

## Elektrophile Substitution von Cymantrenen, 3. Mitt.<sup>1</sup>:

Methoxy-, Mercapto- und Thienocymantren  
(10. Mitt. über Cymantrenderivate<sup>2</sup>)

Von

H. Egger und A. Nikiforov

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 21. April 1969)

Methoxycymantren (**3**) wurde aus Cymantren-diazoniumsulfat über das sehr oxydationsempfindliche Hydroxycymantren hergestellt. Das ebenfalls zur Oxydation neigende Mercaptocymantren (**7**) läßt sich bei O<sub>2</sub>-Ausschluß nach Reduktion des Sulfochlorides **5** isolieren. **7** ergibt mit Dimethylsulfat Methylthiocymantren (**9**) und mit Chloressigsäure S-Cymantrenyl-thioglykolsäure (**12**). Aus **12** ist durch *Friedel—Crafts*-Cyclisierung das Keton **14** und daraus Thienocymantren (**16**) zugänglich.

**3** und — in geringerem Maße — **9** erwiesen sich bei der *Friedel—Crafts*-Acetylierung als  $\alpha$ -dirigierend. Die Acetylierung von Thienocymantren (**16**) ergibt ein Mono- und zwei Diacetyl-derivate. Die Strukturen wurden aus den NMR-Spektren und MS abgeleitet.

*Electrophilic Substitution of Cymantrenes, III: Methoxy-, Mercapto-, and Thieno-cymantrenes (Cymantrene Derivatives, X)*

Methoxycymantrene (**3**) was prepared from cymantrene diazonium sulfate via (the very oxygen sensitive) hydroxycymantrene. Mercaptocymantrene (**7**), which is also prone to autoxidation, can be isolated, if O<sub>2</sub> is excluded, after reduction of the sulfonyl chloride **5**. **7** yields with dimethyl sulfate methylthiocymantrene (**9**). The reaction with chloroacetic acid produces S-cymantrenyl thioglycolic acid (**12**). From **12** the ketone **14** and thence thienocymantrene (**16**) is accessible by cyclisation.

<sup>1</sup> 2. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2311 (1968).

<sup>2</sup> 9. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **100**, 483 (1969).

On acetylation (*Friedel—Crafts*) **3** and—to a lower extent—**9** prove as  $\alpha$ -directing. Acetylation of thienocymantrene (**16**) yields one mono and two diacetyl derivatives. The structures were deduced by NMR and MS.

Verbindungen vom Typ *Cy—O—R* bzw. *Cy—S—R*, die also direkt an den Cyclopentadienyl-Ring („*CP*“-Ring) gebundene O- oder S-Atome enthalten, fehlten bisher für eine Ergänzung unserer Studien über die *Friedel—Crafts*-Reaktion von Cymantrenderivaten<sup>1, 3</sup> ebenso wie für die systematische Erfassung der Substituenteneffekte auf die *CP*-Protonen in den NMR-Spektren<sup>2</sup>. Beide Substituententypen sind in der Benzolreihe als „aktivierende Gruppen“ bekannt, deshalb war ein Vergleich mit den eingehender untersuchten gleichfalls aktivierenden Alkylgruppen<sup>1</sup> naheliegend.

Hydroxyferrocen ist über Acetoxyferrocen aus Jodferrocen<sup>4</sup> oder Ferrocenyl-borsäure<sup>5</sup> gut durch Umsetzung mit Kupfer(II)-acetat zugänglich. Diese Reaktion gelang uns beim Jodecymantren nicht. Der Versuch, über die kürzlich beschriebene<sup>6</sup> *Grignard*-verbindung aus Jodecymantren zur Cymantrenyl-borsäure zu gelangen, brachte auch nicht das gewünschte Ergebnis, führte aber zum bisher unbekanntem Dicymantrenyl, das sich bei Zugabe von  $\text{CoCl}_2$ <sup>7</sup> in Ausbeuten von 30% isolieren ließ.

Mit der Verkoehung des Cymantren-diazoniumsulfats fanden wir einen Weg zur Einführung eines O-Substituenten in den Ring. Das „Phenol“ **2** selbst konnten wir allerdings wegen seiner Instabilität (sehr rasche Braunfärbung der Lösungen) nicht isolieren. Die sofortige Methylierung des gebildeten „Phenols“ mit Diazomethan ermöglicht aber die Isolierung des völlig stabilen Methoxycymantrens (**3**). Damit ist die Bedeutung von Aminocymantren als Zwischenprodukt bei der Einführung von Substituenten neuerlich erhöht worden<sup>3, 8</sup>.

Die von *Cais* und *Kozikowski*<sup>9</sup> beschriebene glatt verlaufende Sulfonierung von Cymantren liefert das Ausgangsmaterial für die Schwefel-derivate des Cymantrens. Aus dem Sulfochlorid **5** (oder der Sulfinsäure **6**) läßt sich durch Reduktion mit Zinkstaub und Aufarbeitung unter Stickstoff Mercaptocymantren (**7**) isolieren; es oxydiert sich an der Luft rasch

<sup>3</sup> 1. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **99**, 2296 (1968).

<sup>4</sup> A. N. Nesmejanov, W. A. Ssasonova und V. N. Drozd, Chem. Ber. **93**, 2717 (1960).

<sup>5</sup> A. N. Nesmejanov, V. A. Sazonova, V. N. Drozd und L. A. Nikonova, Dokl. Akad. Nauk SSR **131**, 1088 (1960).

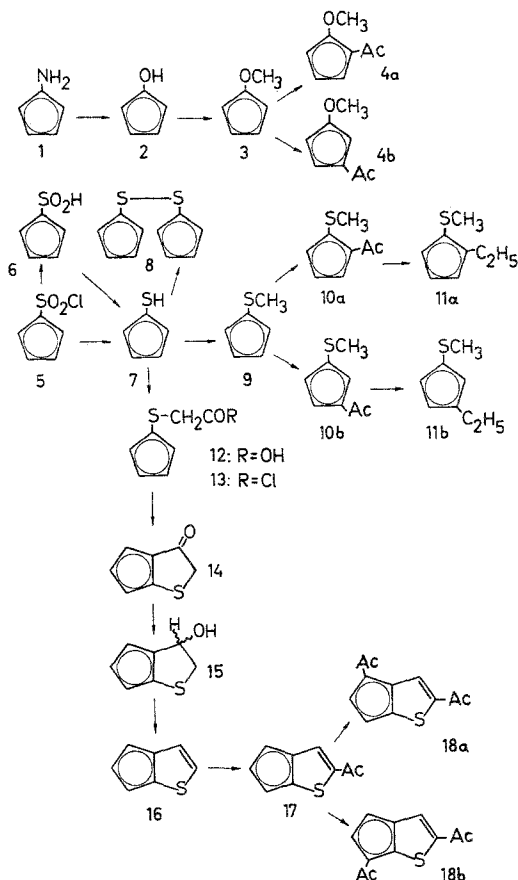
<sup>6</sup> G. J. Reilly und W. E. McEwen, Tetrahedron Lett. **1968**, 1231.

<sup>7</sup> M. S. Kharash und C. F. Fuchs, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 504 (1943).

<sup>8</sup> M. Cais und N. Narkis, J. Organomet. Chem. **3**, 269 (1965).

<sup>9</sup> M. Cais und J. Kozikowski, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5667 (1960).

zum kristallinen Disulfid **8**<sup>10</sup>. Die Methylierung mit Dimethylsulfat<sup>11</sup> ergibt in guten Ausbeuten Methylthiocymantren (**9**). Zur Charakterisierung von Mercaptocymantren eignet sich gut die Umsetzung mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung zur hervorragend kristallisierenden S-Cymantrenyl-thioglykolsäure (**12**). Diese bequem erhältliche Verbindung verspricht in Analogie zu Synthesen von Thionaphthenen<sup>12</sup> einen Zugang zum Ringsystem des Thienocymantrens (**16**) zu eröffnen.



Cyclisierungsversuche von **12** mit Polyphosphorsäure verliefen ganz im Gegensatz zum leicht erfolgenden Ringschluß der  $\beta$ -Cymantrenyl-

<sup>10</sup> L. M. C. Shen, G. G. Long und C. G. Moreland, *J. Organomet. Chem.* **5**, 362 (1966).

<sup>11</sup> G. R. Knox und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. [London]* **1958**, 692.

<sup>12</sup> D. K. Fukushima, in: *Heterocycl. Compounds*, Vol. 2, S. 151 (editor R. C. Elderfield), Wiley and Sons, 1951.

propionsäure<sup>13</sup> erfolglos. Die gewünschte Cyclisierung zu **14** gelang jedoch durch intramolekulare *Friedel—Crafts*-Reaktion des Säurechlorides **13** in schlechten, aber reproduzierbaren Ausbeuten. Die anschließende Reduktion mit NaBH<sub>4</sub> und Wasserabspaltung zu **16** verliefen glatt. Thienocymantren (**16**) ist eine stabile kristallisierte Substanz. Im NMR-Spektrum liegen die beiden Protonen des Schwefel enthaltenden Ringes in dem für Thionaphthene erwarteten Bereich und entsprechen auch hinsichtlich ihrer Kopplungskonstanten (5,5 Hz) völlig substituierten Thiophenen.

### Acetylierungsversuche

Die *Friedel—Crafts*-Acetylierung von Methoxycymantren unter den Standardbedingungen<sup>3</sup> führt erwartungsgemäß zu einem Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren, in dem das  $\alpha$ -Acetyl-methoxycymantren im Verhältnis 3,3 : 1 überwiegt (*GC*, NMR<sup>3</sup>). Eine Trennung durch *DC* war nicht möglich. Das Schwefelanaloge **9** ergibt bei dieser Reaktion ebenfalls ein Isomerengemisch, in dem aber  $\alpha$  nur im Verhältnis 1,6 : 1 dominiert. Obwohl auch hier keine chromatographische Trennung erreicht werden konnte, war  $\alpha$ -Acetyl-methylthiocymantren aus dem Reaktionsgemisch wegen seiner auffallenden Kristallisationstendenz durch zweimaliges Umkristallisieren praktisch isomerenrein zu isolieren (*GC*, NMR). Zur Sicherung der Isomerenzuordnung durch NMR wurde die *Clemmensen*-Reduktion zum  $\alpha$ -Äthyl-methylthiocymantren (**11a**) unternommen<sup>2</sup>; sie verläuft ohne Angriff am S-Substituenten. Weder bei der Acetylierung von **3** noch von **9** wurde elektrophiler Austausch des Substituenten gegen H beobachtet, wie es bei analogen Ferrocenderivaten berichtet wurde<sup>14</sup>.

Diese Ergebnisse charakterisieren die Methoxylgruppe (gefolgt von der Methylthiogruppe) als die bei Cymantrenen am stärksten  $\alpha$ -dirigierende von allen bisher untersuchten Gruppen. Ähnliche Resultate hatten Versuche an Methoxy- und Methylthioferrocen ergeben<sup>15</sup>. Damit steht die Arbeitshypothese in Einklang, daß aktivierende Substituenten prinzipiell die  $\alpha$ -Stellung begünstigen, die sterische Benachteiligung dieser Stellung — besonders bei *Friedel—Crafts*-Reaktionen — den Effekt aber teilweise oder ganz kompensiert (z. B. bei den schwach elektronenliefernden Alkylgruppen<sup>1</sup>).

Beim Thienocymantren (**16**) war die Frage der relativen Reaktivitäten der beiden kondensierten Ringe besonders interessant. Eine Klärung

<sup>13</sup> D. H. Coffield, K. G. Ihrman und W. Burns, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4209 (1960).

<sup>14</sup> I. G. Morrison und P. L. Pauson, Proceed. Chem. Soc. [London] **1962**, 177.

<sup>15</sup> G. R. Knox, I. G. Morrison, P. L. Pauson, M. A. Sandhu und W. E. Watts, J. Chem. Soc. [London] **C**, **1967**, 1853.

brachte die *Friedel—Crafts*-Acetylierung mit einem Überschuß an Acylierungsreagentien. Die als Hauptprodukt isolierte Monoacetylverbindung **17** enthält laut NMR die Acetylgruppe im „Thiophenring“ (wahrscheinlich in Stellung 2; eine zweifelsfreie Zuordnung ist vorläufig nicht möglich). Zwei weitere Produkte konnten als Diacetyl-thienocymantrene (**18a** und **18b**) identifiziert werden. Die Stellung der zweiten Acetylgruppe (im *CP*-Ring) folgt aus den NMR-Spektren. Die Eignung von Monoacetyl-thienocymantren (**17**) als Zwischenprodukt für **18a** und **18b** wurde durch neuerliche Acetylierung der isolierten Substanz gezeigt. Der Eintritt der zweiten Acetylgruppe wird durch die erste Acetylgruppe im „Thiophenring“ bereits merklich behindert.

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. *G. Schaden*, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, aufgenommen, wofür wir herzlich danken. Die gaschromatographischen Analysen verdanken wir Herrn Ing. *H. Begutter*. Für die Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Frl. *H. Martinek*, für die Ausführung der Mikroanalysen Herrn *H. Bieler*.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop nach *Kofler* bestimmt. Die Siedepunktangaben bedeuten die Badtemp. bei der Destillation im Kragenkolben. Zur Chromatographie dienten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach *Brockmann* (Säule) bzw. Kieselgel G (*DC*). Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß vorgenommen. Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Instrumente: MS: CH 4 B (Krupp MAT), NMR: A-60 A (Varian), IR: Spectrophotometer 237 (Perkin-Elmer). Ein Großteil der NMR-Daten wurde bereits in anderem Zusammenhang publiziert<sup>2</sup>. Die Angaben bedeuten die Werte der chem. Verschiebung  $\delta$  in ppm ( $\text{CDCl}_3$ -Lösung mit *TMS* als innerem Standard).

#### *Dicymantrenyl*

Zu einer Lösung von 400 mg (1,2 mMol) Jodeymantren<sup>16</sup> in 4 ml absol. *THF* wurden 0,6 g Mg-Späne und dann etwa ein Drittel einer Lösung von 1,2 g Äthylbromid in 5 ml absol. *THF* zugegeben. Sobald das Reaktionsgemisch zum Sieden kam, wurde es durch weiteres Zutropfen und anschließendes Erhitzen im Sieden gehalten. Nach 30 Min. wurde 1 ml einer gesätt. Lösung von wasserfr. (im HCl-Strom bei 150° getrocknetem)  $\text{CoCl}_2$  in absol. *THF* zugegropft und noch 1 Stde. erhitzt. Darnach haben wir abgekühlt, mit Wasser verdünnt und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule von Harz befreit. Durch präpar. *DC* wurden zuerst mit Hexan Reste von Jodeymantren abgetrennt; die weitere Reinigung erfolgte mit Benzol als Laufmittel. Nach der Sublimation (135—145°/0,005) isolierte man 72 mg (30% d. Th.) Dicymantrenyl vom Schmp. 144—145° (aus Äther).  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Mn}_2\text{O}_6$ .

<sup>16</sup> *A. N. Nesmejanov, K. N. Anisimov und Z. P. Valueva, Izv. Akad. Nauk SSR (Ser. Chim.) 1962, 1683.*

MS:  $MG = 406$ . 322 ( $M-3$  CO), 294 ( $M-4$  CO), 266 ( $M-5$  CO), 238 ( $M-6$  CO), 183 (238—Mn), 133 ( $M-5$  CO)<sup>++</sup>, 119 ( $M-6$  CO)<sup>++</sup>, 110 (Mn<sub>2</sub>), 80 (MnC<sub>2</sub>H), 55 (Mn).

### Methoxycymantren (3)

Eine Lösung von 440 mg (2 mMol) Aminocymantren in 1 ml Methanol wurde unter Eiskühlung mit 1,5 ml 40proz. methanol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Danach haben wir unter Rühren 0,4 ml Amylnitrit innerhalb von 10 Min. zugegeben. Nach weiteren 10 Min. wurde das Diazoniumsalz mit 50 ml absol. Äther ausgefällt, der Äther dekantiert und der Rückstand im Vak. getrocknet. Das kristalline Diazoniumsalz wurde in 10 ml Wasser aufgenommen und in 40 ml auf 100° erhitzte 30proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingerührt. Anschließend wurde sofort mit Eis abgekühlt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der Extrakt wurde mit einem Überschuß äther. CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Lösung umgesetzt, neutral gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im Vak. abgedampft. Nach der Reinigung durch präpar. DC (Benzol) und Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 50—60°) isolierten wir 55 mg (12% d. Th.) Methoxycymantren als gelbes Öl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>MnO<sub>4</sub>. Ber. C 46,18, H 3,02. Gef. C 46,37, H 2,88.

### Mercaptocymantren (7)

6,16 g (0,02 Mol) Cymantrensulfochlorid (5)<sup>9</sup> wurden unter Kühlung in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 13 g Zinkstaub, 30 ml Wasser und dann mit 30 ml 50proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Die Kühlung wurde entfernt und dann die Temp. innerhalb von 30 Min. auf 90° erhöht. Schließlich wurde die Mischung noch 1½ Stdn. am Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, wobei portionenweise weitere 30 ml 80proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben wurden. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt und gründlich mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Unverbrauchtes Zink wurde in der Reibschale unter CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zerrieben. Die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand lieferte nach der Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 70—80°) 3,88 g (81% d. Th.) Mercaptocymantren. C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>MnO<sub>3</sub>S; es kristallisiert im Kühlschrank, schmilzt aber bei Raumtemp wieder.

Bei Luftzutritt oxydiert sich 7 in wenigen Stunden quantitativ zum Disulfid 8. Daher ist es zweckmäßig, alle Operationen rasch und unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre durchzuführen.

Mit fast gleichen Ausbeuten kann man statt 5 zur Zn-Staub-Reduktion auch Cymantrensulfinsäure (6) oder Cymantrendisulfid (8) einsetzen.

### Methylthiocymantren (9)

530 mg (2,25 mMol) Mercaptocymantren wurden in 10 ml 2*n*-KOH in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 300 mg (2,4 mMol) Dimethylsulfat 15 Min. bei Raumtemp. geschüttelt. Das Produkt fällt dabei als gelbes Öl aus. Hierauf haben wir das Reaktionsgemisch noch 10 Min. auf 60° erhitzt, abgekühlt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der Extrakt wurde mit 5proz. HCl und 5proz. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Nach der Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 60—70°) erhielt man 530 mg (94% d. Th.) Methylthiocymantren als gelbes Öl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>MnO<sub>3</sub>S. Ber. C 43,21, H 2,82, S 12,82.  
Gef. C 43,44, H 3,09, S 12,57.

*S-Cymantrenyl-thioglykolsäure (12)*

800 mg (3,4 mMol) Mercaptocymantren wurden in 30 ml 2*n*-KOH aufgenommen (N<sub>2</sub>-Atmosphäre!), mit 640 mg (6,8 mMol) Chloressigsäure versetzt und 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert, die organische Phase verworfen, filtriert und mit 10proz. HCl angesäuert. Extraktion der freigesetzten Säure mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Abdampfen des Lösungsmittels ergab 780 mg (78% d. Th.) S-Cymantrenyl-thioglykolsäure. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 106—107° (aus Äther/Petroläther [*PÄ*]). Äqu.-Gew.: Ber. 294,2, Gef. 295 (Tit.).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>MnO<sub>5</sub>S. Ber. C 40,83, H 2,40, S 10,90.

Gef. C 41,16, H 2,33, S 10,72.

*S-Cymantrenyl-thioglykolsäurechlorid (13)*

5 g (17 mMol) **12** wurden in 80 ml CCl<sub>4</sub> aufgenommen und nach Zugabe von 0,3 ml Pyridin zum Sieden erhitzt. Dann wurde eine Lösung von 15 ml SOCl<sub>2</sub> in 20 ml CCl<sub>4</sub> zugetropft und 15 Min. im Sieden gehalten. Darnach wurde das Lösungsmittel und überschüssiges SOCl<sub>2</sub> im Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Äther (3 × 40 ml) ausgekocht und der Extrakt filtriert. Das Filtrat lieferte nach Eindampfen und Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 110—120°) 3,43 g (65% d. Th.) Säurechlorid **13**.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>ClMnO<sub>4</sub>S. Ber. Cl 11,34. Gef. Cl 10,98.

*Friedel—Crafts-Cyclisierung von 13*

Zu einer Suspension von 4 g pulv. AlCl<sub>3</sub> in 20 ml absol. CS<sub>2</sub> wurde bei Siedetemp. eine Lösung von 1 g (3,2 mMol) **13** in 10 ml absol. CS<sub>2</sub> innerhalb von 15 Min. unter intensivem Rühren zugetropft. Dann wurde noch 15 Min. weiter erhitzt, abgekühlt, mit Eis zersetzt und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der Extrakt wurde nach dem Trocknen und Einengen durch präpar. DC gereinigt (Benzol). Nach der Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 100—110°) und Umkristallisieren aus Äther/*PÄ* erhielt man 160 mg (19% d. Th.) Keton **14** vom Schmp. 95°.

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>MnO<sub>4</sub>S. Ber. C 43,49, H 1,83, S 11,61.

Gef. C 43,67, H 2,12, S 11,21.

NMR: *CP*-Ringprotonen: 5,25, 5,11, 4,97; CH<sub>2</sub>: 4,05.

*Thienocymantren (16)*

140 mg (0,51 mMol) **14** wurden in 2 ml Äthanol 1 Stde. bei Raumtemp. mit 40 mg (1 mMol) NaBH<sub>4</sub> gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit 5proz. HCl versetzt. Extraktion mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Neutralwaschen, Trocknen und Abdampfen ergab das Carbinol **15** (Epimerengemisch?), das ohne weitere Reinigung durch 1stdg. Erhitzen mit 0,3 g pulv. KHSO<sub>4</sub> auf 160° (Einschmelzrohr) dehydratisiert wurde. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt der Ampulle gründlich mit Hexan extrahiert, der Extrakt über eine kurze Schicht Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert und das Lösungsmittel abgedampft. Die Destillation (Sdp.<sub>0,005</sub> 65—75°) ergab 100 mg (76% d. Th. bezogen auf **14**) Thienocymantren (**16**) vom Schmp. 42—43°.

C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>MnO<sub>3</sub>S. Ber. C 46,17, H 1,94. Gef. C 46,36, H 2,18.

MS: *MG* = 260. 232 (*M*—CO), 204 (*M*—2 CO), 176 (*M*—3 CO), 121 (176—Mn), 55 (Mn).

NMR: *CP*-Ringprotonen: 5,16, 5,02, 4,83; Hetero-Ringprotonen: 7,25, 6,89 (Dubletts mit  $J = 5,5$ ).

*Friedel—Crafts-Acetylierung von Methoxy- und Methylthiocymantren*

Die Reaktion wurde wie bei den Alkylcymantrenen<sup>1</sup> ausgeführt. Methoxy-acetylcymantrene (Isomerengemisch **4a** + **4b**): Sdp.<sub>0,005</sub> 100—110°.

$C_{11}H_9MnO_5$ . Ber. C 47,85, H 3,29. Gef. C 48,01, H 3,33.

Die Auswertung der Gaschromatogramme ergab ein Mengenverhältnis  $\alpha/\beta = 3,3 : 1$ . Das Hauptprodukt konnte auf Grund des NMR-Spektrums<sup>2</sup> eindeutig als  $\alpha$ -Isomeres charakterisiert werden.

Methylthio-acetylcymantrene (**10a**, **10b**): Mengenverhältnis  $\alpha/\beta = 1,6 : 1$ . Zweimaliges Umkristallisieren aus Äther/*PA* unter sorgfältiger Abtrennung des öligen Anteiles ergab kristallines  $\alpha$ -Methylthio-acetylcymantren (**10a**), Schmp. 91—92° (42% d. gesamten Isomerengemisches). In den Mutterlaugen wurde das  $\beta$ -Isomere im Verhältnis  $\alpha/\beta = 1 : 2$  angereichert. Bezüglich der Strukturzuordnung auf Grund der Ringprotonensignale vgl. Lit.<sup>2</sup>!

$C_{11}H_9MnO_4S$  (**10a**). Ber. C 45,22, H 3,11, S 10,97.  
Gef. C 45,03, H 3,32, S 11,34.

*Methylthioäthyl-cymantrene (11a, 11b)*

Die *Clemmensen*-reduktion wurde mit kristallinem **10a** und angereichertem **10b** wie früher beschrieben<sup>1</sup> ausgeführt. Sdp.<sub>0,005</sub> 70—80°.

$C_{11}H_{11}MnO_3S$  (**11a**). Ber. C 47,49, H 3,99, S 11,53.  
Gef. C 47,80, H 4,17, S 11,19.

NMR: **11a**: Ringprotonen: 4,85, 4,68, 4,53;  $SCH_3$ : 2,33. **11b**: Ringprotonen: 4,74 (2 H), 4,58;  $SCH_3$ : 2,34.

*Acetylierung von Thienocymantren*

50 mg (0,19 mMol) **16** wurden in 1,5 ml  $CS_2$  mit 60 mg (0,75 mMol) Acetylchlorid und 100 mg (0,75 mMol)  $AlCl_3$  30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mit Eis zersetzt, mit  $CH_2Cl_2$  extrahiert und neutral gewaschen. Durch präpar. *DC* (Benzol/Äthanol 10 : 1) ließ sich das Reaktionsgemisch in 3 Komponenten auftrennen: 28 mg **17** (am schnellsten wandernd, Schmp. 125—126°) (Äther/*PA*), 17 mg **18a**, Schmp. 149—150° (Äther/*PA*) und 10 mg **18b**, Schmp. 148° (Äther/*PA*).

Bei neuerlichem Einsetzen von **17** unter gleichen Reaktionsbedingungen konnte bestätigt werden, daß **18a** und **18b** aus **17** entstehen. Nach 2 Stdn. war **17** im *DC* nicht mehr nachweisbar.

Alle drei genannten Verbindungen haben im IR eine C=O-Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

**17**:  $C_{12}H_7MnO_4S$ . MS:  $MG = 302$ . 246 ( $M-2\text{ CO}$ ), 218 ( $M-3\text{ CO}$ ).

NMR: *CP*-Ring: 5,16, 5,12, 4,94; Hetero-Ring: 7,58 (1 H); *Ac*: 2,53.

**18a**:  $C_{14}H_9MnO_5S$ . MS:  $MG = 344$ . 260 ( $M-3\text{ CO}$ ), 242 ( $260-H_2O$ ), 218 ( $260-C_2H_2O$ ), 217 ( $260-CH_3CO$ ).

NMR: *CP*-Ring: 5,52, 5,35 (Dubletts,  $J = 3\text{ Hz}$ ); Hetero-Ring: 8,09; *Ac*: 2,61 und 2,43.

**18b**:  $C_{14}H_9MnO_5S$ . MS:  $MG = 344$ . 260, 242, 217.

NMR: *CP*-Ring: 5,48, 5,31 (Dubletts,  $J = 3\text{ Hz}$ ); Hetero-Ring: 7,64; *Ac*: 2,58 und 2,51.