) 25b und 16 g konz. Schwefelsäure werden in 700 ml absol. Methanol 19 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 27.8 g dunkelbraunes Öl, das durch SC [250 g Kieselgel, 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt wird: 20.8 g (77%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 66–67°C. — IR (Film): 1720 cm<sup>-1</sup>, 1677 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.73 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.62 (d, 6'-H), 7.12 (dd, 3-H), 7.33 (td, 5-H), 7.60 (td, 4-H), 8.00 (dd, 5'-H), 8.03 (dd, 6-H), 8.52 (d, 3'-H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (328.3) Ber. C 65.85 H 4.91  
Gef. C 65.67 H 4.99

#### 2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure-methylester (27a)

2-Mercaptobenzoessäure wird durch Diazotieren von 2-Aminobenzoessäure und Umsetzung mit alkalischer Natriumdisulfid-Lösung mit anschließender Reduktion des Disulfids mit Zink in Eisessig erhalten<sup>28</sup>. Ausb. 79%, Schmp. 163–164°C. — IR: 2520 cm<sup>-1</sup> sh, 1680 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 5.30–9.40 (sehr breit, 2H, SH + CO<sub>2</sub>H, D<sub>2</sub>O-Austausch), 7.05–7.70 (m, 3H), 7.90 (dd, 6-H).

2-Mercaptobenzoessäure-methylester: Obige Säure wird in siedendem absol. Methanol durch 10 h Einleiten von HCl-Gas verestert. Hellgelbes Öl vom Sdp. 87–93°C/0.4 Torr, Ausb. 80% (Lit.<sup>29</sup>) Sdp. 115–119°C/1–2 Torr). — IR (Film): 2550 cm<sup>-1</sup> sh, 1710 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 3.83 (s, 3H), 5.18 (s, 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch), 6.85–7.30 (m, 3H), 7.90 (m, 6-H).

2-Iodbenzoylchlorid: Das Säurechlorid wurde aus 2-Iodbenzoessäure mit Thionylchlorid in 92% Ausb. erhalten<sup>30</sup>. Hellgelbes Öl vom Sdp. 106–108°C/0.2 Torr, das beim Abkühlen rasch erstarrt (Lit.<sup>30</sup>) Sdp. 135°C/19 Torr): — IR: 1780 cm<sup>-1</sup>, 1730 sh (CO).

2-Iodacetophenon (26a): Analog der Herstellung von 2-Nitroacetophenon<sup>9</sup> werden 19.2 g (0.79 mol) Magnesiumspäne mit 20 ml absol. Ethanol und 2 ml Tetrachlormethan umgesetzt. Nach kurzer Induktionsphase setzt eine stark exotherme Reaktion ein. Nach deren Abklingen werden langsam 400 ml absol. Ether zugefügt. 125 g (0.78 mol) Malonsäure-diethylester in 70 ml absol. Ethanol und 80 ml absol. Ether werden unter Rückfluß zugetropft. Nach ca. 3 h hat sich das Magnesium bis auf einen kleinen Rest vollständig aufgelöst. Nun tropft man 163 g (0.61 mol) 2-Iodbenzoylchlorid in 50 ml absol. Ether innerhalb 30 min zu, wobei sich ein gelbgrüner viskoser Brei bildet. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit verd. Schwefelsäure versetzt und mehrfach ausgeethert. Die organischen Phasen werden vereinigt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. vom Solvens befreit. Das zurückbleibende Öl wird mit 205 ml Eisessig, 140 ml Wasser und 26 ml konz. Schwefelsäure über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Lösung unter Eiskühlung mit 20proz. Natronlauge alkalisch gemacht. Die ölige organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Lösung mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, worauf man das Lösungsmittel entfernt. Der dunkelgelbe ölige Rückstand wird i. Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhält 144.2 g (96%) gelbgrünes Öl vom Sdp. 140–142°C/13 Torr<sup>31</sup>). — IR (Film): 1696 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.48 (s, 3H), 6.90–7.15 (m, 1H), 7.20–7.45 (m, 2H), 7.84 (dt, 6-H).

2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure-methylester (27a): Zur Herstellung von 2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure werden 34.0 g (0.221 mol) 2-Mercaptobenzoessäure, 49.2 g (0.2 mol) 26a, 83 g (0.6 mol) Kaliumcarbonat und 1.0 g Naturkupfer „C“ in 50 ml dest. Dimethylformamid 4 h auf 140–150°C erhitzt. Danach wird die Schmelze mit 300 ml Wasser verdünnt und heiß filtriert. Das Filtrat wird zweimal mit 200 ml Benzol gewaschen. Die wäßrige Phase wird unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein brauner harziger Niederschlag ab, der in 400 ml Eisessig (unter Zugabe von Aktivkohle) gelöst, 30 min auf dem Wasserbad erhitzt, heiß filtriert und anschließend tropfenweise mit Wasser versetzt wird. Es scheidet sich zuerst ein harziges Produkt ab, das verworfen wird. Bei weiterer Zugabe von Wasser beginnt die Säure auszuflocken. Aus verd. Essigsäure erhält man 36.2 g (67%) hellbraune Kristalle vom Schmp. 149–151°C.

Veresterung zu 27a erfolgt mit 31.0 g (113.8 mmol) Säure und 12.5 g konz. Schwefelsäure in 300 ml absol. Methanol (38 h unter Rückfluß). Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 28.1 g (86%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 95–97°C. — IR: 1702 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.50 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.60–7.40 (m, 6H), 7.55, 7.85 (je m, 3', 6'-H).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S (286.4) Ber. C 67.11 H 4.93 S 11.20  
Gef. C 67.17 H 5.01 S 11.43

2-(4-Methylphenylthio)benzoesäure: 152 g (2.71 mol) Kaliumhydroxid, 5.0 g Naturkupfer „C“ und 1.0 g Zink-Staub in 1.4 l Wasser werden mit 100 g (0.805 mol) 4-Methylthiophenol versetzt und 5 min bei 80–90°C gerührt. Danach werden 198.4 g (0.8 mol) 2-Iodbenzoessäure zugefügt, und die Lösung wird 22 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß vom Ungelösten ab und säuert das Filtrat unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure an. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser mehrfach gewaschen und aus verd. Ethanol umkristallisiert: 190.5 g (97%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 212–213°C (Lit.<sup>32,33</sup>) Schmp. 216–218°C). — IR: 1673 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.37 (s, 3H), 6.70 (m, 3-H), 7.14 (td, 5-H), 7.30 (td, 4-H), 7.34, 7.44 (je d, 2', 6', 3', 5'-H), 7.90 (m, 6-H), 13.10 (s br., 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (244.3) Ber. C 68.83 H 4.95 S 13.12  
Gef. C 68.81 H 5.06 S 13.24

Veresterung zu 2-(4-Methylphenylthio)benzoesäure-methylester (29) erfolgt mit 160 g (0.655 mol) obiger Säure und 49 g konz. Schwefelsäure in 1.6 l Methanol (37 h unter Rückfluß). Nach dem Abkühlen wird das kristallisierte Produkt abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und nochmals aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 163.1 g (96%) farblose Nadelchen vom Schmp. 76–77°C. — IR: 1706 cm<sup>-1</sup> (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.37 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.80 (m, 3-H), 6.95–7.30 (m, 4, 5-H), 7.20, 7.45 (je d, 2', 6', 3', 5'-H), 7.96 (m, 6-H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (258.3) Ber. C 69.74 H 5.46 S 12.41  
Gef. C 70.00 H 5.46 S 12.25

2-(2-Acetyl-4-methylphenylthio)benzoesäure-methylester (27i): Analog AAV 2 wird eine Mischung aus 18.9 g (73.2 mmol) 29 und 8.0 g (101.9 mmol) dest. Acetylchlorid innerhalb von 10 min unter Eiskühlung zu einer Suspension von 30.0 g (225 mmol) wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid in 100 ml dest. 1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemp. auftauen und rührt noch 21 h. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält 21.7 g goldgelbes viskoses Öl, das destilliert wird: 18.4 g (84%) gelbes hochviskoses Öl vom Sdp. 172–176°C/0.005–0.01 Torr, das nach wenigen Tagen erstarrt. — IR (Film): 1709 cm<sup>-1</sup>, 1670 sh (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 6.92 (m, 3-H), 7.10–7.35 (m, 4H), 7.42 (s br., 3'-H), 7.94 (m, 6-H).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (300.4) Ber. C 67.98 H 5.37 S 10.67  
Gef. C 68.18 H 5.45 S 10.90

*2-(2-Acetyl-4-chlorphenylthio)benzoesäure-methylester (27e)*

**2,5-Dichloracetophenon (26e)** wird durch Friedel-Crafts-Acetylierung von 1,4-Dichlorbenzol in 89% Ausb. erhalten<sup>34</sup>. Hellgelbes Öl vom Sdp. 123–126°C/13 Torr;  $n_D^{20} = 1.5621$ . – IR (Film): 1700  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.56$  (s, 3H), 7.30 (m, 3,4-H), 7.47 (m, 6-H).

**2-(2-Acetyl-4-chlorphenylthio)benzoesäure**: Wie bei **27a** beschrieben, werden 34.6 g (224 mmol) 2-Mercaptobenzoessäure, 38.0 g (201 mmol) **26e**, 83 g (601 mmol) Kaliumcarbonat und 2.0 g Naturkupfer „C“ in 75 ml dest. Dimethylformamid 4 h auf 150–170°C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 38.5 g (62%) gelbe Kristalle vom Schmp. 190–194°C (aus Essigsäure) (Lit.<sup>35</sup>) Schmp. 194–200°C, nochmals aus Methanol: Schmp. 200–202°C. – IR: 1688  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 3H), 7.10–7.30 (m, 2H), 7.30–7.60 (m, 3H), 7.80–8.00 (m, 3',6-H), 13.10 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

Veresterung zu **27e**: 40 g (130 mmol) Säure und 20 g konz. Schwefelsäure in 600 ml absol. Methanol (14 h, Rückfluß): 44 g braunes Öl, das destilliert wird. Man erhält 36.6 g (88%) gelbes hochviskoses Öl vom Sdp. 175–180°C/0.02–0.05 Torr, das rasch erstarrt. Aus Ethanol farblose Blättchen vom Schmp. 74–76°C. – IR: 1708  $\text{cm}^{-1}$ , 1686 (CO).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_3\text{S}$  (320.8) Ber. C 59.91 H 4.08 Cl 11.05 S 10.00  
Gef. C 59.95 H 4.22 Cl 11.32 S 9.71

*2-(2-Acetyl-4-bromphenylthio)benzoesäure-methylester (27f)*

**2,5-Dibromacetophenon (26f)** wird durch Friedel-Crafts-Acetylierung von 1,4-Dibrombenzol in 86% Ausb. erhalten<sup>36</sup>. Hellrotes Öl vom Sdp. 86–89°C/0.1 Torr. – IR (Film): 1689  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.52$  (s, 3H), 7.30 (d, 3-H), 7.46 (dd, 4-H), 7.72 (d, 6-H).

**2-(2-Acetyl-4-bromphenylthio)benzoesäure**: Wie bei **27a** beschrieben, werden 79.2 g (0.514 mol) 2-Mercaptobenzoessäure, 111.2 g (0.4 mol) **26f**, 166 g (1.2 mol) Kaliumcarbonat und 2.0 g Naturkupfer „C“ in 90 ml dest. Dimethylformamid 6 h auf 150–160°C erhitzt. Nach Umkristallisieren aus verd. Ethanol erhält man 101 g (72%) hellbraune Kristalle vom Schmp. 168–171°C. – IR: 1721  $\text{cm}^{-1}$ , 1703, 1636 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 3H), 7.07–7.60 (m, 6H), 8.05 (s br., 3'-H), 10.00 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

Veresterung zu **27f**: 17.5 g (49.8 mmol) Säure und 9 g konz. Schwefelsäure in 400 ml Methanol (27 h, Rückfluß). Man erhält 14.5 g (80%) braune Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 134–136°C. – IR: 1736  $\text{cm}^{-1}$ , 1665 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57$  (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 7.10–7.70 (m, 6H), 7.88 (m, 6-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrO}_3\text{S}$  (365.3) Ber. C 52.62 H 3.59 Br 21.88 S 8.78  
Gef. C 52.85 H 3.79 Br 21.81 S 8.86

*2-(2-Acetyl-4-methoxyphenylthio)benzoesäure-methylester (27b)*

**3-Methoxybenzoesäure** wird durch Oxidation von 3-Methoxytoluol mit  $\text{KMnO}_4$  in 31% Ausb. erhalten, farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 103–104°C (Lit.<sup>37</sup>) Schmp. 110°C. – IR: 1690  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.85$  (s, 3H), 7.00–7.90 (m, 4H), 12.60 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

**2-Brom-5-methoxybenzoesäure** wird aus vorstehender Säure mit Brom in Eisessig erhalten (95% Ausb.). Aus Methanol/Wasser (3:1) farblose Kristalle vom Schmp. 160–161°C<sup>38</sup>. – IR: 1698  $\text{cm}^{-1}$ , 1672 sh (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 3.80$  (s, 3H), 7.03 (dd, 4-H), 7.30 (d, 6-H), 7.60 (d, 3-H), 13.40 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

**2-Brom-5-methoxybenzoylchlorid**: 110 g (0.476 mol) obiger Säure und 816 g (6.85 mol) dest. Thionylchlorid werden 18 h unter Rück-

fluß erhitzt. Danach wird das überschüssige Thionylchlorid bei Normaldruck abgezogen und das zurückbleibende gelbe Öl i. Wasserstrahlvak. destilliert. Man erhält 116.7 g (98%) hellgelbes Öl vom Sdp. 156–158°C/13 Torr. – IR (Film): 1776  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

**2-Brom-5-methoxyacetophenon (26b)** wird analog **26a** in 96% Ausb. erhalten. Farbloses Öl vom Sdp. 157–158°C/13 Torr. – IR (Film): 1698  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.50$  (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 6.72 (dd, 4-H), 6.87 (d, 6-H), 7.37 (d, 3-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$  (229.1) Ber. C 47.19 H 3.96 Br 34.88  
Gef. C 47.32 H 4.05 Br 34.66

**2-(2-Acetyl-4-methoxyphenylthio)benzoesäure**: 34.6 g (0.224 mol) 2-Mercaptobenzoessäure, 45.8 g (0.2 mol) **26b**, 83 g (0.601 mol) Kaliumcarbonat und 0.8 g Naturkupfer „C“ werden in 50 ml dest. Dimethylformamid 3 h auf 160°C erhitzt. Man arbeitet wie bei **27a** beschrieben auf und erhält 21.5 g (36%) hellgelbe Kristalle (aus verd. Ethanol) vom Schmp. 138–139°C. – IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 6.74 (m, 3-H), 7.00–7.55 (m, 5H), 7.90 (m, 6-H), 13.10 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (302.4) Ber. C 63.56 H 4.67 S 10.60  
Gef. C 63.73 H 4.81 S 10.61

Veresterung zu **27b**: 16 g (52.9 mmol) Säure und 8 g konz. Schwefelsäure werden in 500 ml absol. Methanol 43 h unter Rückfluß erhitzt: 13.9 g (83%) gelbe Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 88–89°C. – IR: 1702  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.55$  (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 6.60–7.55 (m, 6H), 7.95 (m, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (316.4) Ber. C 64.54 H 5.10 S 10.13  
Gef. C 64.78 H 5.36 S 10.00

*2-(2-Acetyl-5-methoxyphenylthio)benzoesäure-methylester (27d)*

**2-Iod-4-methoxyacetophenon (26d)** wird nach AAV 2 aus 89 g (0.667 mol) wasserfreiem Aluminium(III)-chlorid in 450 ml 1,2-Dichlorethan, 49 g (0.624 mol) dest. Acetylchlorid und 140 g (0.598 mol) 3-Iodanisol hergestellt. Die übliche Aufarbeitung ergibt 163 g oranges Öl, das destilliert wird. Nach 1.8 g Vorfraktion zwischen 101 und 106°C/0.01 Torr (verworfen) erhält man 144.8 g (88%) dunkelgelbe Hauptfraktion vom Sdp. 107–109°C/0.01 Torr (Lit.<sup>39</sup>) Sdp. 142–148°C/3 Torr, Schmp. 45–47°C. – IR (Film): 1680  $\text{cm}^{-1}$  (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.47$  (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 6.80 (dd, 5-H), 7.37 (d, 3-H), 7.43 (d, 6-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}_2$  (276.1) Ber. C 39.16 H 3.29 I 45.97  
Gef. C 39.18 H 3.37 I 45.85

**2-(2-Acetyl-5-methoxyphenylthio)benzoesäure**: 34.0 g (0.221 mol) 2-Mercaptobenzoessäure, 55.2 g (0.2 mol) **26d**, 83 g (0.6 mol) Kaliumcarbonat und 1.0 g Naturkupfer „C“ werden in 50 ml dest. Dimethylformamid 3½ h auf 140–150°C erhitzt. Man arbeitet wie für **27a** beschrieben auf: 42.4 g (70%) hellbraune Kristalle (verd. Ethanol) vom Schmp. 175–177°C. – IR: 1723  $\text{cm}^{-1}$ , 1700 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 2.50$  (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 6.50 (d, 6'-H), 6.83 (dd, 4'-H), 7.25–7.60 (m, 3H), 7.86 (d, 3'-H), 7.92 (m, 6-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (302.4) Ber. C 63.56 H 4.67 S 10.60  
Gef. C 63.47 H 4.65 S 10.70

Veresterung zu **27d**: 36 g (119 mmol) Säure und 12 g konz. Schwefelsäure werden in 600 ml Methanol 39 h unter Rückfluß erhitzt: 36.7 g rotbraunes viskoses Öl, das destilliert wird. Nach 1.2 g gelber Vorfraktion zwischen 95 und 174°C/0.01–0.02 Torr (verworfen) erhält man 31.9 g (85%) gelbe Hauptfraktion vom Sdp. 175–183°C/0.01–0.02 Torr, die rasch erstarrt: aus wenig Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 61–62°C. – IR (Film): 1724  $\text{cm}^{-1}$ ,

1659 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.57 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 6.52 (d, 6'-H), 6.75 (dd, 4'-H), 7.25–7.50 (m, 3H), 7.75 (d, 3'-H), 7.87 (m, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$  (316.4) Ber. C 64.54 H 5.10 S 10.13  
Gef. C 64.54 H 5.33 S 10.06

*2-(2-Acetyl-1-naphthylthio)benzoesäure-methylester (27c)*

*1-Brom-2-naphthalincarbonsäure*: 100 g (452 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin<sup>40</sup>, 24 g (96.4 mmol) Cobalt(II)-acetat-tetrahydrat und 10 g (138.7 mmol) 2-Butanon in 800 ml Eisessig werden 9 h auf 90–100°C erhitzt. Dabei wird ein kräftiger Sauerstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet<sup>41</sup>. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionsmischung auf 750 g zerstoßenes Eis. Es scheidet sich ein hellbrauner Niederschlag ab, der auf einer Nutsche gesammelt und mit Wasser gewaschen wird. Aus 400 ml verd. Ethanol: 99.6 g (88%) hellbraune Kristalle vom Schmp. 186–188°C (Lit.<sup>42</sup>) Schmp. 189–190°C). — IR: 1688  $\text{cm}^{-1}$ , 1678 sh (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 7.47–8.47 (m, 6H), 12.00 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

Das Säurechlorid wird aus 110 g (0.438 mol) Säure und 650 g (5.48 mol) dest. Thionylchlorid (21 h, Rückfluß) erhalten. Destillation i. Ölpumpenvak. liefert 114.2 g (97%) hellgelbes Öl vom Sdp. 130–134°C/0.1 Torr, das beim Abkühlen rasch erstarrt und zwischen 74 und 79°C schmilzt (Lit.<sup>42</sup>) Schmp. 82–83°C). — IR: 1780  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

*2-Acetyl-1-bromnaphthalin (26c)* wird analog **26a** in 92% Ausb. erhalten: farblose Kristalle (aus verd. Ethanol) vom Schmp. 59–61°C. — IR: 1696  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.68 (s, 3H); 7.35 (d, 1H), 7.40–7.85 (m, 3H), 7.80 (d, 1H), 8.35 (m, 8-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrO}$  (249.1) Ber. C 57.86 H 3.64 Br 32.08  
Gef. C 57.90 H 3.75 Br 31.88

*2-(2-Acetyl-1-naphthylthio)benzoesäure*: 17.3 g (112.2 mmol) 2-Mercaptobenzoessäure, 24.9 g (100 mmol) **26c**, 42 g (303.9 mmol) Kaliumcarbonat und 0.5 g Naturkupfer „C“ in 30 ml dest. Dimethylformamid werden  $\frac{3}{2}$  h auf 150°C erhitzt. Man arbeitet wie bei **27a** beschrieben auf und erhält aus Ethanol 21.7 g (67%) gelbe Kristalle vom Schmp. 205–207°C. — IR: 1672  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.53 (s, 3H), 6.40 (m, 3-H), 7.10–7.30 (m, 2H), 7.50–7.80 (m, 3H), 7.90–8.40 (m, 4H), 12.60 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  (322.4) Ber. C 70.79 H 4.38 S 9.95  
Gef. C 70.52 H 4.55 S 9.81

Veresterung zu **27c**: 18.0 g (55.8 mmol) Säure und 8 g konz. Schwefelsäure werden in 400 ml absol. Methanol 48 h unter Rückfluß erhitzt: 14.7 g (78%) hellbraune Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 93–95°C. — IR: 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.55 (s, 3H), 3.97 (s, 3H); 6.50 (m, 3-H), 7.10–7.35 (m, 2H), 7.50–7.75 (m, 3H), 7.95–8.45 (m, 4H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (336.4) Ber. C 71.41 H 4.79 S 9.53  
Gef. C 71.46 H 5.07 S 9.55

*2-(2-Acetylphenylthio)-5-methylbenzoesäure-methylester (28)*

*2-Mercapto-5-methylbenzoesäure* wird aus 2-Amino-5-methylbenzoesäure hergestellt<sup>43</sup>. Gelbes Pulver vom Schmp. 154–156°C (aus verd. Ethanol), Ausb. 77%. — IR: 1674  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.33 (s, 3H), 7.33 (dd, 4-H), 7.50 (d, 3-H), 7.83 (d, 6-H), 13.30 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

*2-(2-Acetylphenylthio)-5-methylbenzoesäure*: 26 g (154 mmol) 2-Mercapto-5-methylbenzoesäure, 38 g (154.4 mmol) **26a**, 63 g (455.8 mmol) Kaliumcarbonat und 0.8 g Naturkupfer „C“ in 45 ml dest. Dimethylformamid werden 2 h auf 120°C und danach noch 2 h auf

150°C erhitzt. Man arbeitet wie bei **27a** beschrieben auf und erhält 22.2 g (50%) hellbraune Kristalle (aus verd. Ethanol) vom Schmp. 139–140°C. — IR: 1683  $\text{cm}^{-1}$ , 1668 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta$  = 2.30 (s, 3H), 2.50 (s, 3H), 6.90–7.50 (m, 5H), 7.64 (d, 6-H), 7.84 (m, 3'-H), 13.00 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$  (286.4) Ber. C 67.11 H 4.93 S 11.20  
Gef. C 66.87 H 5.20 S 11.15

Veresterung zu **28**: 18.0 g (62.9 mmol) Säure und 10 g konz. Schwefelsäure werden in 400 ml Methanol 16 h unter Rückfluß erhitzt: 16.1 g (85%) hellbraune Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 93–94°C. — IR: 1734  $\text{cm}^{-1}$ , 1666 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.37 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 7.00–7.45 (m, 5H), 7.55–7.85 (m, 3',6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (300.4) Ber. C 67.98 H 5.37 S 10.67  
Gef. C 68.04 H 5.53 S 10.68

*2-[2-Acetyl-4-(4-methylphenylazo)phenylthio]benzoesäure-methylester (27h)*

*2-(2-Acetyl-4-nitrophenylthio)benzoesäure-methylester (27g)* wird durch 1stdg. Erhitzen unter Stickstoff von 2-Chlor-5-nitroacetophenon (**26g**)<sup>44</sup> mit dem Natriumsalz des 2-Mercaptobenzoessäuremethylesters auf 170–180°C in 73% Ausb. erhalten. Aus Methanol (Aktivkohle) gelbe Prismen vom Schmp. 121–122°C. — IR: 1708  $\text{cm}^{-1}$ , 1695 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.77 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 6.95 (d, 6'-H), 7.45–7.65 (m, 3H), 7.92 (m, 6-H), 8.02 (dd, 5'-H), 8.66 (d, 3'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$  (331.3) Ber. C 58.00 H 3.95 N 4.23 S 9.68  
Gef. C 58.06 H 4.16 N 3.97 S 9.58

*2-(2-Acetyl-4-aminophenylthio)benzoesäure-methylester*: 10.0 g (30.2 mmol) **27g** und 8.0 g (143 mmol) Eisen reductum werden in einer Mischung aus 14 ml Eisessig und 75 ml absol. Ethanol 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen gießt man in 300 ml Wasser und extrahiert mehrfach mit Chloroform. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Man erhält 10 g rotbraunes hochviskoses Öl, das durch SC [270 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt wird. Aus Ethanol erhält man 4.6 g (51%) dunkelgelbe Kristalle vom Schmp. 86–87°C. — IR: 1705  $\text{cm}^{-1}$ , 1677 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.47 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 4.02 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.65–6.85 (m, 3H), 6.95–7.35 (m, 3H), 7.95 (dd, 6-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$  (301.4) Ber. C 63.77 H 5.02 N 4.65 S 10.64  
Gef. C 63.52 H 4.96 N 4.58 S 10.37

Kondensation zu **27h**: 2.4 g (8.0 mmol) Aminoverbindung und 0.97 g (8.0 mmol) 4-Nitrosotoluol<sup>45</sup> werden in 20 ml Eisessig 4 h auf 50–60°C erhitzt. Die grüne Lösung wird auf 200 ml Eiswasser gegossen und mehrfach mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Man erhält 3.6 g rotbraunes Öl, das durch SC [270 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt wird (Fraktionen à 20 ml). Fraktionen 6–10: 782 mg (24%) orange verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 117–118°C. — IR: 1706  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.40 (s, 3H), 2.70 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 7.05–7.50 (m, 6H), 7.65–7.95 (m, 4H), 8.22 (d, 3'-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (404.5) Ber. C 68.30 H 4.98 N 6.93 S 7.93  
Gef. C 68.35 H 5.15 N 6.95 S 7.91

*2-(2-Propionylphenylthio)benzoesäure-methylester (30)*: 2-Iodpropionphenon wird analog 2-Iodacetophenon (**26a**) in 64% Ausb. hergestellt. Gelbgrünes Öl vom Sdp. 74–76°C/0.1 Torr;  $n_D^{25}$  = 1.5942 (Lit.<sup>46</sup>) Sdp. 96°C/0.3 Torr;  $n_D^{25}$  = 1.5978). — IR (Film): 1695

$\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 2.81 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 6.87–7.50 (m, 3H), 7.82 (dd, 6-H).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}$  (260.1) Ber. C 41.57 H 3.49 I 48.80  
Gef. C 41.70 H 3.71 I 49.07

Als Nachfraktion wird in 22% Ausb. 2-(2-Iodbenzoyl)-2-methylmalonsäure-diethylester als gelbes viskoses Öl vom Sdp. 145–149°C/0.1 Torr isoliert, welches rasch kristallisiert. — IR (Film): 1727  $\text{cm}^{-1}$ , 1705 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  (t,  $J = 7$  Hz, 6H), 1.83 (s, 3H), 4.17 (q,  $J = 7$  Hz, 4H), 6.90–7.65 (m, 3H), 7.89 (dd, 6-H).

Ullmann-Reaktion zu **30**: 50 g (263 mmol) 2-Mercaptobenzoessäure-methylester, 57 g (219 mmol) 2-Iodpropiofenon und 42 g (221 mmol) Kupfer(I)-iodid in 350 ml HMPT werden 17 h auf 80°C erhitzt. Danach gießt man auf Wasser und filtriert den gebildeten Niederschlag ab. Aus Methanol: 52.5 g (80%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 53–54.5°C. — IR (Film): 1713  $\text{cm}^{-1}$ , 1676 sh (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 2.93 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.85 (s, 3H), 6.92–7.75 (m, 8H), 7.93 (m, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (300.4) Ber. C 67.98 H 5.37 S 10.67  
Gef. C 68.06 H 5.63 S 10.46

#### 2-(2-Acetylphenylseleno)benzoesäure-methylester (**33**)

Kaliumselenocyanat wird durch Zusammenschmelzen von Kaliumcyanid und grauem Selen in 84% Ausb. erhalten<sup>47</sup>. Farblose, licht- und hydrolyseempfindliche Kristalle.

2-Selenocyanatobenzoessäure-methylester (**31**) wird in einer Sandmeyer-Reaktion aus 2-Aminobenzoessäure-methylester und Kaliumselenocyanat erhalten. Farblose Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 110–111°C, Ausb. 49% (Lit.<sup>48</sup> Schmp. 114–115°C). — IR: 2154  $\text{cm}^{-1}$  (SeCN), 1697 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.98$  (s, 3H), 7.40, 7.69 (je td, 4,5-H), 8.04, 8.12 (je m, 3,6-H).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2\text{Se}$  (240.1) Ber. C 45.02 H 2.94 N 5.83  
Gef. C 45.04 H 2.94 N 5.95

2-(Hydroseleno)benzoesäure-methylester wird durch Reduktion von **31** mit Zn-Staub/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ether hergestellt<sup>47</sup>. Das erhaltene gelbgrüne Öl wird i. Ölpumpenvak. destilliert. Man erhält 9.0 g (94%) farbloses Öl vom Sdp. 75–76°C/0.05 Torr (Lit.<sup>48</sup> Sdp. 113–114°C/3 Torr). — IR (Film): 2268  $\text{cm}^{-1}$  (SeH), 1707 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.87$  (s, 3H); 7.05–7.35 (m, 2H), 7.43 (m, 3-H), 7.95 (m, 6-H). Durch Luftsauerstoff erfolgt rasche Oxidation zum Diselenid, das aus Methanol/Aceton (1:1) in Form hellgelber Nadelchen vom Schmp. 139–140°C erhalten wird (Lit.<sup>48</sup> Schmp. 143–144°C). — IR: 1697  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.98$  (s, 6H), 7.15–7.50 (m, 6H), 7.85, 8.08 (je m, 3,3',6,6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Se}_2$  (428.2) Ber. C 44.88 H 3.30  
Gef. C 45.02 H 3.39

29.2 g (136 mmol) 2-(Hydroseleno)benzoesäure-methylester in 50 ml absol. Methanol und eine Natriummethylat-Lösung [3.2 g (139 mmol) Natrium in 100 ml absol. Methanol] werden unter Eiskühlung vereinigt. Man erhält eine dunkelgelbe Lösung, die unter Argon bei 30–40°C vom Lösungsmittel befreit wird. Das so erhaltene dunkelgelbe Natriumsalz **32** wird mit 34.1 g (139 mmol) 2-Iodacetophenon (**26a**) und 22.8 g (120 mmol) Kupfer(I)-iodid in 250 ml HMPT 21 h auf 90–100°C erhitzt. Danach gießt man auf 1 l Eis/Wasser und filtriert nach etwa 3 h den gebildeten Niederschlag ab. Mehrmaliges Auskochen mit Methanol liefert 29.1 g (64%) gelbe Kristalle von **33** vom Schmp. 75.5–76.5°C (aus Methanol). — IR: 1691  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.58$  (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 7.20–7.50 (m, 6H), 7.70–8.00 (m, 3',6'-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Se}$  (333.2) Ber. C 57.67 H 4.23  
Gef. C 57.49 H 4.20

#### 2-(2-Acetylbenzoyl)benzoesäure-methylester (**35**)

1-Brom-2-ethylbenzol wird durch Sandmeyer-Reaktion aus 2-Ethylanilin erhalten<sup>49</sup>. Hellgelbes Öl vom Sdp. 84–88°C/18 Torr, Ausb. 61% (Lit.<sup>49</sup> Sdp. 195–197°C/730 Torr). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.20$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.71 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.75–7.20 (m, 3H), 7.42 (dt, 6-H).

2-(2-Ethylbenzoyl)benzoesäure: Eine aus 10.9 g (0.448 mol) Magnesium in 70 ml absol. Ether und 73.8 g (0.399 mol) 1-Brom-2-ethylbenzol in 100 ml absol. Ether bereitete Grignard-Lösung wird zu 54 g (0.365 mol) Phthalsäureanhydrid, suspendiert in 400 ml absol. Benzol und 130 ml absol. Ether, innerhalb von 60 min unter Eiskühlung getropft. Man erhitzt noch 1 h unter Rückfluß und rührt die cremefarbene Suspension über Nacht bei Raumtemp. Nach Zugabe von 70 g Eis wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Solvens befreit, worauf ein gelber Rückstand verbleibt. Aus verd. Essigsäure 84.8 g (91%) hellgelbe verfilzte Nadelchen vom Schmp. 150–151°C. — IR: 1687  $\text{cm}^{-1}$ , 1667 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.23$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H), 2.96 (q,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.05–7.80 (m, 7H), 7.90 (m, 6-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (254.3) Ber. C 75.58 H 5.55  
Gef. C 75.72 H 5.64

2-(2-Ethylbenzoyl)benzoesäure-methylester (**34**): 50 g (197 mmol) obiger Säure und 18 g konz. Schwefelsäure werden in 600 ml absol. Methanol 40 h unter Rückfluß erhitzt: 44.1 g (83%) gelbe Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 46–46.5°C. — IR: 1712  $\text{cm}^{-1}$ , 1660 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (t,  $J = 7$  Hz, 3H), 3.06 (q,  $J = 7$  Hz, 2H), 3.65 (s, 3H), 7.10–7.75 (m, 7H), 7.90 (m, 6-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01  
Gef. C 75.96 H 5.99

Oxidation zu **35**: 16.0 g (59.6 mmol) **34** in 250 ml Acetonitril werden mit 96 g (355 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 6.0 g (24 mmol) Kupfer(II)-sulfat-pentahydrat 47 h auf 70–80°C erhitzt. Nach Abkühlen wird die braune Lösung viermal mit 250 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5proz. Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der teilweise kristalline Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 8.0 g (48%) hellbraune Kristalle vom Schmp. 173–174°C. — IR: 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1690, 1662 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 2.50$  (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 7.05–7.95 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00  
Gef. C 72.40 H 5.27

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur intramolekularen Esterkondensation der substituierten Acetyl-Ester-Verbindungen zu den 5H-Dibenzo[b,g]chalcocin-5,7(6H)-dionen (AAV 3): In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr, Tropftrichter und Magnetührer wird die jeweils angegebene Menge Natriumhydrid (80proz. Suspension in Weißöl, dreimal mit 100 ml absol. Toluol gewaschen) vorgelegt, mit absol. Toluol überschichtet und zum Rückfluß erhitzt. Die zu cyclisierenden Verbindungen werden entweder in absol. Toluol gelöst und zugetropft oder fest (über wenig Glaswolle) im Tropftrichter (mit Druckausgleich) vorgelegt und durch hochdestilliertes Solvens herausgelöst. Die Reaktionsmischung färbt sich unter Schäumen rasch gelb bis dunkelbraun. Nach 1–20 h (DC-Kontrolle) hat vollständige Umsetzung stattgefunden. Zur Protolyse gießt man die gekühlte Suspension vorsichtig in eine Mischung aus Eisessig/Toluol (1:10) (heftige Wasserstoffentwicklung!). Das abgeschiedene Natriumacetat wird abgesaugt und das Filtrat mehrfach mit Wasser gewaschen (durch

Auflösen des Natriumacetats in Wasser und mehrfaches Ausschüteln mit Toluol können ca. 5–10% weiteres Produkt erhalten werden. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Solvens befreit, worauf das zurückbleibende Produkt, wenn nötig, durch SC vorgereinigt und aus Ethanol umkristallisiert wird.

**5H-Dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6a):** Nach AAV 3 werden 20.0 g (74 mmol) **21a** in 100 ml absol. Toluol zu einer Suspension von 21 g (700 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 800 ml absol. Toluol getropft und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung werden aus Ethanol 14.46 g (82%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 150–151.5°C erhalten. — IR: 1682 cm<sup>-1</sup>, 1668 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.74 (s br., 2H), Aromaten siehe Tab. 3. — (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO + LiH): δ = 5.80 (s, 1H, CH, D<sub>2</sub>O-Austausch), 6.97–7.50 (m, 6H), 7.65 (dd, 4,8-H). — <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 60.48 (t, C-6), 123.22 (d), 126.23 (d), 130.17 (s, C-4a,7a), 130.84 (d), 135.56 (d), 160.07 (s, C-11a,12a), 189.42 (s, C-5,7).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (238.2) Ber. C 75.62 H 4.23  
Gef. C 75.68 H 4.47

Das Bisoxim von **6a** wird durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Ethanol erhalten. Nach 18 h wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der hellbraune Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol/Aceton (10:1) umkristallisiert: farblose Kristalle vom Schmp. 224–225°C. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 4.17 (s, 2H), 7.00–7.40 (m, 6H), 7.50 (ddd, 4,8-H), 10.50 (s, 2H, OH, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (268.3) Ber. C 67.16 H 4.51 N 10.44  
Gef. C 67.08 H 4.55 N 10.38

**Mono- und Bisphenylhydrazon von 6a:** 715 mg (3.0 μmol) **6a** und 488 mg (4.5 mmol) frisch dest. Phenylhydrazin in 50 ml Eisessig werden über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Man saugt den gelben Niederschlag ab und kristallisiert ihn aus 80 ml Ethanol um: 286 mg (23%) mattgelbe verfilzte Nadelchen des *Bishydrazons* vom Schmp. 224–226°C. — IR: 3295 cm<sup>-1</sup>, 3270 (NH). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.15 (s, 2H), 6.77 (m, 1,11-H), 7.00–7.45 (m, 14H), 7.66 (d, 4,8-H), 9.23 (s, 2H, NH, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O (418.5) Ber. C 77.49 H 5.30 N 13.39  
Gef. C 77.21 H 5.34 N 13.42

Das Filtrat wird mit 50 ml Wasser versetzt, der Niederschlag abgenutscht und aus 30 ml Ethanol umkristallisiert: 273 mg (28%) leuchtend gelbe verfilzte Nadelchen des *Monohydrazons* vom Schmp. 175–176°C. — IR: 3325 cm<sup>-1</sup> (NH), 1665 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 4.47 (s br., 2H), 6.75 (m, 1H), 6.95–7.55 (m, 10H), 7.80–8.05 (m, 4,8-H), 8.32 (s, 1H, NH, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (328.4) Ber. C 76.81 H 4.91 N 8.53  
Gef. C 76.62 H 5.12 N 8.66

Das *Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon von 6a* wird aus 2.0 g (10 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 30 ml Ethanol, 10 ml Wasser und 4 ml konz. Schwefelsäure mit 576 mg (2.4 mmol) **6a** in 40 ml Ethanol (10 min unter Rückfluß) hergestellt. Aus Ethanol/Essigester (1:1) 515 mg (36%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 242–244°C (Sintern ab 239°C). — IR: 3300 cm<sup>-1</sup> (NH). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 4.50 (s, 2H); 7.17–8.43 (m, 12H), 8.77 (d, 3',3"-H), 11.00 (s, 2H, NH, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>O<sub>9</sub> (598.5) Ber. C 54.19 H 3.03 N 18.72  
Gef. C 54.33 H 3.02 N 18.70

**3-Acetyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6e):** Nach AAV 3 werden 4.1 g (13.1 mmol) **21b** und 5.0 g (167 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 150 ml absol. Toluol 17 h unter Rückfluß erhitzt. Nach

Schnellfiltration über Kieselgel 60, Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), erhält man 1.81 g (49%) hellgelbe Blättchen (aus Ethanol) vom Schmp. 171–173°C (Sintern ab 162°C). — IR: 1687 cm<sup>-1</sup>, 1664 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.61 (s, 3H), 4.77 (s br., 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (280.3) Ber. C 72.85 H 4.32  
Gef. C 72.85 H 4.39

**3-Benzoyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6f):** Nach AAV 3 werden 1.36 g (3.6 mmol) **21c** und 5.0 g (167 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 150 ml absol. Toluol 22 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 0.597 g (48%) hellgelbe Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 177–178°C. — IR: 1685 cm<sup>-1</sup>, 1652 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.77 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>(342.4) Ber. C 77.18 H 4.12  
Gef. C 77.12 H 4.40

**3-Methyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6b):** Nach AAV 3 werden 44.1 g (155 mmol) **22a** und 40 g (1.33 mol) Natriumhydrid (80proz.) in 1.2 l absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 26.5 g (68%) hellgelbe Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 99–100°C. — IR: 1682 cm<sup>-1</sup>, 1675 sh (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.36 (s, 3H); 4.78 (s br., 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (252.3) Ber. C 76.18 H 4.79  
Gef. C 76.15 H 5.04

**3-Ethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6c):** Nach AAV 3 werden 12.8 g (42.9 mmol) **22b** und 15.0 g (500 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 250 ml absol. Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 7.5 g (66%) farblose Nadelchen vom Schmp. 56–57°C. — IR (Film): 1682 cm<sup>-1</sup>, 1665 sh (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 2.64 (q, J = 7.5 Hz, 2H), 4.73 (s, 2H), 7.16–7.60 (m, 7H), 7.70 (d, 4-H), 7.88 (dd, 8-H).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30  
Gef. C 76.62 H 5.32

**3-tert-Butyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6d):** Nach AAV 3 werden 0.922 g (2.8 mmol) **22c** und 3.0 g (100 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 120 ml absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 465 mg (56%) goldgelbes hochviskoses Öl [nach SC an 150 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)], das nicht kristallisiert. — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28 (s, 9H), 4.77 (s br., 2H), 7.15–7.75 (m, 5H), 7.91 (dd, 8-H), 7.95 (d, 4-H).

**2,4-Dimethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (6h):** Nach AAV 3 werden 22.0 g (73.7 mmol) **22e** und 15.0 g (500 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 45 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 17.4 g (89%) hellgelbe Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 147–149°C. — IR: 1678 cm<sup>-1</sup>, 1667 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.30 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 4.43 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30  
Gef. C 76.41 H 5.52

**6,7-Dihydro-5,7-dioxo-5H-dibenz[b,g]oxocin-3-carbonsäure-methylester (6g):** Nach AAV 3 werden 17.0 g (51.8 mmol) **25c** und 19.0 g (633 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 700 ml absol. Toluol 32 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 8.0 g (52%) hellgelbe verfilzte Nadelchen [nach SC über 270 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 125.5–126.5°C. — IR: 1723 cm<sup>-1</sup>, 1676, 1657 (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.87 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (296.3) Ber. C 68.92 H 4.08  
Gef. C 68.93 H 4.33

**3,6-Dimethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (37):** Nach AAV 3 werden 20.0 g (67 mmol) **22f** und 19.0 g (633 mmol) Na-

triumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 12.9 g (72%) farblose Nadelchen vom Schmp. 110–112°C (aus Ethanol). – IR: 1687  $\text{cm}^{-1}$ , 1663 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 1.45$  (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H), 2.13 (s, 3H), 5.84 (q,  $J = 6.9$  Hz, 1H), 6.85 (d, 1-H), 7.15–7.70 (m, 4H), 7.73 (d, 4-H), 7.92 (dm, 8-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30  
Gef. C 76.75 H 5.52

**5H-Dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7a):** Nach AAV 3 werden 5.0 g (17.5 mmol) **27a** und 6.5 g (217 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 500 ml absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält aus Ethanol 2.9 g (65%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 108–109.5°C. – IR: 1690  $\text{cm}^{-1}$ , 1675, 1667 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 4.86$  (s br., 2H), Aromaten siehe Tab. 3. – (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO} + \text{LiH}$ ):  $\delta = 5.83$  (s, 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.98–7.35 (m, 4H), 7.35–7.65 (m, 4H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 56.39$  (t, C-6), 129.71 (d), 130.54 (d), 132.73 (d), 134.14 (s), 134.99 (d), 141.80 (s), 195.22 (s, C-5,7).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$  (254.3) Ber. C 70.85 H 3.96 S 12.61  
Gef. C 70.91 H 4.15 S 12.36

**Bisoxim von 7a:** 2.032 g (8.0 mmol) **7a** und 2.8 g (40.3 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid werden in 60 ml Ethanol 19 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der hellbraune Rückstand mit 50 ml Aceton digeriert. Man saugt vom Umgelösten ab und engt das Filtrat ein. Aus Benzol 2.012 g (89%) farbloses Bisoxim vom Schmp. 200–202°C. – IR: 3250  $\text{br cm}^{-1}$  (OH). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 4.20$  (s, 2H), 7.13–7.73 (m, 8H), 10.40 (s, 2H, OH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (284.3) Ber. C 63.36 H 4.25 N 9.85 S 11.28  
Gef. C 63.52 H 4.24 N 9.70 S 11.21

**Monophenylhydrazon von 7a:** 763 mg (3.0 mmol) **7a** und 488 mg (4.5 mmol) frisch dest. Phenylhydrazin werden in 50 ml Eisessig bei Raumtemp. gerührt. Schon nach 2 h beginnt sich ein feinkristalliner zitronengelber Niederschlag abzuscheiden, der nach 24 h abgesaugt und aus 90 ml Ethanol umkristallisiert wird. Man erhält 599.7 mg (58%) zitronengelbe Blättchen vom Schmp. 194.5–195.5°C (gelbe Schmelze, Bläschenbildung!). – IR: 3340  $\text{cm}^{-1}$  (NH), 1680 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.47$  (s, 2H), 6.80 (m, 1H), 7.00–7.80 (m, 12H), 9.57 (s, 1H, NH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OS}$  (344.4) Ber. C 73.23 H 4.68 N 8.13 S 9.31  
Gef. C 72.97 H 4.81 N 8.02 S 9.19

**Bis-2,4-dinitrophenylhydrazon von 7a:** 2.0 g (10 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 25 ml Ethanol und 4 ml konz. Schwefelsäure werden auf 40–50°C erhitzt und mit einer Lösung von 763 mg (3.0 mmol) **7a** in 10 ml Ethanol versetzt. Nach ca. 20 s scheidet sich ein kanariengelber Niederschlag ab. Anschließend erhitzt man die Mischung noch 2 h unter Rückfluß, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und kristallisiert aus Ethanol/Essigester (1:1) um: 901 mg (49%) dunkelgelbe verfilzte Nadelchen vom Schmp. 205–207°C. – IR: 3290  $\text{cm}^{-1}$  (NH). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.70$  (s, 2H), 7.30–7.63 (m, 8H), 7.77 (d, 6',6"-H), 8.27 (dd, 5',5"-H), 8.80 (d, 3',3"-H), 10.93 (s, 2H, NH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}$  (614.6) Ber. C 52.77 H 2.95 N 18.23 S 5.22  
Gef. C 52.74 H 3.03 N 18.11 S 5.20

**5H-Dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion-12,12-dioxid (39):** 2.543 g (10.0 mmol) **7a** und 4.746 g (24.8 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure (90proz.) werden in 250 ml absol. Chloroform 4 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und mit Eis/Kochsalzmischung gekühlt. Die abgeschiedene 3-Chlorbenzoesäure wird abgenutzt,

mit wenig kaltem Dichlormethan gewaschen und verworfen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer eingedampft, und der hellgelbe kristalline Rückstand wird aus Di-*n*-butylether umkristallisiert. Man erhält 1.51 g (53%) farblose Nadelchen vom Schmp. 210–211°C. Setzt man bei dieser Oxidation kein absol. Chloroform ein, so können immer nur komplexe Reaktionsgemische erhalten werden. – IR: 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1690 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.57$  (s br., 2H), 7.59 (m, 2H), 7.69, 7.73 (je td, 2,3,9,10-H), 8.12 (dm, 2H). – (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO} + \text{LiH}$ ):  $\delta = 5.76$  (s, 1H, CH,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 7.20–7.87 (m, 8H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 58.30$  (t, C-6), 128.14 (d), 129.80 (d), 132.34 (d), 134.63 (d), 138.29 (s), 139.37 (s), 195.17 (s, C-5,7).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}$  (286.3) Ber. C 62.93 H 3.52 S 11.20  
Gef. C 62.86 H 3.57 S 11.20

**3-Methyl-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7b):** a) Aus **27i**: Nach AAV 3 werden 13.0 g (43.3 mmol) **27i** und 12.0 g (400 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 300 ml absol. Toluol 9 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 7.3 g (59%) gelbe Kristalle [nach SC über Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 93–93.5°C (Mischprobe und IR-Vergleich). b) Aus **28**: Nach AAV 3 werden 12.0 g (39.9 mmol) **28** und 12.0 g (400 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 8.1 g (71%) gelbe Kristalle [nach SC über Kieselgel, 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 92.5–93.5°C (Mischprobe, IR-Vergleich). – IR: 1691  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (CO); –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.30$  (s, 3H), 4.85 (s, 2H), 7.20 (dd, 2-H), 7.30–7.55 (m, 4H), 7.58–7.75 (m, 2H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (286.3) Ber. C 71.62 H 4.51 S 11.95  
Gef. C 71.44 H 4.61 S 11.67

**3-Chlor-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7c):** Nach AAV 3 werden 15.0 g (46.8 mmol) **27e** und 16.0 g (533 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 700 ml absol. Toluol 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 8.8 g (65%) hellrote Kristalle [nach SC über Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 118–119.5°C. – IR: 1688  $\text{cm}^{-1}$ , 1667 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 4.82$  (s, 2H), 7.30–7.90 (m, 7H).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClO}_2\text{S}$  (288.8) Ber. C 62.39 H 3.14 Cl 12.28 S 11.10  
Gef. C 62.52 H 3.32 Cl 12.24 S 11.04

**3-Brom-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7d):** Nach AAV 3 werden 18.0 g (49.3 mmol) **27f** und 15.0 g (500 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 14 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 9.8 g (60%) hellbraune Kristalle [SC über Kieselgel, 0.05–0.2; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 123–124°C (verfärbt sich auch im Dunkeln rasch hellrot). – IR: 1680  $\text{cm}^{-1}$ , 1664 (CO). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 2H), 7.20–7.80 (m, 6H), 7.82 (d, 4-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{BrO}_2\text{S}$  (333.2) Ber. C 54.07 H 2.72 Br 23.98 S 9.62  
Gef. C 54.36 H 2.98 Br 23.70 S 9.54

**3-Methoxy-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7e):** Nach AAV 3 werden 12.0 g (37.9 mmol) **27b** und 11.0 g (367 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 7.9 g (73%) farblose Kristalle [SC über Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 89–90°C. – IR: 1691  $\text{cm}^{-1}$ , 1667 (CO); –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.75$  (s, 3H), 4.87 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$  (284.3) Ber. C 67.59 H 4.25 S 11.28  
Gef. C 67.40 H 4.33 S 11.28

**2-Methoxy-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7g):** Nach AAV 3 werden 26.0 g (82.2 mmol) **27d** und 16.0 g (533 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 15 h unter Rückfluß erhitzt.

Man erhält 15.8 g (68%) farblose verfilzte Nadelchen [SC über Kieselgel, 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 129–130°C. – IR: 1687 cm<sup>-1</sup> sh, 1676, 1653 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 (s, 3H), 4.92 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3. – (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO + LiH): δ = 3.70 (s, 3H), 5.80 (s, 1H, CH, D<sub>2</sub>O-Austausch), 6.77 (dd, 3-H), 7.03 (d, 1-H), 7.40 (d, 4-H), 7.05–7.65 (m, 4H).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (284.3) Ber. C 67.59 H 4.25 S 11.28  
Gef. C 67.50 H 4.30 S 11.23

**3-(4-Methylphenylazo)-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7f):** Nach AAV 3 werden 405 mg (1.0 mmol) **27h** und 2.0 g (66.7 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 100 ml absol. Toluol 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 204 mg (55%) gelbe verfilzte Nadelchen [nach SC über Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (15:1), dann aus Ethanol] vom Schmp. 161–162°C. – IR: 1690 cm<sup>-1</sup>, 1664 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40 (s, 3H), 4.87 (s, 2H), 7.17–8.00 (m, 10H), 8.17 (d, 4-H).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (372.5) Ber. C 70.95 H 4.33 N 7.52 S 8.61  
Gef. C 70.83 H 4.46 N 7.67 S 8.49

**7H-Benzo[b]naphtho[2,1-g]thiocin-7,9(8H)-dion (7h):** Nach AAV 3 werden 13.0 g (38.6 mmol) **27c** und 12.0 g (400 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 700 ml absol. Toluol 19 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 8.9 g (76%) hellbraune Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 148–149°C. – IR: 1681 cm<sup>-1</sup>, 1659 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 4.87 (s, 2H), 7.40–7.90 (m, 6H), 7.95–8.07 (m, 2H), 8.10 (d, 6-H), 8.86 (m, 1-H).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (304.4) Ber. C 74.98 H 3.97 S 10.53  
Gef. C 75.16 H 4.16 S 10.61

**6-Methyl-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (38):** Nach AAV 3 werden 30.0 g (0.1 mol) **30** und 30.0 g (1.0 mol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 30 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 16.9 g (59%) farblose Nadeln (aus Ethanol) vom Schmp. 126–127.5°C. – IR: 1683 cm<sup>-1</sup>, 1657 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.43 (d, J = 7 Hz, 3H), 6.21 (q, J = 7 Hz, 1H), 7.38–7.50 (m, 4H), 7.61 (dd, 1,11-H), 7.70 (dd, 4,8-H).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (268.3) Ber. C 71.62 H 4.51 S 11.95  
Gef. C 71.66 H 4.76 S 11.79

**5H-Dibenzo[b,g]selenocin-5,7(6H)-dion (36):** Nach AAV 3 werden 11.1 g (33.3 mmol) **33** und 10.0 g (333 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 700 ml absol. Toluol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 3.5 g (35%) farblose Kristalle (aus Methanol) vom Schmp. 122–123°C (Sintern ab 115°C). – IR: 1684 cm<sup>-1</sup>, 1672, 1662 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.86 (s, 2H), Aromaten siehe Tab. 3. – (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO + LiH): δ = 5.70 (s, 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch), 6.87–7.63 (m, 8H).

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Se (301.2) Ber. C 59.82 H 3.35  
Gef. C 59.90 H 3.45

**Spiro[1H-inden-1,1'(3'H)-isobenzofuran]-3(2H),3'-dion (41):** Nach AAV 3 werden 1.2 g (4.25 mmol) **35** und 4.0 g (133 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 200 ml absol. Toluol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 0.8 g hellbraune Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 174°C; Edukt **35** (Mischprobe, IR-Vergleich). Die Mutterlauge wird durch SC [Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt. Man erhält 222 mg (21%) farblose Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 145–146°C. – IR: 1765 cm<sup>-1</sup>, 1725 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>): δ = 3.24 (d, J = 19 Hz, 1H), 3.43 (d, J = 19 Hz, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.19 (d br., 1H), 7.60–7.73 (m, 4H), 7.90 (dd, 4-H), 8.00 (d br., 4'-H). – <sup>13</sup>C-NMR (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 48.96, 87.04, 121.53, 123.58, 124.77, 125.37 (C-3a'),

125.72, 129.89, 130.82, 135.16, 135.88, 136.59 (C-3a), 151.31, 151.42 (C-7a,7a'), 169.11 (CO Lacton); 199.84 (CO Keton).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (250.3) Ber. C 76.79 H 4.03  
Gef. C 76.79 H 4.06

*Alkylierungen mit Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) unter Phasen-Transfer-Katalyse*

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von 5H-Dibenzo[b,g]heterocin-5,7(6H)-dionen unter Phasen-Transfer-Katalyse (AAV 4):* In einem 100-ml-Einhalsskolben mit Magnetrührer (geschlossene Apparatur, um ein Entweichen des Alkylierungsreagens zu verhindern) wird ein Gemisch aus TEBA und Lithiumhydroxid-monohydrat in Wasser mit einer Lösung aus 5H-Dibenzo[b,g]heterocin-5,7(6H)-dion und Alkyljodid in Dichlormethan 5–96 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Danach wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden vom Solvens befreit. Zur Entfernung des Phasen-Transfer-Katalysators wird das zurückbleibende Öl mit einem Gemisch aus 50 ml Wasser und 50 ml Ether aufgenommen, die Ether-Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Ether-Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Solvens befreit. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert oder durch SC gereinigt.

**6,6-Dimethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (43a):** Nach AAV 4 werden 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.6 g (38 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 25 ml Wasser und eine Lösung von 768 mg (3.2 mmol) **6a** und 8.0 g (56.4 mmol) Methyljodid in 50 ml Dichlormethan 62 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält 389 mg (46%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 114–115°C. – IR: 1694 cm<sup>-1</sup>, 1669 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.55 (s, 6H), 7.07–7.53 (m, 8H).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30  
Gef. C 76.57 H 5.46

**3,6,6-Trimethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (43b):** Nach AAV 4 werden 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.5 g (35.8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 20 ml Wasser und eine Lösung von 1.102 g (4.37 mmol) **6b** und 8.0 g (56.4 mmol) Methyljodid in 50 ml Dichlormethan 13 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält nach SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) 680 mg (56%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 73–74°C. – IR: 1689 cm<sup>-1</sup>, 1669 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (250.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 (s, 6H), 2.31 (s, 3H), 7.07 (d, 1-H), 7.13 (d, 4-H), 7.17–7.26 (m, 3H), 7.35 (dd, 8-H), 7.45 (ddd, 10-H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75  
Gef. C 77.02 H 5.86

**6-Isopropyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (43c) und 7-(Isopropoxy)-5H-dibenz[b,g]oxocin-5-on (47c):** Nach AAV 4 werden 1.5 g (6.6 mmol) TEBA und 1.2 g (28.6 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 16 ml Wasser und eine Lösung von 1.026 g (4.3 mmol) **6a** und 8.0 g (47.1 mmol) 2-Iodpropan in 50 ml Dichlormethan 11 d bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene Öl wird durch SC [175 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (15:1)] in seine Komponenten getrennt. *Substanz A:* 101 g (8%) farblose Nadelchen von **43c** (aus Ethanol) vom Schmp. 129–130°C. – IR: 1678 cm<sup>-1</sup>, 1655 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (d, J = 6.6 Hz, 6H), 2.90 (m, 1H), 5.68 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 7.29 (ddd, 3,9-H), 7.42 (dd, 1,11-H), 7.57 (ddd, 2,10-H), 7.92 (dd, 4,8-H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75  
Gef. C 77.02 H 5.64

*Substanz B:* 972 mg hellgelbes viskoses Öl, das sich laut <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren als Gemisch aus **47c** und 2-(2-Acetylphen-

oxy)benzoesäure-isopropylester erweist. — IR (Film): 1718  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.08 (d,  $J$  = 6 Hz, 6H), 1.40 (d,  $J$  = 6 Hz, 6H), 2.63 (s, 3H), 4.60 (sept,  $J$  = 6 Hz, 1H), 5.02 (sept,  $J$  = 6 Hz, 1H), 5.90 (s, 6-H), 6.55 (dd), 6.90–7.60 (m), 7.75–8.00 (m).

**6,6-Dimethyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44a) und 7-Methoxy-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5-on (48a):** Nach AAV 4 werden 5.5 g (24.1 mmol) TEBA und 4.5 g (107.2 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 50 ml Wasser und eine Lösung von 4.602 g (18.1 mmol) **7a** und 20.0 g (140.9 mmol) Methyljodid in 50 ml Dichlormethan 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält 2.779 g (54%) farblose Kristalle (aus Ethanol) von **44a** mit Schmp. 131–132°C. — IR: 1704  $\text{cm}^{-1}$ , 1667 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.57 (s, 6H), 7.23–7.63 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (282.4) Ber. C 72.31 H 5.00 S 11.36  
Gef. C 72.50 H 5.22 S 11.29

Die Mutterlauge enthält laut DC [Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] zwei Verbindungen, die durch SC [Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] getrennt werden. *Substanz A:* 266 mg (5%) farblose Kristalle von **44a** vom Schmp. 130–131°C (Mischprobe). *Substanz B:* 664 mg (14%) farblose Kristalle von **48a** (aus Ethanol) vom Schmp. 62–63°C. — IR: 1604  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 3.78 (s, 3H), 6.03 (s, 6-H), 7.05–7.75 (m, 8H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (268.3) Ber. C 71.62 H 4.51 S 11.95  
Gef. C 71.61 H 4.57 S 11.91

**6,6-Dimethyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44a) aus 38:** Nach AAV 4 werden 982 mg (3.66 mmol) **38** und 5.0 g (35.2 mmol) Methyljodid in 20 ml Dichlormethan und eine Lösung aus 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.5 g (35.8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 25 ml Wasser 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält 595 mg (58%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 131–132°C (Mischprobe, IR-Vergleich).

**6,6-Diethyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44b) und 7-Ethoxy-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5-on (48b):** Nach AAV 4 werden 2.2 g (9.7 mmol) TEBA und 1.6 g (30.0 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 25 ml Wasser und eine Lösung von 1.635 g (6.4 mmol) **7a** und 10.0 g (64 mmol) Ethyljodid in 20 ml Dichlormethan 65 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält 4.1 g gelben Rückstand, der durch SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) aufgetrennt wird. *Substanz A:* 555 mg (28%) farblose Kristalle von **44b** (aus Ethanol) vom Schmp. 122–122.5°C. — IR: 1694  $\text{cm}^{-1}$ , 1668 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H), 2.15 (q,  $J$  = 7 Hz, 4H), 7.10–7.60 (m, 8H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (310.4) Ber. C 73.52 H 5.84 S 10.33  
Gef. C 73.52 H 6.05 S 10.19

*Substanz B:* 942 mg (52%) farblose Kristalle von **48b** (aus Ethanol) vom Schmp. 80–82°C. — IR: 1598  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.43 (t,  $J$  = 7 Hz, 3H), 4.08 (q,  $J$  = 7 Hz, 2H), 6.00 (s, 6-H), 7.05–7.77 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (282.4) Ber. C 72.31 H 5.00 S 11.36  
Gef. C 72.29 H 5.08 S 11.23

**6,6-Dipropyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44c):** Nach AAV 4 werden 1.635 g (6.4 mmol) **7a** und 8.0 g (47.9 mmol) 1-Iodpropan in 20 ml Dichlormethan mit einer Lösung aus 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.6 g (38.1 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 20 ml Wasser 4 d gerührt. Man erhält 427 mg (20%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 165–166°C. — IR: 1710  $\text{cm}^{-1}$ , 1644 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.82 (t,  $J$  = 7 Hz, 6H), 1.30 (m, 4H), 2.07 (m, 4H); 7.13–7.63 (m, 8H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}$  (338.5) Ber. C 74.52 H 6.55 S 9.47  
Gef. C 74.52 H 6.55 S 9.38

**6,6-Dibutyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44d) und 7-Butoxy-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5-on (48d):** Nach AAV 4 werden 1.574 g (6.2 mmol) **7a** und 10.0 g (54.3 mmol) 1-Iodbutan in 20 ml Dichlormethan und eine Lösung aus 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.5 g (35.8 mmol) Lithiumhydroxid  $\cdot$   $\text{H}_2\text{O}$  in 20 ml Wasser 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene Öl wird durch SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) aufgetrennt. *Substanz A:* 312 mg (14%) farblose Kristalle von **44d** (aus Ethanol) vom Schmp. 91.5–92.5°C. — IR: 1700  $\text{cm}^{-1}$ , 1676 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.80 (t,  $J$  = 6 Hz, 6H), 1.03–1.37 (m, 8H), 2.05 (m, 4H), 7.07–7.58 (m, 8H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$  (366.5) Ber. C 75.37 H 7.15 S 8.75  
Gef. C 75.41 H 7.15 S 8.78

*Substanz B:* 680 mg (35%) farblose Kristalle von **48d** (aus Ethanol) vom Schmp. 67–68°C. — IR: 1599  $\text{cm}^{-1}$ , 1580 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.95 (t,  $J$  = 6 Hz, 3H), 1.18–1.97 (m, 4H), 4.03 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H), 6.22 (s, 6-H), 7.12–7.75 (m, 8H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (310.4) Ber. C 73.52 H 5.84 S 10.33  
Gef. C 73.27 H 5.96 S 10.13

**6-Ethyl-6-methyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (44e) und 7-Ethoxy-6-methyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5-on (48e):** Nach AAV 4 werden 986 mg (3.67 mmol) **38** und 6.0 g (38.5 mmol) Ethyljodid in 25 ml Dichlormethan und eine Lösung von 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.5 g (35.8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 20 ml Wasser 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wird durch SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) aufgetrennt. *Substanz A:* 655 mg (60%) farblose Kristalle von **44e** (aus Ethanol) vom Schmp. 135–135.5°C. — IR: 1701  $\text{cm}^{-1}$ , 1670 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.80 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H), 1.52 (s, 3H), 2.19 (q,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 7.10–7.53 (m, 8H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (296.4) Ber. C 72.84 H 5.44 S 10.82  
Gef. C 72.69 H 5.36 S 10.74

*Substanz B:* 1.55 mg (14%) farblose Kristalle von **48e** (aus Ethanol) vom Schmp. 93–93.5°C. — IR: 1658  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.30 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3H), 1.92 (s, 3H), 3.62 (d, q br., 1H), 3.76 (q br., 1H), 7.26, 7.28 (je ddd, 3,9-H), 7.39, 7.41 (je td, 2,10-H), 7.51 (dd, 8-H), 7.57, 7.59 (je dd, 1,11-H), 7.66 (dd, 4-H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$  (296.4) Ber. C 72.94 H 5.44 S 10.82  
Gef. C 72.99 H 5.51 S 10.82

**6,6-Dimethyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion-12,12-dioxid (44f):** Nach AAV 4 werden 376 mg (1.31 mmol) **39** und 5.0 g (35.2 mmol) Methyljodid in 20 ml Dichlormethan und eine Lösung von 685 mg (3.0 mmol) TEBA und 531 mg (12.7 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 8 ml Wasser 5 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält durch SC [Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] 132 mg (32%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 238–239°C. — IR: 1718  $\text{cm}^{-1}$ , 1690 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.43 (s, 6H), 7.28 (m, 2H), 7.50–7.80 (m, 4H), 8.05 (m, 2H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$  (314.4) Ber. C 64.95 H 4.49 S 10.20  
Gef. C 64.99 H 4.43 S 10.12

**6,6-Dimethyl-5H-dibenzo[b,g]selenocin-5,7(6H)-dion (45) und 7-Methoxy-5H-dibenzo[b,g]selenocin-5-on (49):** Nach AAV 4 werden 387 mg (1.28 mmol) **36** und 6.0 g (42.3 mmol) Methyljodid in 20 ml Dichlormethan und eine Lösung von 699 mg (3.1 mmol) TEBA und 532 mg (12.7 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 8 ml Wasser 14 h bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene Öl wird durch SC (Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol) gereinigt. *Substanz A:* 182 mg (43%) farblose Blättchen von **45** (aus Ethanol) vom Schmp. 111–111.5°C. — IR: 1704  $\text{cm}^{-1}$ , 1668 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.57 (s, 6H), 7.10–7.50 (m, 6H), 7.60 (m, 4,8-H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Se}$  (329.3) Ber. C 62.01 H 4.29  
Gef. C 61.97 H 4.25

**Substanz B:** 56 mg (14%) farblose Kristalle von **49** (aus Ethanol) vom Schmp. 69–71°C. – IR: 1610 cm<sup>-1</sup>, 1598 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.82 (s, 3H), 6.00 (s, 1H), 7.14–7.24 (m, 3H), 7.28 (td, 9-H), 7.43–7.51 (m, 2-H), 7.64 (m, 8-H), 7.80 (dd, 4-H).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Se (315.2) Ber. C 60.96 H 3.84  
Gef. C 60.94 H 3.78

**6-Methyl-12-(4-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5,7(6H,12H)-dion (42a) und 7-Methoxy-12-(4-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5(12H)-on (46a):** Nach AAV 4 werden 5.0 g (15.3 mmol) **5a**<sup>1)</sup> und 15.0 g (105.7 mmol) Methyljodid in 50 ml Dichlormethan und eine Lösung von 4.0 g (17.6 mmol) TEBA und 3.0 g (71.5 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 60 ml Wasser 14 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhält 4.6 g gelbe Kristalle, die laut DC [Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] aus zwei Verbindungen bestehen. Hiervon werden 2.5 g durch SC [300 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] aufgetrennt (Ausbeuten sind auf Gesamtmenge berechnet). **Substanz A:** 1.59 g (56%) gelbe Kristalle von **42a** (aus Ethanol) vom Schmp. 158–162°C (Lit.<sup>1)</sup> Schmp. 166–168°C). Das Produkt enthält noch geringe Mengen der Bis-C-alkylierten Verbindung **42b**. – IR: 1690 cm<sup>-1</sup>, 1663 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 2.23 (s, 3H), 5.15 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 6.55 (d, 2',6'-H), 6.97 (d, 3',5'-H), 7.20–7.70 (m, 6H), 7.80 (ddd, 4,8-H). **Substanz B:** 288 mg (10%) gelbe Kristalle von **46a** (aus Ethanol) vom Schmp. 187–188°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 5.95 (s, 1H), 6.37 (d, 2',6'-H), 6.90 (d, 3',5'-H), 7.20–7.60 (m, 6H), 7.65 (dm, 8-H), 7.97 (dm, 4-H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (341.4) Ber. C 80.92 H 5.91 N 4.10  
Gef. C 80.78 H 5.79 N 4.24

**6,6-Dimethyl-12-(4-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5,7(6H,12H)-dion (42b) und 7-Methoxy-6-methyl-12-(4-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5(12H)-on (46b):** Nach Vorschrift AAV 4 werden 1.103 g (3.2 mmol) **42a** und 5.0 g (35.2 mmol) Methyljodid in 20 ml Dichlormethan und eine Lösung von 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 1.5 g (35.8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 20 ml Wasser 10 d bei Raumtemp. gerührt. Das erhaltene gelbe Öl wird durch Schnellfiltration [140 g Kieselgel, 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (3:1)] vorgereinigt und aus Ethanol umkristallisiert. Man erhält 770 mg (68%) hellgelbe verfilzte Nadelchen von **42b** mit Schmp. 151.5–152°C. – IR: 1701 cm<sup>-1</sup>, 1669 (CO): – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (s, 6H), 2.25 (s, 3H), 6.62 (d, 2',6'-H), 6.97 (d, 3',5'-H), 7.28 (t br., 3,9-H), 7.37 (dm, 1,4,8,11-H), 7.46 (ddd, 2,10-H).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (355.4) Ber. C 81.10 H 5.95 N 3.94  
Gef. C 80.92 H 6.10 N 4.06

Durch Einengen der Mutterlauge werden 67 mg (6%) **46b** in Form gelber Nadelchen vom Schmp. 173–173.5°C erhalten. – IR: 1654 cm<sup>-1</sup>, sh, 1644 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.89 (s, 3H), 2.23 (s, 3H), 2.99 (s, 3H), 6.56 (d, 2',6'-H), 6.93 (d, 3',5'-H), 7.16 (td, 9-H), 7.28–7.49 (m, 5H), 7.54 (dd, 8-H), 7.86 (dd, 4-H).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (355.4) Ber. C 81.10 H 5.95 N 3.94  
Gef. C 81.04 H 5.99 N 3.99

**6,6-Dimethyl-12-(2-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5,7(6H,12H)-dion (42c) und 7-Methoxy-12-(2-methylphenyl)dibenz[b,g]azocin-5(12H)-on (46c):** Nach AAV 4 werden 1.047 g (3.2 mmol) **5b**<sup>1)</sup> und 10.0 g (70.5 mmol) Methyljodid in 15 ml Dichlormethan und eine Lösung von 2.0 g (8.8 mmol) TEBA und 2.0 g (47.7 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 20 ml Wasser 18 d bei Raumtemp. gerührt. Man trennt das erhaltene Öl durch SC auf [270 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)]. **Substanz A:** 546 mg (48%) farblose Nadelchen von **42c** (aus Ethanol) vom

Schmp. 159–160°C. – IR: 1714 cm<sup>-1</sup>, 1668 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.41 (s, 6H), 2.14 (s, 3H), 7.01 (d, 6'-H), 7.05–7.13 (m, 9H), 7.32, 7.35 (je dd, 1H).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (355.4) Ber. C 81.10 H 5.95 N 3.94  
Gef. C 81.14 H 5.92 N 3.91

**Substanz B:** 281 mg (26%) gelbe Kristalle von **46c** (aus Ethanol) vom Schmp. 164–165°C. – IR: 1615 cm<sup>-1</sup>, 1600, 1585 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.81 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 4.96 (s, 1H), 6.59–6.87 (m, 2H), 7.05 (t, 2H), 7.16–7.33 (m, 5H), 7.39–7.47 (m, 3H), 7.59 (d, 8-H), 7.99 (dd, 4-H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (341.4) Ber. C 80.92 H 5.61 N 4.10  
Gef. C 80.92 H 5.57 N 4.17

#### Reaktionen von Dibenzochalcocindionen

**Rückspaltung von 5H-Dibenz[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7a):**  
a) Mit Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemp.: 1.018 g (4.0 mmol) **7a** und 2.067 g (37 mmol) Kaliumhydroxid werden in 100 ml absol. Methanol 5 d bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 300 ml kaltes Wasser hinzugefügt, und die Lösung wird dreimal mit 250 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden mit 2proz. Kaliumhydroxidlösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert. Man erhält 333 mg (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 97–98°C, die sich als 2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure-methylester (**27a**) erweisen (Mischprobe, IR-Vergleich).

b) Mit Kaliumhydroxid in siedendem Methanol: 0.763 g (3.0 mmol) **7a** und 2.677 g (47.8 mmol) Kaliumhydroxid werden in 100 ml Methanol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird die Lösung auf 200 g Eis gegossen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Der abgeschiedene hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus verd. Ethanol umkristallisiert. Man erhält 361 mg (44%) zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 152–153°C, die als 2-(2-Acetylphenylthio)benzoesäure identifiziert werden (Mischprobe, IR-Vergleich): – IR: 1685 cm<sup>-1</sup>, 1668 (CO): – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.50 (s, 3H), 7.00–7.67 (m, 6H), 7.84 (m, 2H), 13.10 (s br., 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S (272.3) Ber. C 66.16 H 4.44 S 11.77  
Gef. C 66.35 H 4.45 S 11.53

**meso-6,7-Dihydro-5,7-dimethyl-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7-diol (51):** 715 mg (3.0 mmol) **6a** werden in 50 ml absol. Ether suspendiert und 25.2 ml (18 mmol) Methylithium-Lösung (1.4 M in Ether) während 30 min bei Raumtemp. zugegeben. Die gelbe Lösung wird nach 20 h vorsichtig mit 30 ml Wasser versetzt, die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Mehrfach aus Ether: 240 mg (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 194–195°C. – IR: 3320 cm<sup>-1</sup>, 3220 (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s, 6H), 2.50 (d, 1H, *J* = 15 Hz), 2.98 (s, 2H, D<sub>2</sub>O-Austausch), 3.70 (d, 1H; *J* = 15 Hz), 7.00–7.30 (m, 6H), 7.65 (m, 2H).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (270.3) Ber. C 75.53 H 6.71  
Gef. C 75.47 H 6.72

**6,7-Dihydro-7-hydroxy-7-methyl-5H-dibenz[b,g]thiocin-5-on (50):** Zu 2.0 g (7.86 mmol) **7a** in 100 ml absol. Ether tropft man bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 33.7 ml (47.2 mmol) Methylithium-Lösung (1.4 M in Ether). Dabei bildet sich schon nach wenigen Tropfen eine intensiv gelbe Suspension aus, die nach 60 min klar wird. Nach 20 h wird unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten

organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Zweimal aus Ether: 756.5 mg (36%) farblose Prismen vom Schmp. 123–124°C. – IR: 3460 cm<sup>-1</sup> (OH), 1665 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.63 (s, 3H), 2.85, 5.38 (je d, *J* = 13.3 Hz, 2H), 3.63 (s, 1H, D<sub>2</sub>O-Austausch), 7.14 (td, 9-H), 7.31 (td, 3-H), 7.38 (ddd, 10-H), 7.44 (ddd, 2-H), 7.57, 7.58 (je dd, 1,11-H), 7.71 (dd, 8-H), 7.98 (dd, 4-H). – <sup>13</sup>C-NMR (22.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 30.75 (q), 51.85 (2 d, C-6), 74.47 (s, C-7); 127.71 (d), 128.16 (d), 130.23 (d), 132.24 (d), 138.47 (d), 139.66 (s), 139.86 (s), 152.42 (s), 204.54 (s, C-5).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (270.3) Ber. C 71.08 H 5.22 S 11.86  
Gef. C 71.28 H 5.42 S 11.93

*meso*-6,7-Dihydro-5,7-dimethyl-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7-diol (**52**): Zu einer aus 1.6 g (65.8 mmol) Magnesium-Spänen in 20 ml absol. Ether mit 8.8 g (62 mmol) Methyljodid in 50 ml absol. Ether bereiteten Grignard-Lösung tropft man innerhalb von 5 min 2.543 g (10.0 mmol) **7a** in 80 ml absol. Ether, worauf man weitere 30 min erhitzt. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. wird mit 50 ml ges. Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus Ether 1.85 g (65%) farblose Blättchen vom Schmp. 148–149°C. – IR: 3336 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.57 (s, 6H), 2.53 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 3.33 (s, 2H, OH, D<sub>2</sub>O-Austausch), 4.86 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 6.90–7.45 (m, 4H), 7.50–7.90 (m, 4H).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S (286.4) Ber. C 71.30 H 6.33 S 11.20  
Gef. C 71.26 H 6.43 S 10.97

#### Reduktionen mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH)

*Umsetzung von 6a mit DIBAH*: 1.0 g (4.2 mmol) **6a** wird bei Raumtemp. in 150 ml absol. Ether suspendiert und innerhalb von 30 min mit 35 ml einer 20proz. Lösung (41.8 mmol) von DIBAH in Toluol versetzt. Man erhält eine dunkelgelbe Lösung, deren Farbe nach 2–3 h wieder verblaßt. Nach 70 h wird unter Eiskühlung vorsichtig mit 200 ml Essigsäure versetzt, dabei ist eine sehr lebhaft Gasentwicklung zu beobachten. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit 200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organischen Extrakte werden mit 10proz. Natriumcarbonat-Lösung entsäuert, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der farblose Rückstand durch SC [300 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Aceton (4:1)] gereinigt (50-ml-Fractionen). Fractionen 10–17: 281 mg (28%) farblose verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 143–145°C, *rac*-6,7-Dihydro-5H-dibenzo[b,g]oxocin-5,7-diol (*rac*-**53**). – IR: 3364 cm<sup>-1</sup>, 3286 (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.97–2.17 (m, CH<sub>2</sub> und Aceton), 4.32 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, OH), 4.80–5.00 (m, 5,7-H), 7.03–7.40 (m, 6H), 7.62 (m, 2H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82  
Gef. C 74.35 H 5.91

Fractionen 21–29: 506 mg (50%) farblose verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 149–150°C, *meso*-6,7-Dihydro-5H-dibenzo[b,g]oxocin-5,7-diol (*meso*-**53**). – IR: 3330 cm<sup>-1</sup>, 3260 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 2.10 (dt, *J* = 10, 13.5 Hz, 6-H-*exo* mit Aceton überlagert), 2.68 (dt, *J* = 2.0, 13.5 Hz, 6-H-*endo*), 4.49 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, OH), 5.38 (ddd, *J* = 2.0, 5.0, 10.0 Hz, 5,7-H), 7.03–7.67 (m, 8H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82  
Gef. C 74.26 H 5.92

*Umsetzung von 7a mit DIBAH*: Wie vorstehend werden 1.018 g (4.0 mmol) **7a** in 120 ml absol. Ether mit 25 ml einer 20proz. Lösung

(29.9 mmol) von DIBAH umgesetzt. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält 1.0 g farblose Nadelchen, die durch SC [300 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Aceton (4:1)] gereinigt werden (50-ml-Fractionen). Fractionen 11–16: 101 mg (10%) farblose Kristalle (aus Tetrachlormethan) vom Schmp. 174–177°C, unreines *rac*-6,7-Dihydro-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7-diol (*rac*-**54**). – IR: 3440 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 1.90–2.10 (m, CH<sub>2</sub> und Aceton), 4.33 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, OH, D<sub>2</sub>O-Austausch), 4.77–5.03 (td, 5,7-H), 7.07–7.50 (m, 6H), 7.60–7.80 (m, 2H). Fractionen 22–29: 448 mg (43%) farblose verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 218–219°C, *meso*-6,7-Dihydro-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7-diol (*meso*-**54**). – IR: 3312 cm<sup>-1</sup> (OH). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 1.68 (dt, *J* = 10.0, 13.5 Hz, 6-H-*exo*), 2.59 (d br., *J* = 13.5 Hz, 6-H-*endo*), 5.43 (s, 2H, OH, D<sub>2</sub>O-Austausch), 5.62 (d, *J* = 10.0 Hz, 5,7-H), 7.12 (td, 2H), 7.32 (td, 2H), 7.55 (dd, 2H), 7.63 (dd, 2H).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S (258.3) Ber. C 69.74 H 5.46 S 12.41  
Gef. C 69.83 H 5.46 S 12.38

#### Umsetzungen mit elektrophilen Reagenzien

*6-Chlor-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (56b)*: 2.034 g (8.0 mmol) **7a**, 1.2 g (8.9 mmol) Sulfurylchlorid und 1 g Kieselgel (0.05–0.2 mm), das mit 1 ml Wasser zu einem Brei verdickt wird, werden in 30 ml Dichlormethan bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h werden weitere 3.0 g (22.2 mmol) Sulfurylchlorid, 2 g Kieselgel und 2 ml Wasser hinzugefügt. Nach 120 h wird filtriert und das Kieselgel mehrfach mit je 20 ml Dichlormethan digeriert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels erhält man 693 mg farblose Kristalle (laut DC, Laufmittel: Dichlormethan, zwei Substanzen). 206 mg werden mit Hilfe einer präparativen DC (Laufmittel: Dichlormethan) getrennt. Die 1. Fraktion ergibt 80.8 mg (13%) Edukt **7a** vom Schmp. 108°C (Mischprobe, IR-Vergleich). Die 2. Fraktion liefert 96.1 mg (14%) farblose Blättchen von **56b** vom Schmp. 183–184°C (aus Ethanol). Beim Bestrahlen mit UV-Licht (254 nm) färbt sich **56b** auf DC-Platten nach wenigen Minuten dunkelbraun. – IR: 1705 cm<sup>-1</sup>, 1680 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.45–7.90 (m, 8H), 8.03 (s, 1H).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>ClO<sub>2</sub>S (288.5) Ber. C 62.39 H 3.14 Cl 12.28 S 11.10  
Gef. C 62.24 H 3.04 Cl 12.30 S 11.04

*6-Brom-5H-dibenzo[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (55)*: 715 mg (3.0 mmol) **6a** werden in 21 ml Tetrachlormethan unter schwachem Erwärmen gelöst und mit einer Mischung aus 650 mg (4.1 mmol) Brom und 2–3 Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure (47proz. Lösung in Eisessig) versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und der hellbraune Rückstand aus ca. 200 ml Ethanol umkristallisiert. Man erhält 648 mg (68%) farblose Blättchen vom Schmp. 209–211°C. – IR: 1697 cm<sup>-1</sup>, 1680 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.37–7.91 (m).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub> (317.1) Ber. C 56.81 H 2.86 Br 25.20  
Gef. C 56.87 H 2.62 Br 25.12

*6-Brom-5H-dibenzo[b,g]thiicin-5,7(6H)-dion (56a)*: 763 mg (3.0 mmol) **7a** werden in 21 ml Tetrachlormethan unter schwachem Erwärmen gelöst und mit 650 mg (4.1 mmol) Brom umgesetzt. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel entfernt und der rotbraune Rückstand aus wenig Ethanol umkristallisiert: 343 mg (34%) farblose Nadelchen vom Schmp. 263–268°C. – IR: 1697 cm<sup>-1</sup>, 1675 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.60–7.91 (m, 8H), 8.05 (s, 1H).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub>S (333.2) Ber. C 54.07 H 2.72 Br 23.98 S 9.62  
Gef. C 54.22 H 2.72 Br 23.92 S 9.53

*6,6-Dibrom-5H-dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (57)*: 2.543 g (10.0 mmol) **7a** werden in 30 ml absol. THF gelöst und mit 4.476 g (11.9 mmol) Phenyltrimethylammoniumtribromid umgesetzt. Jeweils nach 24- und 48stdg. Rühren bei Raumtemp. werden nochmals 2.238 g (6.0 mmol) Tribromid zugefügt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch SC [Kieselgel, 0.05–0.2 mm; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt. Man erhält 1.057 g (26%) farblose Kristalle (aus Ethanol) vom Schmp. 243–244°C. – IR: 1728 cm<sup>-1</sup>, 1683 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.27–7.70 (m).

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (412.1) Ber. C 43.72 H 1.96 Br 38.78 S 7.78  
Gef. C 43.83 H 2.02 Br 38.59 S 7.76

*3-Nitro- (58a) und 3,9-Dinitro-5H-dibenz[b,g]oxocin-5,7(6H)-dion (58b)*: 476 mg (2.0 mmol) **6a** werden in einer Mischung aus 10 ml 80proz. Salpetersäure und 1 ml konz. Schwefelsäure gelöst und 20 min unter Eiskühlung gerührt. Danach wird auf 50 g zerstoßenes Eis gegossen. Der abgeschiedene hellgelbe Niederschlag wird auf einer Nutsche gesammelt, mit Wasser neutral gewaschen und durch SC [150 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] in zwei Verbindungen aufgetrennt. *Substanz A*: 72 mg (13%) farblose verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 153–154°C (**58a**). – IR: 1685 cm<sup>-1</sup>, 1660 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.76 (s br., 2H), 7.38 (td, 9-H), 7.49 (d br., 11-H), 7.67 (td, 10-H), 7.67 (d, 1-H), 7.92 (dd, 8-H), 8.45 (dd, 2-H), 8.72 (d, 4-H).

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (283.2) Ber. C 63.61 H 3.20 N 4.95  
Gef. C 63.62 H 3.22 N 4.93

*Substanz B*: 53 mg (8%) hellbraune verfilzte Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 154–155°C (**58b**). – IR: 1684 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.80 (s br., 2H), 7.70 (d, 1,11-H), 8.50 (dd, 2,10-H), 8.75 (d, 4,8-H).

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (328.2) Ber. C 54.89 H 2.46 N 8.53  
Gef. C 54.81 H 2.39 N 8.55

*Umsetzung von 5H-Dibenzo[b,g]thiocin-5,7(6H)-dion (7a) mit Nitriersäure*: 1.57 g (6.2 mmol) **7a** werden in einer Mischung aus 10 ml konz. Salpetersäure und 10 ml konz. Schwefelsäure 90 min unter Eiskühlung gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50 g Eis gegossen, der hellgelbe Niederschlag abgesaugt und mit Wasser neutral gewaschen. Laut DC [Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] besteht das Rohprodukt aus drei Komponenten. Versuche, das Gemisch durch SC [Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] oder durch präparative DC zu trennen, scheiterten, da sich die Proben auf dem Trägermaterial zersetzten.

#### Diarenochalconindione

*2-Methylbenzoesäure-methylester*: 200 g (1.47 mol) 2-Methylbenzoesäure und 65 g konz. Schwefelsäure werden in 1.1 l Methanol 41 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält 204.8 g (93%) farbloses Öl vom Sdp. 92–93°C/13 Torr; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5189. – IR (Film): 1720 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.56 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 7.00–7.40 (m, 3H), 7.95 (dd, 6-H).

*2-(Brommethyl)benzoesäure-methylester*: 90 g (0.6 mol) vorstehenden Esters, 108 g (0.607 mol) *N*-Bromsuccinimid und 1.5 g (4.3 mmol) Dibenzoylperoxid werden in 750 ml wasserfreiem Tetrachlormethan 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird vom Succinimid abgesaugt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält 134.7 g (98%) gelbes Öl, das ohne Reinigung weiterverarbeitet werden kann. – IR (Film): 1719 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 3.92 (s, 3H), 4.92 (s, 2H), 7.20–7.60 (m, 3H), 7.90 (m, 6-H).

*Hydrochinondiäacetat* wird durch Umsetzung von Hydrochinon mit Acetanhydrid in 93% Ausb. erhalten; farblose Kristalle (aus

verd. Ethanol) vom Schmp. 118–119°C (Lit.<sup>50</sup> Schmp. 121.5–122.5°C). – IR: 1762 cm<sup>-1</sup>, 1745 sh (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.22 (s, 6H), 7.05 (s, 4H).

*2,5-Dihydroxyacetophenon* wird durch Fries-Verschiebung aus Hydrochinondiäacetat in 86% Ausb. erhalten; grüne Nadelchen (aus Ethanol) vom Schmp. 199–201°C (Lit.<sup>51</sup> Schmp. 202–203°C). – IR: 3236 cm<sup>-1</sup> (OH), 1636, 1612 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 2.53 (s, 3H), 6.60–7.27 (m, 3H; ABX-Muster), 9.13, 11.27 (je s, 1H, OH, D<sub>2</sub>O-Austausch).

*2-Hydroxy-5-methoxyacetophenon (60c)* wird durch Methylierung von 2,5-Dihydroxyacetophenon mit Methyljodid in absol. Aceton in 83% Ausb. erhalten; gelbgrüne Blättchen vom Schmp. 47–48°C<sup>52</sup>. – IR (Film): 1633 cm<sup>-1</sup>, 1608 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CCl<sub>4</sub>): δ = 2.47 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 6.55–7.15 (m, 3H), 11.53 (s, 1H, OH, langsamer D<sub>2</sub>O-Austausch).

*2-[(2-Acetylphenoxy)methyl]benzoesäure-methylester (61a)*: 45.8 g (0.2 mol) 2-(Brommethyl)benzoesäure-methylester, 22.0 g (0.162 mol) dest. 2-Hydroxyacetophenon (**60a**) und 28 g (0.203 mol) Kaliumcarbonat in 100 ml absol. Aceton werden 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen werden 100 ml Wasser zugefügt, die dunkelrote Lösung wird mit 200 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen werden mit 10proz. Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Öl, das rasch erstarrt, wird aus wenig Ethanol umkristallisiert. Man erhält 37.6 g (82%) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 74–75°C. – IR: 1707 cm<sup>-1</sup>, 1660 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.61 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 5.57 (s, 2H), 6.87, 7.01 (je d, 3,6'-H), 7.15–7.85 (m, 5H), 8.01 (dm, 6-H).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (284.3) Ber. C 71.82 H 5.67  
Gef. C 71.74 H 5.83

*2-[(2-Acetyl-4-methylphenoxy)methyl]benzoesäure-methylester (61b)*: Wie vorstehend werden 46.0 g (0.201 mol) 2-(Brommethyl)benzoesäure-methylester, 24.3 g (0.162 mol) 2-Hydroxy-5-methylacetophenon (**60b**) und 28 g (0.203 mol) Kaliumcarbonat in 100 ml absol. Aceton 40 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene orange viskose Öl wird mit 200 ml Ethanol aufgenommen und im Kühlschrank über Nacht aufbewahrt. Man erhält 30.5 g (63%) gelbe Kristalle vom Schmp. 41–42°C. – IR (Film): 1717 cm<sup>-1</sup>, 1663 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.29 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 5.57 (s, 2H), 6.88 (d, 6'-H), 7.07–7.85 (m, 3H), 7.55 (s br., 3'-H), 7.61 (dd, 5'-H), 8.05 (dm, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.47 H 6.08  
Gef. C 72.52 H 6.12

*2-[(2-Acetyl-4-methoxyphenoxy)methyl]benzoesäure-methylester (61c)*: Wie vorstehend werden 31.4 g (0.137 mol) 2-(Brommethyl)benzoesäure-methylester, 18.4 g (0.111 mol) 2-Hydroxy-5-methoxyacetophenon (**60c**) und 22 g (0.159 mol) Kaliumcarbonat in 90 ml absol. Aceton 48 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wie oben auf und erhält 35.2 g oranges viskoses Öl, das aus Ethanol kristallisiert: 24.2 g (69%) hellbraune Nadelchen vom Schmp. 63–64°C. – IR: 1709 cm<sup>-1</sup>, 1665 (CO). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.64 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 5.57 (s, 2H), 6.97 (d, 3'-H), 7.45–7.80 (m, 5H), 8.05 (dm, 6-H).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77  
Gef. C 68.62 H 5.79

*Dibenz[b,g]oxonin-11,13(6H,12H)-dion (62a)*: Nach AAV 3 werden 15.0 g (52.8 mmol) **61a** und 15.0 g (500 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 500 ml absol. Toluol 18 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält 14.0 g rotbraunes Öl, das durch SC [250 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] vor-

gereinigt wird. Aus Ethanol/Benzol (5:1) werden 4.2 g (32%) hellbraune Nadelchen vom Schmp. 108–109°C erhalten. — IR: 1691  $\text{cm}^{-1}$ , 1674 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.12 (s, 12,12'-H), 5.35 (s, 6,6'-H), 7.10 (d, 4,7-H), 7.20–7.75 (m, 5H), 7.88 (dm, 1-H). — (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  und LiH):  $\delta$  = 4.95 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 6-H), 5.42 (s, 12-H), 5.42 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 6'-H), 6.53–6.93 (m, 8H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (252.3) Ber. C 76.18 H 4.79  
Gef. C 76.12 H 4.79

**2-Methyldibenz[*b,g*]oxonin-11,13(6*H*,12*H*)-dion (62b):** Nach AAV 3 werden 14.0 g (46.9 mmol) **61b** und 15.0 g (500 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 600 ml absol. Toluol 17 h unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet wie beschrieben auf und erhält 13.5 g rotes viskoses Öl, das aus einer Mischung aus Ethanol/Benzol (2:1) kristallisiert: 5.4 g (43%) gelbe Kristalle vom Schmp. 132–133°C. — IR: 1698  $\text{cm}^{-1}$ , 1670 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.32 (s, 3H), 4.10 (s, 12,12'-H), 5.30 (s, 6,6'-H), 6.98 (d, 4-H), 7.23–7.45 (m, 5H), 7.67 (d, 1-H). — (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  und LiH):  $\delta$  = 1.98 (s, 3H), 4.91 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 6-H), 5.38 (d,  $J$  = 10.5 Hz, 6'-H), 5.45 (s, 12-H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.43–6.75 (m, 3H), 6.95 (s, 4H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30  
Gef. C 76.46 H 5.32

**2-Methoxydibenz[*b,g*]oxonin-11,13(6*H*,12*H*)-dion (62c):** Nach AAV 3 werden 10.0 g (31.8 mmol) **61c** und 12.0 g (400 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 500 ml absol. Toluol 15 h unter Rückfluß erhitzt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene rotbraune Öl wird durch SC [250 g Kieselgel 60; Laufmittel: Benzol/Ether (9:1)] gereinigt. Aus Ethanol 3.4 g (38%) farblose Kristalle vom Schmp. 130–131°C. — IR: 1693  $\text{cm}^{-1}$ , 1669 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.78 (s, 3H), 4.12 (s, 12,12'-H), 5.27 (s, 6,6'-H), 7.07 (m, 3,4-H), 7.15–7.50 (m, 5H). — (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  und LiH):  $\delta$  = 3.50 (s, 3H), 4.95 (s br., 6-H), 5.30 (s br., 6'-H), 5.36 (s, 12-H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch), 6.25–6.60 (m, 3H), 6.90 (m, 4H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (282.3) Ber. C 72.33 H 5.00  
Gef. C 72.31 H 5.14

**12,12-Dibrom-2-methoxydibenz[*b,g*]oxonin-11,13(6*H*,12*H*)-dion:** 847 mg (3.0 mmol) **62c** werden in 50 ml Chloroform bei Raumtemp. gelöst und mit 560 mg (3.5 mmol) Brom versetzt. Nach 24 und 48 h werden weitere 560 mg (3.5 mmol) Brom zugetropft. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 640 mg (48%) gelbe Kristalle vom Schmp. 183–184°C. — IR: 1672  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 3.85 (s, 3H), 5.40 (s, 2H), 7.30 (m, 3,4-H), 7.48–7.80 (m, 5H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4$  (440.1) Ber. C 46.40 H 2.75 Br 36.31  
Gef. C 46.64 H 2.98 Br 36.38

**Anhydro-8-(hydroxymercuri)-1-naphthalincarbonsäure** wird durch Umsetzung von 1,8-Naphthalindicarbonsäureanhydrid mit Quecksilber(II)-acetat in 91% Ausb. erhalten<sup>52</sup>; hellbraunes Pulver vom Schmp. >260°C. — IR: 1771  $\text{cm}^{-1}$ , 1736 (CO).

**8-Iod-1-naphthalincarbonsäure** wird aus obiger Säure mit Iod und Kaliumiodid in 64% Ausb. erhalten<sup>53</sup>. Hellgelbe Kristalle (aus verd. Ethanol) vom Schmp. 160–162°C; Ausb. 64%. — IR: 1676  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta$  = 7.26 (dd, 6-H), 7.55 (dd, 3-H), 7.82 (dd, 4-H), 8.02 (dd, 5,7-H), 8.29 (dd, 2-H), 9.57 (s br., 1H,  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch).

**8-Iod-1-naphthalincarbonsäure-chlorid** wird aus 90 g (0.3 mol) der Säure und 490 g (4.1 mol) dest. Thionylchlorid (12 h unter Rückfluß) erhalten. 87.5 g (92%) rotbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt und roh weiterverarbeitet wird. — IR (Film): 1703  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

**1-Acetyl-8-iodnaphthalin (63)** wird analog 2-Iodacetophenon (**26a**) hergestellt. Dunkelgelbes Öl vom Sdp. 112–120°C/0.005–0.01 Torr, das nach wenigen Tagen kristallisiert; Ausb. 40%. Aus Ethanol gelbe Kristalle vom Schmp. 55–57°C. — IR (Film): 1688  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.72 (s, 3H), 7.17 (dd, 6-H), 7.33–7.55 (m, 3,4-H), 7.73–7.95 (m, 5,7-H), 8.20 (dd, 2-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{IO}$  (296.1) Ber. C 48.68 H 3.06 I 42.86  
Gef. C 48.52 H 3.16 I 42.83

**2-(8-Acetyl-1-naphthylthio)benzoesäure-methylester (64):** 7.0 g (36.8 mmol) Natriumsalz des 2-Mercaptobenzoessäure-methylesters, 7.0 g (23.6 mmol) **63** und 5.4 g (28.3 mmol) Kupfer(I)-iodid in 50 ml HMPT werden 6 h auf 100°C erhitzt. Man gießt auf Wasser, sammelt den Niederschlag und kocht ihn mit Ethanol aus. Nach Filtration fällt beim Abkühlen ein gelbliches Produkt aus, das nochmals aus Ethanol umkristallisiert wird: 6.5 g (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 138–139°C. — IR: 1688  $\text{cm}^{-1}$  (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.65 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 6.35 (m, 3-H), 6.95–7.17 (m, 4,5-H), 7.25 (dd, 2'-H), 7.50 (t, 3'-H), 7.58 (t, 6'-H), 7.85–8.10 (m, 4H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (336.4) Ber. C 71.41 H 4.79 S 9.53  
Gef. C 71.25 H 4.93 S 9.42

**7*H*-Benzo[*h*]naphtho[1,8-*bc*]thionin-7,9(8*H*)-dion (65):** Nach AAV 3 werden 4.0 g (11.9 mmol) **64** und 8.0 g (267 mmol) Natriumhydrid (80proz.) in 300 ml absol. Toluol 29 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach der üblichen Aufarbeitung verbleibende kristalline Rückstand wird durch SC (300 g Kieselgel 60; Laufmittel: Chloroform) gereinigt. Aus Ethanol/Aceton (10:1) erhält man 3.0 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 193–194°C. — IR: 1684  $\text{cm}^{-1}$ , 1664 (CO). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ):  $\delta$  = 3.95 (d,  $J$  = 15 Hz, 1H), 4.48 (d,  $J$  = 15 Hz, 1H), 7.37 (dd, 1-H), 7.40 (dd, 2-H), 7.41 (td, 11-H), 7.48 (dd, 13-H), 7.54 (td, 12-H), 7.57 (t, 5-H), 7.81 (dd, 3-H), 7.87 (dd, 4-H), 7.93 (d br., 6,10-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$  (304.4) Ber. C 74.98 H 3.97 S 10.53  
Gef. C 75.06 H 4.01 S 10.50

#### CAS-Registry-Nummern

**2a:** 31680-22-5 / **2a** (Säure): 37424-29-6 / **2b:** 49590-24-1 / **2b** (Säurechlorid): 100541-19-3 / **2c:** 41634-38-2 / **6a:** 99233-94-0 / **6a** (Bisoxim): 108060-04-4 / **6a** [Bis(phenylhydrazon)]: 108060-05-5 / **6a** (Monophenylhydrazon): 108060-06-6 / **6a** [Bis(DNP-hydrazon)]: 108060-07-7 / **6b:** 108059-88-7 / **6c:** 108059-89-8 / **6d:** 108059-90-1 / **6e:** 108059-91-2 / **6f:** 108059-92-3 / **6g:** 108059-93-4 / **6h:** 108059-94-5 / **7a:** 99233-95-1 / **7a** (Bisoxim): 108060-08-8 / **7a** (Monophenylhydrazon): 108060-09-9 / **7a** [Bis(DNP-hydrazon)]: 108060-10-2 / **7b:** 108059-95-6 / **7c:** 108059-96-7 / **7d:** 108059-97-6 / **7e:** 108059-98-9 / **7f:** 108059-99-0 / **7g:** 108060-00-0 / **7h:** 108060-01-1 / **8:** 108059-38-7 / **9:** 6325-68-4 / **10:** 22219-02-9 / **11:** 38487-11-5 / **12:** 108059-39-8 / **13:** 108059-41-2 / **14:** 108059-42-3 / **15:** 108059-37-6 / **16:** 108059-40-1 / **17:** 108059-34-3 / **18:** 108059-35-4 / **19a:** 108059-33-2 / **19b:** 62750-57-6 / **19c:** 108059-36-5 / **20a:** 108059-44-5 / **20a** (Säure): 108059-43-4 / **20b:** 108059-45-6 / **20c:** 108059-48-9 / **21a:** 99234-00-1 / **21b:** 108059-46-7 / **21c:** 108059-49-0 / **22a:** 108059-50-3 / **22b:** 108059-47-8 / **22c:** 108059-52-5 / **22d:** 108059-54-7 / **22e:** 108059-56-9 / **23a:** 21905-72-6 / **23a** (Säure): 21905-69-1 / **23b:** 108059-51-4 / **23c:** 108059-53-6 / **23d:** 108059-55-8 / **24:** 40305-52-0 / **25a:** 108059-57-0 / **25b:** 108059-58-1 / **25c:** 108059-59-2 / **26a:** 2142-70-3 / **26b:** 6342-63-8 / **26c:** 108059-68-3 / **26d:** 90347-63-0 / **26e:** 2476-37-1 / **26f:** 32937-55-6 / **26g:** 23082-50-0 / **27** (R = H, R' = 4-NH<sub>2</sub>): 108059-79-6 / **27a:** 99234-01-2 / **27a** (Säure): 108059-69-4 / **27b:** 108081-63-6 / **27b** (Säure): 108059-70-7 / **27c:** 108059-60-5 / **27c** (Säure): 108059-71-8 / **27d:** 108059-61-6 / **27d** (Säure): 108059-78-5 / **27e:** 108059-62-7 / **27e** (Säure): 93289-03-3 / **27f:** 108059-63-8 / **27f** (Säure): 108059-72-9 / **27g:** 108059-64-9 / **27g** (Säure): 108059-73-0 / **27h:** 108059-65-0 / **27h** (Säure): 108059-74-1 / **27i:** 108059-66-1 / **27i** (Säure): 108059-75-2 / **28:** 108059-67-2 / **28** (Säure): 108059-76-3 / **29:** 108059-77-4 / **29** (Säure): 15774-73-9 / **30:** 108059-81-0 / **31**

- (R = CN): 78377-05-6 / **31** (R = H): 108059-82-1 / **31** (R = 2-MeO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Se): 108059-83-2 / **32**: 108059-84-3 / **33**: 99234-02-3 / **34**: 108059-86-5 / **34** (Säure): 108059-85-4 / **35**: 108059-87-6 / **36**: 99233-96-2 / **37**: 108060-02-2 / **38**: 108060-03-3 / **39**: 108060-11-3 / **41**: 69000-13-1 / **42a**: 104014-53-1 / **42b**: 108060-12-4 / **42c**: 108060-13-5 / **43a**: 108060-15-7 / **43b**: 108060-16-8 / **43c**: 108060-17-9 / **44a**: 108060-19-1 / **44b**: 108060-21-5 / **44c**: 108060-23-7 / **44d**: 108060-24-8 / **44e**: 108060-26-0 / **44f**: 108060-28-2 / **45**: 108060-29-3 / **46a**: 104014-54-2 / **46b**: 108081-64-7 / **46c**: 108060-14-6 / **47c**: 108060-18-0 / **48a**: 108060-20-4 / **48b**: 108060-22-6 / **48d**: 108060-25-9 / **48e**: 108060-27-1 / **49**: 108060-30-6 / (±)-**50**: 108060-32-8 / (meso)-**51**: 108060-31-7 / (meso)-**52**: 108081-65-8 / (meso)-**53**: 108060-34-0 / (±)(trans)-**53**: 108060-33-9 / **55**: 108060-36-2 / **56a**: 108060-37-3 / **56b**: 108060-35-1 / **57**: 108060-38-4 / **58a**: 108060-39-5 / **58b**: 108060-40-8 / **60a**: 582-24-1 / **60b**: 1450-72-2 / **60c**: 705-15-7 / **61a**: 108060-41-9 / **61b**: 108060-43-1 / **61c**: 108060-42-0 / **62a**: 108060-44-2 / **62b**: 108060-45-3 / **62c**: 108060-46-4 / **62c** (12,12-Dibrom-Deriv.) 108060-47-5 / **63**: 32141-12-1 / **64**: 108060-48-6 / **65**: 108060-49-7 / 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H·K: 16497-87-3 / 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH: 95-48-7 / 2-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 147-93-3 / 2-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me: 610-97-9 / (2-HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO: 573-32-0 / 2-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH: 90-00-6 / 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH: 123-07-9 / 4-HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Bu-t: 98-54-4 / 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OH: 108-68-9 / 2-H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 118-92-3 / 2-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me: 4892-02-8 / 2-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 88-67-5 / 2-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>COCl: 609-67-6 / (EtO<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: 105-53-3 / 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SH: 106-45-6 / 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe: 100-84-5 / 3-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 586-38-9 / 2,5-Br(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H: 22921-68-2 / 2,5-Br(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>COCl: 56658-04-9 / 3-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe: 766-85-8 / 2-HSC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me·Na: 4892-02-8 / 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO: 623-11-0 / 2-IC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(Me)(CO<sub>2</sub>Et)<sub>2</sub>: 108059-80-9 / 2-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Et: 1973-22-4 / 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me: 89-71-4 / 2-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H: 118-90-1 / 2-BrCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>Me: 2417-73-4 / 2,5-(OH)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Ac: 89-84-9 / 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH: 106-44-5 / 4-EtC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H-2: 108060-50-0 / 2-HO<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Bu-t: 69737-65-1 / 3,5-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>H-2: 6641-60-7 / (EtCO)<sub>2</sub>O: 123-62-6 / 5H-Dibenz[*ad*]cyclohepten-5-on: 2222-33-5 / 1-Brom-2-naphthalincarbonensäure: 20717-79-7 / 1-Brom-2-naphthalincarbonensäurechlorid: 76373-11-0 / Phthalsäureanhydrid: 85-44-9 / Hydrochinon: 123-31-9 / Hydrochinondiäacetat: 1205-91-0 / Anhydro-8-(hydroxymercuri)-1-naphthalincarbonensäure: 108036-16-4 / 1,8-Naphthalindicarbonensäureanhydrid: 81-84-5 / 8-Iod-1-naphthalincarbonensäure: 13577-19-0 / 8-Iod-1-naphthalincarbonensäurechlorid: 32141-11-0 / 10,11-Dihydro-5H-dibenz[*a,b*]cyclohepten-5-on: 1210-35-1 / 1-Brom-2-methylnaphthalin: 2586-62-1
- <sup>14</sup> F. Montanari, D. Landini, F. Rolla, *Top. Curr. Chem.* **101** (1982) 147; W. E. Keller, *Compendium of Phase-Transfer Reactions and Related Synthetic Methods*, S. 100f., Fluka AG, Buchs-CH, 1979.
- <sup>15</sup> Analog A. Marquet, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 90.
- <sup>16</sup> Siehe L. Field, *Synthesis* **1978**, 723; vgl. auch D. P. Wyman, P. R. Kaufman, W. R. Freeman, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1956, 2706.
- <sup>17</sup> R. Shapiro, D. Slobodin, *J. Org. Chem.* **34** (1965) 1165.
- <sup>18</sup> R. Anschütz, W. Claasen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55** (1922) 680.
- <sup>19</sup> A. Kucsman, I. Kapovits, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34** (1962) 71 [*Chem. Abstr.* **59** (1963) 502c].
- <sup>20</sup> F. Gialdi, R. Ponci, A. Baruffini, *Farmaco (Pavia)*, *Ed. Sci.*, **14** (1959) 830 [*Chem. Abstr.* **54** (1960) 9815d].
- <sup>21</sup> A. C. Cope, S. W. Fenton, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 1673.
- <sup>22</sup> J. v. Braun, G. Manz, E. Reinsch, *Liebigs Ann. Chem.* **468** (1929) 277.
- <sup>23</sup> R. N. Renaud, R. B. Layton, R. R. Fraser, *Can. J. Chem.* **51** (1973) 3380.
- <sup>24</sup> F. Ullmann, M. Zlokasoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38** (1905) 2111, 2115.
- <sup>25</sup> Desai et al., *J. Karnatak Univ.* **2** (1957) 44; Beilstein: Bd. 10/1, E IV, 1983, S. 134.
- <sup>26</sup> Sen, Sen Gupta, *J. Indian Chem. Soc.* **32** (1955) 619; Beilstein: Bd. 10/1, E IV, 1983, S. 134.
- <sup>27</sup> S. auch: Beilstein, Bd. 17, E III/IV; S. 5387.
- <sup>28</sup> C. F. H. Allen, D. D. Mackay, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **2** (1955) 580.
- <sup>29</sup> L. Katz, L. S. Karger, W. Schroeder, M. S. Cohen, *J. Org. Chem.* **18** (1953) 1380, 1387.
- <sup>30</sup> W. Wachter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **26** (1893) 1744.
- <sup>31</sup> K. v. Auwers, M. Lechner, H. Bundesmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 50.
- <sup>32</sup> K. Pelz, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32** (1967) 2161, 2164.
- <sup>33</sup> J. Goldberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37** (1904) 4526.
- <sup>34</sup> M. Rajsner, F. Miksik, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43** (1978) 1276, 1280.
- <sup>35</sup> I. Cervena, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **49** (1984) 1009, 1017.
- <sup>36</sup> Z. Polivka, J. Jilek, J. Holubek, E. Svatek, A. Dlabac, M. Valchar, M. Protiva, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **49** (1984) 86, 98.
- <sup>37</sup> F. Ullmann, J. Bex Uzbachian, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **36** (1903) 1797, 1805.
- <sup>38</sup> G. B. Bachman, G. M. Picha, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1599, 1601; A. Horeau, J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1948**, 53, 58.
- <sup>39</sup> S. Kobayashi, C. Kuraishi, *Chem. Pharm. Bull.* **10** (1962) 1137 [*Chem. Abstr.* **59** (1963) 3814d].
- <sup>40</sup> R. Adams, L. O. Binder, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 2773.
- <sup>41</sup> Analog A. S. Hay, H. S. Blanchard, *Can. J. Chem.* **43** (1965) 1306.
- <sup>42</sup> E. Weber, I. Csöreg, B. Stensland, M. Czugler, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3297, 3305.
- <sup>43</sup> F. Krollpfeiffer, H. Schultze, E. Sommermeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 2698.
- <sup>44</sup> L. Thorp, E. R. Brunskill, *J. Am. Chem. Soc.* **37** (1915) 1258.
- <sup>45</sup> J. H. Hall, F. W. Dolan, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 4608, 4611.
- <sup>46</sup> R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1382, 1387.
- <sup>47</sup> G. R. Waitkins, R. Shutt, *Inorg. Synth.* **2** (1946) 186.
- <sup>48</sup> S. Keimatsu, K. Yokota, I. Satoda, *J. Pharm. Soc. Jpn.* **52** (1932) 531, 539 [*Chem. Abstr.* **26** (1932) 4800].
- <sup>49</sup> C. Hansch, C. F. Geiger, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1025.
- <sup>50</sup> W. W. Prichard, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3** (1955) 452.
- <sup>51</sup> G. C. Amin, N. M. Shah, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **3** (1955) 280.
- <sup>52</sup> G. N. Vyas, N. M. Shah, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **4** (1963) 836.
- <sup>53</sup> R. J. Bailey, P. J. Card, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6096, 6101.