

REAKTIONEN DES 2-PHENYL-5-OXO-NAPHTHO(1,8-bc)THIOPHEN UND DES
 2-PHENYL-5-ÄTHOXY-NAPHTHO(1,8-bc)THIOLIUM-TETRAFLUOROBORATS
 ISO- π -ELEKTRONISCHE PHENALENON-DERIVATE ¹⁾

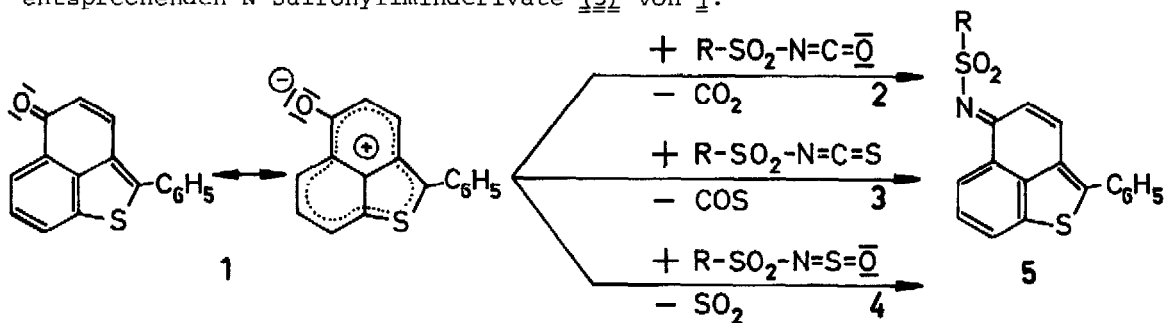
Richard Neidlein und Arnold D. Kraemer
 Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
 Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg, Germany

(Received in Germany 29 September 1976; received in UK for publication 2 November 1976)

Carbocyclische Polyene mit cyclisch gekreuzt-konjugierten π -Bindungssystemen waren in der Vergangenheit theoretisch und experimentell intensiv bearbeitet worden; besonderes Interesse fanden jene Vertreter, die potentiell zwei $(4n+2)$ π -Systeme enthielten.

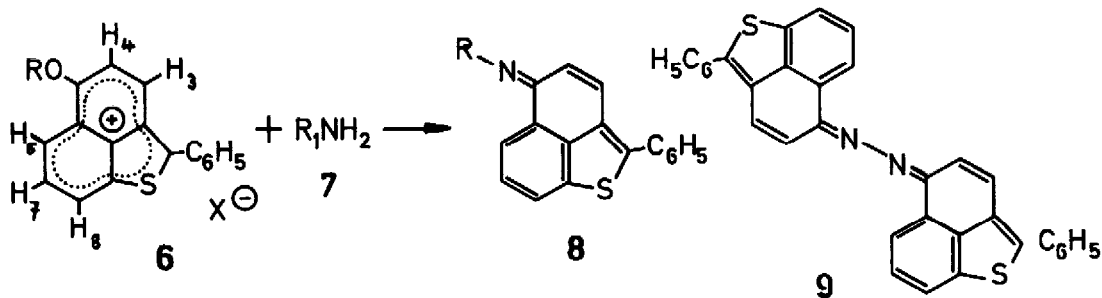
Uns interessierten seit einiger Zeit solche Molekülsysteme, welche iso- π -elektronisch zu Phenalenen ²⁾, Phenalenon ^{3) 4)}, Hydroxyphenalenon ⁴⁾ sind, indem sie anstelle von Doppelbindungen Heteroatome X = S, N-R, O, Se enthalten.

R. Gompper ⁵⁾ berichtete über das Reaktionsverhalten von N-Sulfonyl-isocyanaten gegenüber Diphenylcyclopropanon, Tropon sowie Phenalenon. Wurde das iso- π -elektronische 2-Phenyl-5-oxo-naphtho(1,8-bc)thiophen (1) ⁶⁾ (IR (KBr): C=O 1635 cm⁻¹; Phenalenon ⁴⁾ (KBr): C=O 1637 cm⁻¹) mit sehr reaktiven Heterokumulenen - N-Sulfonyl-isocyanaten (2), N-Sulfonyl-isothiocyanaten (3) und N-Sulfonyl-thionyliminen (4) in wasserfreiem Benzol bei Siedehitze zur Reaktion gebracht, so entstanden unter Eliminierung von CO₂, von COS sowie von SO₂ die entsprechenden N-Sulfonyliminderivate (5) von 1:



Tab. 1: Reaktionen von 1 mit N-Sulfonyl-heterokumulenen der Typen 2, 3, 4

<u>Heterokumulene</u>	<u>Reaktions-</u> <u>produkte</u>	<u>Fp</u> (°C)	<u>Ausb.</u> (%)	<u>Farbe</u> <u>Kristalle</u>
C ₆ H ₅ -SO ₂ -NCO (2a)	5 a	226	86	orangefarben
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NCO (2b)	5 b	185	76	gelb
Cl-SO ₂ -NCO (2c)	5 c	212	94	orangefarben
C ₆ H ₅ -SO ₂ -NCS (3a)	5 a	226	53	"
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NCS (3b)	5 b	185	70	gelb
C ₆ H ₅ -SO ₂ -NSO (4a)	5 a	226	72	orangefarben
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO (4b)	5 b	185	75	gelb
p-F-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO (4c)	5 d	199	91	orangefarben
p-Cl-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO (4d)	5 e	171	70	"
p-Br-C ₆ H ₄ -SO ₂ -NSO (4e)	5 f	178	65	gelb





6 a : R = H; X = ClO₄

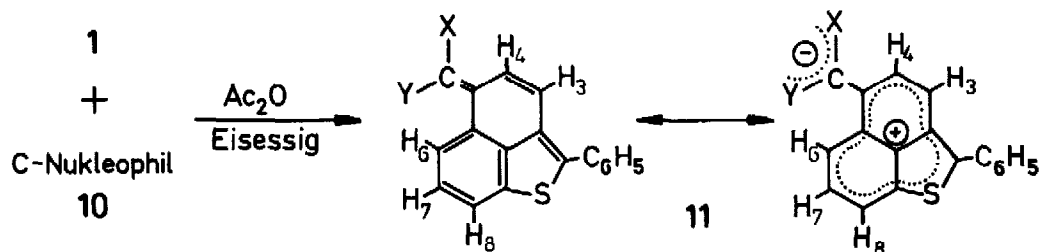
6 b : R = C₂H₅ - ; X = BF₄ F_p = 160-162 °C; Ausb. 71%, orange-rote Kristalle⁷⁾

Behandelte man die durch Protonierung (HClO₄/Äthanol) oder Äthylierung (Tri-äthylloxoniumtetrafluoroborat/C₂H₄Cl₂) von 1 erhaltenen Kationen (6a bzw. 6b) - zu Phenaleniumkationen iso- π -elektronische delokalisierte 12- π -Molekül-systeme - mit N-Nukleophilen 7, so resultierten die Imino-derivate 8, mit Hydrazin konnte aus 6a oder 6b das Azin 8 isoliert werden.

Tab. 2: Physikalische Daten der 2-Phenyl-5-iminonaphtho(1,8-bc)thiophene (8)

<u>Derivate 8</u>	<u>Fp</u> (°C)	<u>Ausb.</u> (%)	<u>UV</u> λ_{max} [nm] (ϵ)	<u>Farbe</u> <u>Kristalle</u>
8a: C ₆ H ₅ -	153	18	385 (21 501) (CH ₃ OH)	orange
8b: p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	196	21	417 (20 057) 296 (15 642) (CH ₃ OH)	orange
8c: p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-	178	60	398 (21 814) 298 (13 174) (CH ₃ OH)	gelb
8d: C ₆ H ₅ -SO ₂ -NH-	188	55	394 (10 460) 294 (8368) (CH ₃ OH)	gelb
8e: m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₂ -NH-	183	54	398 (18604) 292 (12790) (CH ₃ OH)	gelb
8f: p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH-	265	86	489 (49798) 300 (15725) (CH ₃ OH)	violett
8g: C ₅ H ₅ N-CO-NH	278	49	497 (25769) 298 (13076) (CH ₃ OH)	rot
8h:  -CO-NH-	251	52	491 (25192) 290 (13076) (CH ₃ OH)	rot
8i:  -CO-NH	235	40	420 (33076) 296 (16346) (CH ₃ OH)	gelb
9 :	313	85	530 (43 471) (CH ₂ Cl ₂)	violett

C-Nukleophile (10) führten mit 1 in Acetanhydrid/Eisessig in der Siedehitze zu den Pseudothiaphenafulvenderivaten 11:



Tab. 3: Physikalische Daten der Reaktionsprodukte 11

<u>C-Nukleophil</u>	<u>Reakt. prod.</u> <u>Kristalle</u>	<u>Fp</u> (°C)	<u>Ausb.</u> (%)	<u>UV</u> [nm]	λ_{max} (ϵ)	<u>$^9\text{O-MHz-}^1\text{H-NMR}$</u> δ [ppm] TMS innerer Standard
1,3-Dimethyl- barbitursäure:	11 a grüne Nadeln	285	86	334 (8417)	(CH ₃ OH)	7,88 (d, H ₃), 8,64 (d, H ₄), 8,66 (d, H ₆), 8,13 (d, H ₈), 7,54-7,78 (H ₇ , H _{Ar})
2-Thio- barbitursäure:	11 b schwarze Nadeln	350	67	334 (13671)		
N-Benzoyl- glyzin:	11 c schwarz-blaue, metallische Nadeln	296	75	516 (1270) 424 (3073) 260 (3893)	(CH ₃ OH)	
1,3-Diketo- hydrinden:	11 d schwarzblaue Nadeln	233	69	586 (7480) 470 (3641) 348 (4330)	(CH ₃ OH)	9,04 (d, H ₄) 9,14 (d, H ₆) 8,10 (d, H ₈) 7,50-7,95 (H ₃ , H ₇ , H _{Ar})
CH ₂ (CN) ₂ :	11 e rotviolette Nadeln	279	16	485 (22956) 312 (8959) 250 (10366)	(CH ₃ OH)	9,15 (d, H ₆) 8,15 (d, H ₈) 7,54-7,80 (H ₃ , H ₄ , H ₇ , H _{Ar})
NC-CH ₂ -CO ₂ C ₂ H ₅ :	11 f rotviolette Nadeln	159	20	470 (25000) 306 (10071) 248 (13669)	(CH ₃ OH)	8,62 (d, H ₄) 9,34 (d, H ₆) 7,46-7,74 (H ₃ , H ₇ , H _{Ar}) 1,42 (t, CH ₃ -) 4,37 (q, -CH ₂ -)

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) Nach Vorträgen von R. Neidlein an den Departments of Organic Chemistry der Universitäten Tel-Aviv, Jerusalem, des Technion Haifa, des Weizmann-Instituts Rehovot/Israel, Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg und des VII-th Symposium on Organic Sulfur Chemistry in Hamburg, Juli 1976
- 2a) D.H. Reid, Quart. Rev. **19**, 274 (1965).
- b) R. Pettit, J.Am.Chem.Soc. **82**, 1960 (1962).
- 3) H.Prinzbach, V.Freudenberger u. U.Scheidegger, Helv.Chim.Acta **50**, 1087 (1967).
- 4) S.Hünig u. E.Wolff, Chimia **22**, 33 (1968); S.Hünig u. E.Wolff, Liebigs Ann. Chem. **732**, 7 (1970); S.Hünig u. E.Wolff, Liebigs Ann. Chem. **732**, 26 (1970).
- 5) R.Gompper, A.Studeneer u. W.Elser, Tetrahedron Lett. **1968**, 1019.
- 6) D.G.Hawthorne u. Q.N.Porter, Aust.J.Chem. **19**, 1909 (1966).
- 7) H. Seel, Dissertation, Universität Heidelberg.