

R. Neidlein (1,2,3) und A. D. Kraemer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364,

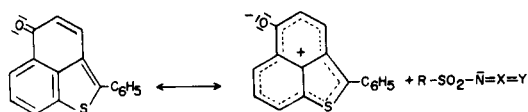
D-6900 Heidelberg, W-Germany

Eingegangen am März 25, 1977

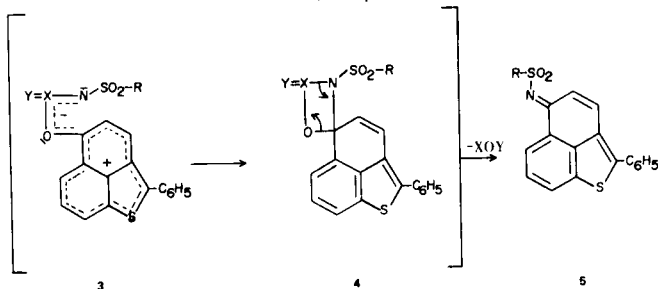
The reactivity of 2-phenyl-5-oxo-5H-naphtho[1,8-bc]thiophene (**1**) with the *N*-sulfonyl-heterokumulenes (**2a-2c**, **2d-2e**, **2f-2k**) was of interest. We obtained the *N*-sulfonylimino-pseudophenalenones (**5a-5k**). Phenylisocyanate and *m*-chlorophenylisocyanate reacted with **1** only in the presence of the Lewis acid anhydrous aluminum chloride to give the derivatives **6a** and **6b**. From diphenylketene (**7**) and **1** we obtained the pseudophenafulvene **8**, and from the fluorenketene (**9**) and **1** we obtained the pentapseudophenafulvalene **10**.

J. Heterocyclic Chem., **14**, 1369 (1977)

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit solchen Molekülsystemen, welche iso- π -elektronisch sind zu Phenalenon (**4**), Phenalenon (**5,6**) und Hydroxyphenalenon (**5**), indem sie formal anstelle von Doppelbindungen Heteroatome wie X = S, N-R, O, Se enthalten. Im Rahmen dieser Untersuchungen über "heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme" war das Reaktionsverhalten von aktivierten Heterokumulenen gegenüber dem Thia-pseudophenalenon **1** - nämlich 2-Phenyl-5-oxo-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**7**) - von Interesse.



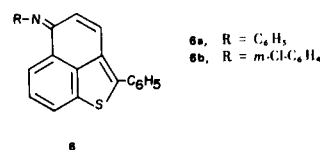
2a. R = C ₆ H ₅	X = C	Y = O
2b. R = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	X = C	Y = O
2c. R = Cl	X = C	Y = O
2d. R = C ₆ H ₅	X = C	Y = S
2e. R = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	X = C	Y = S
2f. R = C ₆ H ₅	X = S	Y = O
2g. R = <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	X = S	Y = O
2h. R = <i>p</i> -F-C ₆ H ₄	X = S	Y = O
2i. R = <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄	X = S	Y = O
2k. R = <i>p</i> -Br-C ₆ H ₄	X = S	Y = O



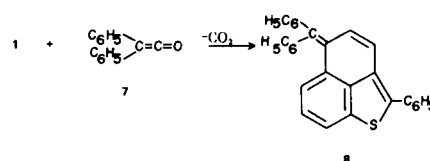
Wurde das zum Phenalenon iso- π -elektronische **1** in Benzol als Lösungsmittel mit den *N*-Sulfonylisocyanaten **2a-2c** zur Reaktion gebracht, so resultierten unter Eliminierung von Kohlen dioxyd die *N*-Sulfonyl-imino-pseudophenalenone **5a-5c**, aus den *N*-Sulfonylisothiocyantaten **2d-2e** erhielten wir mit **1** unter Abspaltung von COS die *N*-Sulfonyliminoderivate **5d** und **5e**, die *N*-Sulfonylthionylimine **2f-2k** reagierten mit **1** - in diesen Fällen wurde Schwefeldioxid eliminiert - ebenfalls zu *N*-Sulfonylimino-pseudophenalenonen **5f-5k**. Als Reaktionsmechanismus nehmen wir an, dass zunächst das Heterokumulen

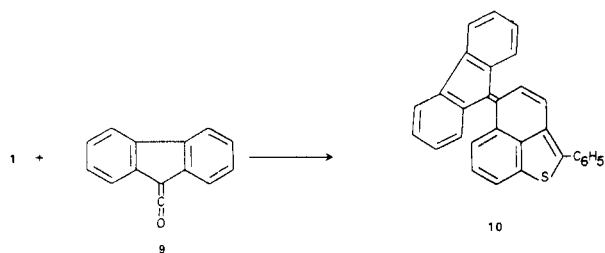
mit dem Pseudophenalenon (**1**) IR (Kalium-bromid): C=O 1635 cm⁻¹ (**7**); Phenalenon (**6**) (Kalium-bromid): C=O 1637 cm⁻¹) ein dipolares Addukt (**3**) bildet, welches unter Cyclisierung zum viergliedrigen System **4** und anschließender Eliminierung von XOY (Kohlen dioxyd im Falle der Isocyanate, COS im Falle der Isothiocyanate und Schwefeldioxid im Falle der *N*-Sulfonylthionylimine) zum Endprodukt **5** weiterreagiert. Die beste Ausbeute war mit dem *N*-Sulfinyl-*p*-fluorbenzolsulfonamid (**2h**) als Reaktant erzielt worden.

Die Reaktivität der *N*-Arylisocyanate ist infolge der fehlenden Schwefeldioxid Gruppe und der damit verbundenen Aktivierung im Vergleich zu der der *N*-Sulfonylisocyanate, der *N*-Sulfonylisothiocyantate und der *N*-Sulfinylsulfonamide beachtlich reduziert. Dies zeigte sich bei den Umsetzungen mit **1**; selbst nach mehrtägigem Erhitzen von **1** mit einfachen aromatischen Isocyanaten in wasserfreiem Benzol waren keine Reaktionsprodukte nachzuweisen, die Ausgangsverbindungen wurden wieder isoliert. Wurden hingegen katalytische Mengen der Lewisäure Chlor-aluminum zugegeben, so konnten nach ca. 24-stdgem Erhitzen von **1** mit Phenylisocyanat bzw. *m*-Chlorphenylisocyanat in wasserfreiem Benzol die Imino-pseudophenalenone **6a** und **6b** in geringen Ausbeuten erhalten werden.



Ein ähnliches Reaktionsverhalten wie **1** gegenüber *N*-Sulfonylisocyanaten zeigten Diphenylcyclopropenon, Tropon und Phenalenon wie R. Gompper und Mit. (**8**) vor einigen Jahren nachweisen konnten.





Wenngleich einfache Isocyanate mit **1** nur unter Anwendung katalytischer Mengen Chlor-aluminium zu **6a** bzw. **6b** reagierten, so konnten jedoch aus **1** und Diphenylketen (**7**) das Pseudophenafulven **8**, mit Fluorenketen (**9**) jeweils unter Eliminierung von Kohlen dioxid das Pseudophenafulvalen **10** erhalten werden. Den UV-Spektren von **10** in *n*-Heptan ($\lambda_{\max}(\epsilon) = 344 (13\ 076) 532 (30\ 192)$), in Acetonitril $\lambda_{\max}(\epsilon) = 340 (15\ 702) 532 (33\ 471)$, in Methanol $\lambda_{\max}(\epsilon) = 334 (12\ 986) 532 (29\ 762)$ ist zu entnehmen, dass eine sehr geringfügige hypsochrome Verschiebung zu verzeichnen ist; es kann angenommen werden, dass am Grundzustand des Moleküls **10** eine polare Struktur nicht beteiligt ist, wie das bei anderen Pseudophenafulvenen nach unseren Untersuchungen der Fall sein dürfte.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen/Rhein, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie -, Frankfurt/M, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die stete und besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, Herrn Dr. H. Seel und Herrn W. Schubert (+) für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren, den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, und den Farbwerken Hoechst AG, Frankfurt/M-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert; sie wurden in der Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Zürich, bestimmt; die Massenspektren durch das Gerät Varian MAT 311; die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit Bruker HX-90 E, teilweise auch mit dem Gerät Varian T-60 A.- Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 325 hergestellt, die UV-Spektren mit dem DMR 10 der Fa. Zeiss, Oberkochen.- Die Elementaranalysen wurden mit dem automatisch arbeitenden C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, durchgeführt.

Die chromatographische Reinigung wurde folgendermassen durchgeführt: Chromatographieröhre mit den Abmessungen 40 x 80 und 40 x 120 cm, in allen Fällen diente zur Auftrennung der Substanzgemische "Kieselgel 60 - Merck", Korngrösse 0,063 - 0,2 mm. Dünnschichtchromatographie mit kieselgelbeschichteten DC-Alufolien der Fa. Merck, AG, Darmstadt.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-benzolsulfonylimin (**5a**).

Zu einer Lösung von 524,6 mg (2 mmol) 2-Phenyl-5-oxo-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**1**) in 10 ml wasserfreiem Benzol werden 366,4 mg (2 mmol) *N*-Benzolsulfonylisocyanat (**2a**)

gegeben, anschliessend wird eine Std. unter Rückflusstemperatur erhitzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert; es wurden orangefarbene Kristalle erhalten, Schmp. 226°; Ausbeute: 694 mg (86% d. Th.); IR (Kaliumbromid): $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ 1525, 1585 cm^{-1} , SO_2 1340, 1140 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 443 \text{ nm} (28\ 861)$; MS (80 eV): m/e (%) = 401 (49, M^+), 338 (24), 337 (95), 336 (52), 262 (30), 261 (100), 260 (100), 259 (87), 246 (8), 234 (26), 233 (8), 232 (18), 202 (7), 189 (13), 188 (7), 187 (7).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (401,5): C, 69,14; H, 3,77; N, 3,48. Gef: C, 68,80; H, 3,77; N, 3,32.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-(*p*-toluolsulfonylimin) (**5b**).

Verbindung **5b** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 394,4 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonylisocyanat (**2b**) analog **5a**; durch Umkristallisation aus Essigester waren gelbe Kristalle erhalten worden; Schmp. 185°; Ausbeute 635 mg (76% d. Th.); IR (Kaliumbromid): $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ 1535, 1595; SO_2 1335, 1135 cm^{-1} ; UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 445 \text{ nm} (30\ 128)$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Deuteriochloroform): $\delta = 2,43$ (s), 8,39 (dd, $J_{\text{ortho}} = 7,6 \text{ Hz}$, $J_{\text{meta}} = 0,9 \text{ Hz}$), 7,28-8,00 ppm (H^3 , H^4 , H^7 , H^8 , Phenylprotonen).

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$ (415,5): C, 69,38; H, 4,13; N, 3,37. C, 69,27; H, 4,06; N, 3,31.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-chlorsulfonylimin (**5c**).

Verbindung **5c** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 259 mg (2 mmol) *N*-Chlorsulfonylisocyanat (**2c**) analog **5a**; durch Umkristallisation aus Aceton werden orangefarbene Kristalle erhalten, Schmp. 212°; Ausbeute 675 mg (94% d. Th.).

Anal. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2\text{S}_2$ (359,8): C, 56,74; H, 2,80; N, 3,89. Gef: C, 56,72; H, 2,73; N, 3,65.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-benzolsulfonylimin (**5d**).

Verbindung **5d** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 398,5 mg (2 mmol) *N*-Benzolsulfonylisothiocyanat (**2d**) analog **5a**; durch Umkristallisation aus Essigester werden orangefarbene Kristalle erhalten; Schmp. 226°; Ausbeute 425 mg (53% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 443 \text{ nm} (28\ 861)$.

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (401,5): C, 69,14; H, 3,77; N, 3,48. Gef: C, 68,99; H, 3,79; N, 3,33.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-(*p*-toluolsulfonylimin) (**5e**).

Verbindung **5e** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 426,6 mg (2 mmol) *N-p*-Toluolsulfonylisothiocyanat (**2e**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**; es bilden sich gelbe Kristalle durch Umkristallisation aus Essigester, Schmp. 185°; Ausbeute 585 mg (70% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 445 \text{ nm} (30\ 128)$.

Anal. Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$ (415,5): C, 69,38; H, 4,13; N, 3,37. Gef: C, 69,31; H, 4,05; N, 3,29.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-(benzolsulfonylimin) (**5f**).

Verbindung **5f** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 404,3 mg (2 mmol) *N*-Sulfinylbenzolsulfonamid (**2f**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**; es bilden sich orangefarbene Kristalle durch Umkristallisation aus Essigester, Schmp. 226°; Ausbeute 580 mg (72% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 443 \text{ nm} (28\ 861)$.

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$ (401,5): C, 69,14; H, 3,77; N, 3,48. Gef: C, 69,10; H, 3,65; N, 3,44.

2-Phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophenyl-5-(*p*-toluolsulfonylimin) (**5g**).

Verbindung **5g** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 434,5 mg (2 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid (**2g**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**, Schmp. 185°; Ausbeute 624 mg (75% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 445 nm (30 128).

Anal. Ber. für C₂₄H₁₇NO₂S₂ (415,5): C, 69,38; H, 4,13; N, 3,37. Gef: C, 69,30; H, 4,08; N, 3,10.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(*p*-fluorbenzolsulfonylimin) (**5h**).

Verbindung **5h** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 442,4 mg (2 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-fluorbenzolsulfonamid (**2h**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**; es bilden sich orangefarbene Kristalle durch Umkristallisation aus Essigester, Schmp. 199°; Ausbeute 765 mg (91% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 445 nm (26 923).

Anal. Ber. für C₂₃H₁₄FN₂O₂S₂ (419,5): C, 65,86; H, 3,34; N, 5,34. Gef: C, 65,58; H, 3,31; N, 5,31.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(*p*-chlorbenzolsulfonylimin) (**5i**).

Verbindung **5i** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 475,4 mg (2 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-chlorbenzolsulfonamid (**2i**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**; es bilden sich orangefarbene Kristalle durch Umkristallisation aus Essigester, Schmp. 171°; Ausbeute 615 mg (70% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 445 nm (28 539).

Anal. Ber. für C₂₃H₁₄ClNO₂S₂ (435,96): C, 63,36; H, 3,20; N, 3,20. Gef: C, 63,13; H, 3,14; N, 3,10.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(*p*-brombenzolsulfonylimin) (**5k**).

Verbindung **5k** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 564,3 mg (2 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-brombenzolsulfonamid (**2k**) durch 3 stdg. Erhitzen analog **5a**; es bilden sich gelbe Kristalle durch Umkristallisation aus Essigester, Schmp. 178°; Ausbeute 632 mg (65% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 445 nm (29 086).

Anal. Ber. für C₂₃H₁₄BrNO₂S₂ (480,4): C, 57,24; H, 2,95; N, 2,92; Gef: C, 57,50; H, 2,85; N, 2,81.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(phenylimin) (**6a**).

Zu einer Lösung von 524,6 mg (2 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Benzol werden 238,2 mg (2 mmol) *N*-Phenylisocyanat und eine katalytische Menge Chlor-aluminium gegeben, dann wird das Reaktionsgemisch 24 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt, anschließend wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel 60 "Merck" - Benzol als Elutionsmittel - gereinigt; durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther entstehen orangefarbene Kristalle, Schmp. 153°; Ausbeute 71 mg (10,5% d. Th.); IR (Kalium-bromid): C=N 1600 cm⁻¹; UV (Methanol): λ max (ϵ) = 385 nm (21 501).

Anal. Ber. für C₂₃H₁₅NS (337,45): C, 81,87; H, 4,48; N, 4,15. Gef: C, 81,62; H, 4,41; N, 4,05.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(*m*-chlorphenylimin) (**6b**).

Verbindung **6b** wird erhalten aus 524,6 mg (2 mmol) **1**, 307 mg (2 mmol) *m*-Chlorphenylisocyanat und katalytischen Mengen Chlor-aluminium analog **6a**; es bilden sich orangegelbe

Kristalle durch Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther, Schmp. 139°; Ausbeute 63 mg (8,5% d. Th.); IR (Kalium-bromid): C=N 1600 cm⁻¹; UV (Methanol): λ max (ϵ) = 395 nm (13 805).

Anal. Ber. für C₂₃H₁₄ClNS (371,89): C, 74,28; H, 3,80; N, 3,76. Gef: C, 74,36; H, 3,85; N, 3,60.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(diphenyliden) (**8**).

Zu einer Lösung von 524,6 mg (2 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Benzol werden 378,4 mg (2 mmol) Diphenylketen (**7**) gegeben und die Reaktionslösung 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch - Kieselgel 60 "Merck", Benzol als Elutionsmittel - gereinigt; es bilden sich aus *n*-Hexan durch Umkristallisieren gelbe Nadeln, Schmp. 138°; Ausbeute 694 mg (84% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 413 (22 131), 307 (13 319), 277 nm (12 909).

Anal. Ber. für C₃₀H₂₀S (413,56): C, 87,38; H, 4,89; S, 7,78. Gef: C, 87,01; H, 4,75; S, 7,72.

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophenyl-5-(fluorenyliden) (**10**).

Unter Stickstoff-Atmosphäre werden zu einer Lösung von 524,6 mg (2 mmol) **1** in 10 ml wasserfreiem Benzol 384,4 mg (2 mmol) Fluorenketen (**9**) gegeben; die Reaktionslösung wird anschließend 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels, nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes über Kieselgel 60 "Merck" - Benzol als Elutionsmittel - und nach Umkristallisation aus *n*-Hexan wurden blauschwarze, metallisch-glänzende Nadeln erhalten, Schmp. 169°; Ausbeute 314 mg (38,2% d. Th.); MS (80 eV): *m/e* (%) = 410 (100, M⁺), 333 (9,2), 332 (18,5), 289 (7,7), 287 (4,6), 247 (20).

Anal. Ber. für C₃₀H₂₀S (410,54): C, 87,77; H, 4,42; S, 7,81. Gef: C, 88,00; H, 4,24; S, 8,23.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) Herrn Professor Dr. Dr. h. c. mult. Georg Wittig, dem Schöpfer der Organischen Anionchemie und der Ylidchemie mit den besten Wünschen zum 80. Geburtstag gewidmet.

(2) IX. Mitteilung: "Heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme", Als VIII. Mitteilung gilt: R. Neidlein und W. Kramer, *J. Chem. Research*, (S) 77 (1977); *ibid.*, (M) 0885 (1977).

(3) Nach Vorträgen von R. Neidlein an den Departments of Organic Chemistry der Universitäten Jerusalem, Tel-Aviv, des Technion Haifa, des Weizmann-Instituts Rehovot/Israel, der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg, des VIIIth Symposium on Organic Sulfur Chemistry in Hamburg, Juli 1976, und des 26th IUPAC Kongresses, Tokyo, Japan, September, 1977.

(4a) D. H. Reid, *Quart. Rev.*, **19**, 274 (1965); (b) R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1960 (1962).

(5) H. Prinzbach, V. Freudenberger und U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 1087 (1967).

(6) S. Hünig und E. Wolff, *Chimia*, **22**, 33 (1968); S. Hünig und E. Wolff, *Ann. Chem.*, **732**, 7 (1970); S. Hünig und E. Wolff, *ibid.*, **732**, 26 (1970).

(7) D. G. Hawthorne und Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.*, **19**, 1909 (1966).

(8) R. Gompper, A. Studeneer und W. Elser, *Tetrahedron Letters*, 1019, (1968).