

Beiträge zur Chemie schwefelhaltiger Heterocyclen, 4. Mitt.¹:

6*H*-Benz[*b*]indeno[1,2—*d*]thiophen und 10*H*-Benz[*b*]indeno-
[2,1—*d*]thiophen

(Kurze Mitteilung)

Von

F. Sauter und A. Dzerovicz

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
A-1060 Wien, Getreidemarkt 9

(Eingegangen am 23. Januar 1969)

Intramolekulare Cyclisierungsreaktionen von 3-Phenyl-benzo-
[*b*]thiophen-2-carbonsäurechlorid und von 2-Phenyl-benzo[*b*]-
thiophen-3-carbonsäurechlorid lieferten 6-Oxo-6*H*-benz[*b*]indeno-
[1,2—*d*]thiophen bzw. 10-Oxo-10*H*-benz[*b*]indeno[2,1—*d*]thio-
phen.

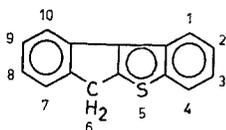
*Contributions to the Chemistry of Sulfur Containing Hetero-
cycles, IV.: 6H-Benzo[*b*]indeno[1,2—*d*]thiophene and 10H-Benzo-
[*b*]indeno[1,2—*d*]thiophene*

Intramolecular cyclization reactions of 3-phenyl-benzo[*b*]-
thiophene-2-carbonyl chloride and of 2-phenyl-benzo[*b*]-thio-
phene-3-carbonyl chloride gave 6-oxo-6*H*-benz[*b*]indeno-[1,2—*d*]-
thiophene and 10-oxo-10*H*-benz[*b*]indeno[2,1—*d*]thiophene,
respectively.

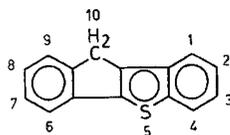
Im Zuge von Arbeiten zur Synthese kondensierter schwefelhaltiger
Heterocyclen wurden Oxo-Derivate folgender zwei bisher noch nicht
literaturbekannter² Heterocyclen gewonnen:

¹ 3. Mitt.: *F. Sauter, Mh. Chem.* **99**, 2100 (1968).

² Über die Synthese beider heterocyclischer Systeme wurde schon in
einem Vortrag berichtet: *F. Sauter, Syntheses of Condensed Sulphur Hetero-
cycles* (Symposium über heterocyclische Schwefelchemie an der Universität
Salford, April 1968).



I



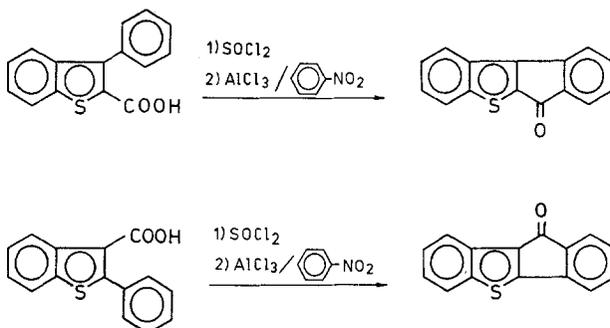
II

6*H*-Benz[*b*]indeno[1,2-*d*]thiophen10-*H*Benz[*b*]indeno[2,1-*d*]thiophen

Das 6-Oxo-Derivat von I wurde durch intramolekulare Cyclisierung von 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure über das Säurechlorid und anschließende *Friedel—Crafts*-reaktion erhalten.

Versuche zum direkten Ringschluß der Säure mittels Polyphosphorsäure ergaben ein anderes Produkt, über welches in allernächster Zeit berichtet werden wird.

Das isomere 10-Oxo-Derivat von II wurde in analoger Weise aus 2-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-3-carbonsäure erhalten.



Die Synthese beider Ausgangsmaterialien wurden von uns beschrieben^{3, 4}; die 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure kann auch nach *Middleton*⁵ aus der von *Angelini*⁶ beschriebenen 3-Phenyl-5-nitro-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure erhalten werden.

Experimenteller Teil

3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäurechlorid (1)

10,0 g 3-Phenyl-benzo[*b*]thiophen-2-carbonsäure wurden 90 Min. mit 80 ml SOCl_2 in 80 ml *n*-Hexan unter Rückfluß erhitzt. Beim Eindampfen

³ F. Sauter und A. Dzerovicz, Mh. Chem. **100**, 905 (1969).

⁴ F. Sauter und A. Dzerovicz, Mh. Chem. **100**, 899 (1969).

⁵ S. Middleton, Austral. J. Chem. **12**, 218 (1959); Chem. Abstr. **53**, 21871d (1959).

⁶ C. Angelini, Ann. Chim [Rom] **47**, 705 (1957); Chem. Abstr. **52**, 1136i (1959).

der Lösung unter vermind. Druck verblieb **1** in nahezu quantit. Ausbeute; nach Umkrist. aus Benzol—Petroläther farblose Krist., Schmp. 103—105°.

$C_{15}H_9ClOS$. Ber. C 66,05, H 3,33, Cl 13,00.
Gef. C 65,99, H 3,31, Cl 13,01.

6-Oxo-6H-benz[b]indeno[1,2-d]thiophen (2)

10,0 g **1** und 7,2 g $AlCl_3$ wurden 18 Stdn. in 250 ml Nitrobenzol bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Zersetzen mit Eiswasser wurde die mit $CHCl_3$ verdünnte Lösung mehrfach mit verd. HCl, verd. NaOH und Wasser ausgeschüttelt, das $CHCl_3$ abdestilliert und das Nitrobenzol durch Wasserdampfdest. entfernt. Das dabei zurückbleibende Rohprodukt wurde aus Eisessig umkrist.: 7,5 g rote Krist., Schmp. 194—196°.

$C_{15}H_8OS$. Ber. C 76,25, H 3,41, S 13,57.
Gef. C 76,16, H 3,50, S 13,60.

Oxim: Durch 3min. Erhitzen mit $NH_2OH \cdot HCl$ in Pyridin, Fälln mit HCl und Umkrist. aus AcOH: rote Krist., Schmp. 244—246°.

$C_{15}H_9NOS$. Ber. C 71,69, H 3,61, N 5,57, S 12,76.
Gef. C 71,57, H 3,73, N 5,67, S 12,56.

2-Phenyl-benzo[b]thiophen-3-carbonsäurechlorid (3)

6,0 g 2-Phenyl-benzo[b]thiophen-3-carbonsäure wurden 1 Stde. mit 25 ml $SOCl_2$ unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen unter vermind. Druck verblieb das Rohprodukt von **3** in fast quantit. Ausbeute als viskoses, langsam erstarrendes Öl.

10-Oxo-10H-benz[b]indeno[2,1-d]thiophen (4)

5,5 g **3** und 4,0 g $AlCl_3$ wurden 24 Stdn. in 150 ml Nitrobenzol bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufarbeitung (wie bei **2**) 3,9 g orangefarbene Kristalle (aus AcOH), Schmp. 205—206°.

$C_{15}H_8OS$. Ber. C 76,25, H 3,41, S 13,57.
Gef. C 76,23, H 3,51, S 13,55.

Oxim: Durch 10min. Erhitzen mit $NH_2OH \cdot HCl$ in Pyridin, Fälln mit HCl und Umkristallisieren aus wäbr. Äthanol: gelbe Kristalle, Schmp. 198—200°.

$C_{15}H_9NOS$. Ber. C 71,69, H 3,61, N 5,57, S 12,76.
Gef. C 71,66, H 3,50, N 5,64, S 12,78.

Alle Schmelzpunkte wurden nach *Kofler* bestimmt. Sämtliche Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* im Mikroanalytischen Laboratorium des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien ausgeführt.