

Struktur und Reaktivität von isoanellierten heterocyclischen Systemen mit  $4n\pi$ - und  $(4n+2)\pi$ -Elektronen, XVIII<sup>1)</sup>

## Benzo[*c*]thiophene mit symmetrischer Struktur: Modifizierte und optimierte Herstellung nach der *S*-Oxid-Route

Richard P. Kreher\* und Jürgen Kalischko<sup>2)</sup>

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund,  
Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50

Eingegangen am 21. August 1990

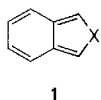
**Key Words:** Benzo[*c*]thiophenes, preparation by the *S*-oxide route

**Structure and Reactivity of Isoannulated Heterocyclic Systems with  $4n\pi$  and  $(4n+2)\pi$  Electrons, XVIII<sup>1)</sup>. – Benzo[*c*]thiophenes with Symmetric Structure: Modified and Optimized Preparation by the *S*-Oxide Route**

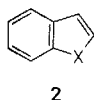
Benzo[*c*]thiophenes (**15**) with symmetric structure have been prepared efficiently from 1,3-dihydrobenzo[*c*]thiophene 2-oxides (**9**) by reaction with aluminium oxide, by *O*-acylation with trifluoroacetic anhydride, or *O*-alkylation with methyl trifluo-

romethanesulfonate. The aromatization of the *S*-oxides **9** is achieved by *O*-functionalization, subsequent elimination, and consecutive deprotonation.

Benzo[*c*]furan<sup>3,4)</sup> (**1a**), Benzo[*c*]thiophen<sup>5,6)</sup> (**1b**) und 2*H*-Isoindole<sup>7,8)</sup> **1c** sind  $\pi$ -isoelektronische Heterene. Das gemeinsame und prägende Strukturmerkmal ist das *o*-chinoide  $\pi$ -System mit dem konjugationsfähigen Heteroatom; die Isoanellierung bedingt große Reaktivitätsunterschiede gegenüber normal anelliertem Benzo[*b*]furan<sup>9)</sup> (**2a**), Benzo[*b*]thiophen<sup>10)</sup> (**2b**) und den 1*H*-Indolen<sup>11)</sup> **2c**. Stabilitäts- und Reaktivitätsunterschiede zwischen den isoanellierten  $10\pi$ -Heterocyclen **1a–c** werden vor allem durch die Donor-Wirkung des Heteroatoms X bestimmt; quantenchemische Rechenverfahren<sup>12)</sup> liefern eine theoretische Erklärung für dieses Phänomen. Experimentell von Bedeutung waren die Synthese und die spektroskopische Charakterisierung der Stammheterocyclen **1a–c**.



1



2

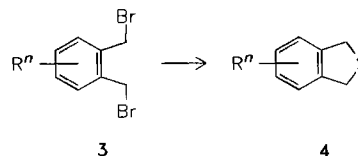
	a	b	c
X	O	S	N–R

Die Chemie des Benzo[*c*]furans (**1a**) und der 2*H*-Isoindole **1c** hat sich rasch entwickelt; ähnliche Fortschritte auf dem Gebiet des Benzo[*c*]thiophens (**1b**) wurden nicht im gleichen Ausmaß erzielt: synthetische Defizite dürften die Hauptursache sein. Konventionelle Syntheseverfahren<sup>5,6)</sup> waren für die Erschließung der *S*-Heterocyclen **1b** zwar bedeutsam; verglichen mit den ausführlich studierten 2*H*-Isoindolen **1c** dürften aber methodische Verbesserungen möglich sein. Erfahrungen und Erfolge auf diesem Gebiet<sup>8)</sup> sollten deshalb übertragen und alternative Herstellungsverfahren für die *S*-Heterocyclen **1b** entwickelt werden. Die gezielte Aromatisierung von 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophenen **4** über die fünfgliedrigen *S*-Oxide **9** dürfte synthetisch attraktiv sein.

### Herstellung der 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophene **4**

Ein einfaches und effizientes Herstellungsverfahren für die *S*-Heterocyclen **4** ist die Umsetzung von 1,2-Bis(halogenmethyl)benzolen **3** mit Natriumsulfid-nonahydrat<sup>13)</sup>, durch Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich Konkurrenzreaktionen weitgehend vermeiden.

1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen (**4a**) wird vorteilhaft durch zweiphasige Reaktionsführung (Toluol/Wasser) mit einem Phasentransfer-Katalysator<sup>14)</sup> [Triethyl(hexadecyl)ammonium-bromid] gewonnen<sup>15)</sup>. **4b** stellt man zweckmäßig durch einphasige Cyclisierung in Tetrahydrofuran/Ethanol (1:5) mit Natriumsulfid-nonahydrat her; in Ethanol überwiegt die Konkurrenzreaktion zum 1,2-Bis(ethoxymethyl)-3,4,5,6-tetramethylbenzol (**5b**). **4d** ist durch Cyclisierung mit Natriumsulfid-nonahydrat in Ethanol erhältlich; daneben wird der minimal lösliche 10gliedrige *S*-Heterocyclus **6d** isoliert.



3

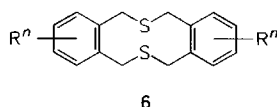
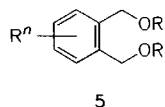
4

Substituentenmuster für **3–15**:

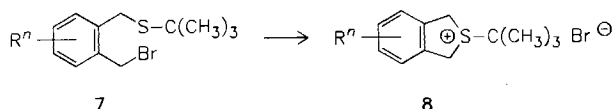
	a	b	c	d
R''	H <sub>4</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Cl <sub>4</sub>	Br <sub>4</sub>

Unter den üblichen Bedingungen ist **4c** präparativ nicht unmittelbar durch Cyclisierung zugänglich. Bei Umsetzungen von **3c** mit Natriumsulfid-nonahydrat entsteht – bei normaler und inverser

Reaktionsführung — bevorzugt der 10gliedrige S-Heterocyclus **6c**, der wegen der minimalen Löslichkeit einfach isolierbar ist; mit einem Phasentransfer-Katalysator<sup>14</sup> [Triethyl(hexadecyl)ammoniumbromid] wird eine Ausbeute von 90% erreicht. **4c** wird nur in maximal 30proz. Ausbeute erhalten<sup>2</sup>) und daneben 4,5,6,7-Tetrachlorbenzo[c]thiophen (**15c**) — auch bei Ausschluß von Sauerstoff — als Begleitprodukt (ca. 2%) gebildet. Die beiden Cyclisierungsprodukte lassen sich durch SC einfach trennen und spektroskopisch einwandfrei charakterisieren.



Zur gezielten Herstellung des substituierten 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophens **4c** wurde **3c** mit 2-Methyl-2-propanthiol in Methanol/Dichlormethan (2:1) umgesetzt; aufgrund sterischer Hinderung gelingt es, 1-(Brommethyl)-2-(*tert*-butylthiomethyl)-3,4,5,6-tetrachlorbenzol (**7c**) zu isolieren. Bei der thermischen Cyclisierung in Dimethylformamid bei Siedetemp. wird das heterocyclische Sulfonium-Salz **8c** durch Eliminierung von 2-Methylpropen unmittelbar in das substituierte 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen **4c** (Ausb. 80%) übergeführt. Mit dieser Schutzgruppentechnik ist es möglich, **4c** rationell herzustellen und die Bildung des 10gliedrigen S-Heterocyclus **6c** zu vermeiden.



Das Syntheseprinzip wurde wegen der generellen Bedeutung modifiziert. Bei Umsetzungen des substituierten 1,2-Bis(brommethyl)benzols **3c** unter ähnlichen Bedingungen mit Kaliumthiocyanat<sup>16</sup> oder Thioharnstoff<sup>17</sup>) wurde bisher durch intermolekulare Substitution zwar eine Funktionalisierung erreicht, die Cyclisierung durch intramolekulare Substitution aber noch nicht verwirklicht.

### Herstellung der 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen-2-oxide 9

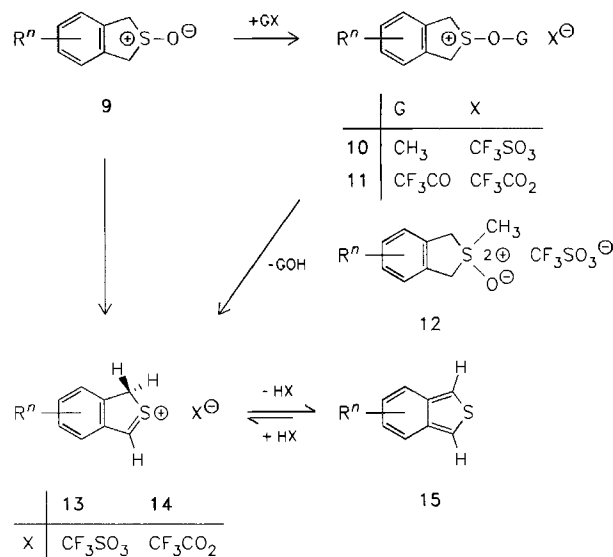
Die heterocyclischen S-Oxide **9a–d** werden separat hergestellt und nachfolgend aromatisiert, um oxidative Folgeaktionen zu vermeiden (vgl. *N*-Oxid-Route<sup>8a,8b</sup>).

Das heterocyclische Sulfid **4a** ist mit Natriummetaperiodat<sup>18,19</sup>) selektiv oxidierbar; **9a** wird analysenrein (Schmp. 75.5–76°C) erhalten; der Lit.-Schmp.<sup>19</sup>) von 90–91°C kann nicht bestätigt werden. Bei den reaktiven 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophenen **4a, b** und **4d** gelingt die S-Oxidation<sup>20</sup>) generell nach einem standardisierten Verfahren mit 60proz. Wasserstoffperoxid-Lösung/Eisessig in Chloroform.

Für das reaktionsträge 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen **4c** ist 3-Chlorperbenzoesäure in Dichlormethan ein selektives Oxidationsmittel; **9c** wird nach Reinigung — durch Umkristallisieren oder Chromatographieren — in 75proz. Ausbeute erhalten. **4b** liefert mit dem gleichen Oxidationsmittel neben dem Sulfoxid **9b** (54%) das entsprechende Sulfon (36%).

### Herstellung der Benzo[c]thiophene 15

Nach bisherigen Beobachtungen<sup>19,21,22</sup>) ist die Aromatisierung der 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen-2-oxide **9** der problematische Reaktionsschritt. Dieses Verfahren wurde von Cava et al.<sup>19</sup>) singulär zur Herstellung des Grundkörpers **15a** eingesetzt, die Anwendungsbreite aber bisher nicht überprüft. Die Erfahrungen und Erfolge mit der bewährten *N*-Oxid-Route zur Gewinnung von 2-Alkyl- und 2-Aryl-2H-isoindolen<sup>8a,8b</sup>) sollten in modifizierter Form genutzt werden.



Die Wasser-Abspaltung und Aromatisierung kann nach *Methode A* in fester Phase durch Erhitzen der heterocyclischen S-Oxide **9a–d** mit neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 1) in einer Sublimationsapparatur zwischen 110 und 190°C/20 Torr erreicht werden; dabei sublimieren die Benzo[c]thiophene **15a–d** in Form farbloser Nadeln. Bei dem labilen Grundkörper **15a** werden sehr gute Ausbeuten (85%) erzielt; die moderaten Ausbeuten für **15c, d** dürften auf die begrenzte Sublimierbarkeit (160–200°C/20 Torr) zurückzuführen sein.

Die Dehydratisierung der heterocyclischen S-Oxide **9a–d** gelingt vorteilhaft nach *Methode B* in flüssiger Phase; mit neutralem Aluminiumoxid werden in Benzol (Siedetemp.) oder Toluol (Siedetemp.) sehr gute Ausbeuten (71–91%) erzielt; mit diesem Verfahren ist eine regulierte Wärmeführung möglich. Falls Folgeaktionen (u. a. Diels-Alder-Reaktionen) geplant sind, kann auf die Isolierung der Benzo[c]thiophene **15a–d** verzichtet werden.

Um das Methodenspektrum zu erweitern, wurde die Acetylyse der heterocyclischen S-Oxide **9a–d** zu einem Standardverfahren ausgearbeitet (vgl. *N*-Oxid-Route<sup>8a,8b</sup>). Das Acylierungs-Potential muß der Reaktivität der Edukte **9** angepaßt werden; nach *Methode C* wird mit Trifluoracethanhydrid in Dichlormethan bei Raumtemp. in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt. Nach Hydrolyse und extraktiver Aufarbeitung werden die umkristallisierten oder sublimierten Benzo[c]thiophene **15a–d** analytisch und spektroskopisch charakterisiert sowie chemisch durch Diels-Alder-Re-

aktion mit CC-Dienophilen identifiziert. Die Acetolyse kann demnach mit Trifluoracetanhydrid unter moderaten Bedingungen verwirklicht werden und ist dem konventionellen Verfahren mit Acetanhydrid<sup>19)</sup> bei Siedetemp. vorzuziehen.

Trotz dieser synthetischen Fortschritte besteht ein Bedarf an Herstellungsverfahren<sup>23)</sup> für reaktive und säurelabile Benzo[*c*]thiophene<sup>5)</sup> **15**. 1,3-Dihydro-2-methoxybenzo[*c*]thiophenium-Salze **10** wurden hergestellt<sup>24–26)</sup>, um durch Abspaltung von Methanol und Deprotonierung die Aromatisierung zu erreichen.

Die reaktiven Sulfoxide **9a, b** und **d** liefern bei Umsetzungen mit Trifluormethansulfonsäure-methylester<sup>27)</sup> in Dichlormethan durch *O*-Alkylierung die Trifluormethansulfonate **10a, b** und **d**. Das stabilere *S*-Oxid **9c** bildet dagegen durch *S*-Methylierung ausschließlich 4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-dihydro-2-methyl-2-oxidobenzo[*c*]thiophenium-trifluormethansulfonat (**12c**). Die NMR-Spektren ermöglichen eine einwandfreie strukturelle Unterscheidung. Die kristallinen Trifluormethansulfonate **10a, b** und **d** (Ausb. 57–82%) sind thermisch labil und müssen unter Schutzgas gehandhabt werden; beim Trocknen i. Hochvak. tritt Zersetzung ein.

Nach Methode *D* gelingt die baseninduzierte Eliminierung von Methanol im Fall der Trifluormethansulfonate **10a, b** und **d** mit Triethylamin bereits bei Raumtemp. in Dichlormethan; die Bildung von Formaldehyd ist nicht konkurrenzfähig<sup>24,25)</sup>. Zur Reinigung wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert oder i. Vak. sublimiert (Ausb. 78–80%).

Alkoxy-dialkyl-sulfonium-Salze werden durch Basen (z. B. NaOH) am S-Atom zu Sulfoxiden hydrolysiert<sup>26,28)</sup>; im Normalfall tritt nucleophile Substitution am S-Atom unter Inversion ein. Bei Alkoxy-diaryl-sulfonium-Salzen ist der sterische Verlauf von der Base abhängig.

Die Benzo[*c*]thiophene **15a, b** haben einen Naphthalin-ähnlichen Geruch; der Stabilitätsunterschied ist sehr groß. Während **15a**<sup>21)</sup> nur begrenzt (unter Schutzgas bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) lagerfähig ist, kann **15b** länger (ca. 2 Wochen bei  $-18^{\circ}\text{C}$ ) aufbewahrt werden. **15c** und **15d** sind unter Schutzgas fast unbegrenzt (Kühlschrank,  $+4^{\circ}\text{C}$ ) haltbar.

### Vergleich der Methoden zur Aromatisierung

Die Dehydratisierung der anellierten fünfgliedrigen *S*-Oxide **9a–d** mit Aluminiumoxid ist aufgrund der einfachen Reaktionsführung und der reinen Reaktionsprodukte günstig; präparativ unbefriedigend ist die Mengenbeschränkung (ca. 0.5 g) und die Temperaturkontrolle.

Die Dehydratisierung der *S*-Oxide **9a–d** mit neutralem Aluminiumoxid in Benzol oder Toluol ist ein rationelles und universelles Syntheseprinzip zur Herstellung der Benzo[*c*]thiophene **15a–d**. Das Verfahren zeichnet sich durch sehr gute Ausbeuten und unkomplizierte Aufarbeitung aus. Die Acetolyse mit Trifluoracetanhydrid ist eine synthetische Alternative, um säurelabile Benzo[*c*]thiophene zu gewinnen.

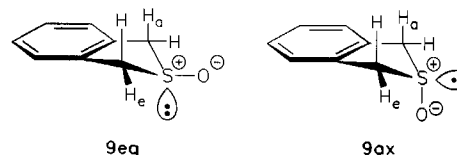
Die baseninduzierte Methanol-Eliminierung ausgehend von den 1,3-Dihydro-2-methoxybenzo[*c*]thiophenium-Salzen **10a, b** und **d** ist sehr vorteilhaft, da sich die flüchtigen Begleitprodukte ohne Aufwand abtrennen lassen; dieses innovative Syntheseverfahren dürfte vor allem zur Herstellung

von säurelabilen Benzo[*c*]thiophenen die Methode der Wahl sein, falls die erforderlichen Edukte zugänglich sind.

### Diskussion der spektroskopischen Befunde

Zur Kontrolle der synthetischen Umwandlungen sind vor allem die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren geeignet; die chemischen Verschiebungen für 1-H und 3-H sind konstitutionsspezifisch und haben daher diagnostischen Wert.

Für die heterocyclischen Sulfoxide **9a–d** ist das Kopplungsmuster der Methylen-Protonen (AB-Signal,  $^2J = 16.2\text{--}17.4\text{ Hz}$ ) charakteristisch. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale im Bereich von  $\delta = 4.24\text{--}4.72$  (2H) lassen sich aufgrund der Tieffeldlage den Protonen  $\text{H}_e$  auf der Seite der *S*-Oxid-Gruppe zuordnen; die Signale bei  $\delta = 4.10\text{--}4.43$  (2H) dürften aufgrund der Hochfeldlage den Protonen  $\text{H}_a$  in *anti*-Stellung zum Sauerstoff-Atom entsprechen. Diese Zuordnungen werden durch die räumliche Vorzugskonformation **9ax** verständlich. Bei quasiauxialer Orientierung des anionischen Sauerstoff-Atoms kann sich der van-der-Waals-Effekt unmittelbar auf die *syn*-ständigen Protonen  $\text{H}_e$  in 1,3-Stellung auswirken und die beobachtete Tieffeldverschiebung bedingen.



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der 1,3-Dihydro-2-methoxybenzo[*c*]thiophenium-Salze **10a, b** und **d** zeigen für 1-H und 3-H ein ähnliches Kopplungsmuster. *O*- und *S*-Alkylierungs-Produkte sind vor allem durch die chemischen Verschiebungen der Methoxy-Gruppe ( $\delta = 4.05\text{--}4.33$ ) und der *S*-Methyl-Gruppe ( $\delta = 3.04$ ) einwandfrei unterscheidbar; die Unterschiede der  $\delta$ -Werte in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind gleichfalls drastisch.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der *S*-Heterocyclen **4, 9, 10** und **15** ändern sich die chemischen Verschiebungen für C-1 und C-3 sprunghaft. Die Ursache für die Tieffeldverschiebung dürfte die zunehmende Entschirmung durch das Heteroatom bei den *S*-Oxiden **9** und den *S*-Methoxy-Verbindungen **10** sowie die Hybridisierung der C-Atome in den Benzo[*c*]thiophenen **15** sein.

Für die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Benzo[*c*]thiophene **15a–d** sind generell Singulets für 1-H und 3-H bei  $\delta = 7.51\text{--}7.97$  (2H) charakteristisch. Im Fall des Grundkörpers **15a** wird dieses Singulett ( $\delta = 7.64$ ) durch das AA'BB'-Signal ( $\delta_{\text{AA}'} = 7.04$ ;  $\delta_{\text{BB}'} = 7.60$ ) der Protonen am Sechsring überlagert. Der Ringstrom-Effekt des konjugierten  $\pi$ -Systems wirkt sich auf die Verschiebung der Protonen am Carbocyclus gegenseitig aus; die Signale für 4-H und 7-H erfahren eine Tieffeldverschiebung, während für 5-H und 6-H eine Hochfeldverschiebung resultiert. Ähnliche Einflüsse des Ringstrom-Effektes sind von anellierten benzoiden Aromaten<sup>29)</sup> – u. a. Naphthalin – bekannt. Verglichen mit den chemischen Verschiebungen von 2-Alkyl-2*H*-isoindolen<sup>8a)</sup> ( $\delta = 6.85\text{--}7.30$ ) und 2-Aryl-2*H*-isoindolen<sup>8b)</sup> ( $\delta = 7.39\text{--}7.43$ ) beobachtet man für Benzo[*c*]thiophen (**15a**) eine Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta \approx 0.6$  bzw. 0.2 ppm für 1-H und 3-H.

Für die UV-Spektren (Methanol) der Benzo[*c*]thiophene **15a–d** ist ein breites Absorptionsmaximum im kurzwelligen Bereich bei  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215–236 nm (3.9–4.7) und im langwelligen Bereich bei  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 348–368 nm (3.4–3.7) kennzeichnend. Die Halogen-Atome in 4-, 5-, 6-, 7-Stellung bewirken eine bathochrome Verschiebung ( $\Delta\lambda_{\text{max}} = 17\text{--}20\text{ nm}$ ) des langwelligen Hauptmaxi-

mums; die Methyl-Gruppen haben einen ähnlichen Effekt ( $\Delta\lambda_{\max} = 5$  nm) gegenüber der Stammverbindung **15a**.

### Mechanismus der Aromatisierung

Einzelheiten über den Mechanismus der Dehydratisierung mit neutralem Aluminiumoxid sind unbekannt. Nach Vorstellungen von Klemm et al.<sup>30)</sup> wird das *S*-Oxid **9** zunächst an Lewis-Säure-Zentren ( $\text{Al}^{3+}$ ) auf der Aluminiumoxid-Oberfläche adsorbiert; die aciden Wasserstoffatome 1-H und 3-H des Substratmoleküls dürften auf benachbarte Lewis-Base-Zentren ( $-\text{Al}-\text{O}^-$ ) übertragen werden. Für die Dehydratisierung ist offenbar die Existenz aktiver vicinaler Zentren ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) notwendig; bei der Verwendung von Zeolithen (Molsiebe) findet nach eigenen Befunden keine Reaktion statt. Wasserspuren sind anscheinend für den Verlauf der Oberflächenreaktion unerheblich.

Bei der Acetolyse der fünfgliedrigen Sulfoxide **9a–d** sollten ähnliche Zwischenstufen wie bei der Pummerer-Reaktion<sup>23)</sup> durchlaufen werden. Mit Trifluoracetanhydrid dürften durch *O*-Acetylierung intermediär 1,3-Dihydro-2-(trifluoracetoxy)benzo[*c*]thiophenium-trifluoracetate **11** gebildet werden; die baseninduzierte 1,2-Eliminierung von Trifluoressigsäure müßte sich als Folgereaktion anschließen. Unter basischen Bedingungen sind die 1*H*-Benzo[*c*]thiophenium-trifluoracetate **14** anscheinend nicht existenzfähig und liefern durch Deprotonierung der aciden Methylen-Gruppe das konjugierte *o*-chinoide 10- $\pi$ -System **15**.

Zum gleichen Ergebnis müßte die nucleophile Addition des Trifluoracetat-Ions an die polarisierte C–S-Doppelbindung der 1*H*-Benzo[*c*]thiophenium-trifluoracetate **14** und die nachfolgende 1,4-Eliminierung von Trifluoressigsäure führen. Die geringe nucleophile Reaktivität des Trifluoracetat-Ions einerseits und die konjugative Stabilisierung der cyclischen C–S-Doppelbindung der 1*H*-Benzo[*c*]thiophenium-Ionen andererseits dürften diesen Reaktionsweg erschweren<sup>31)</sup>; Konkurrenzreaktionen mit cyclischen *S*-Oxiden sind dagegen bekannt<sup>19)</sup>.

Die Aromatisierung von 5-, 6- und 7gliedrigen heterocyclischen *S*-Oxiden verdient besondere Beachtung und wird mit mechanistischer und synthetischer Zielsetzung untersucht.

Die Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

### Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden unter Stickstoff oder Argon und Ausschluß von Feuchtigkeit ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und mit Inertgas gesättigt. — Schmelzpunkte: Büchi SMP 510 (bis 210°C) und Kofler-Heiztischmikroskop Thermovar HLT B 11, Reichert. — IR (KBr-Preßling): PU 9706 (Philips). — UV-Vis: Cary 17 D. — <sup>1</sup>H-NMR (TMS interner Standard): Varian AM 60 (60 MHz) und Bruker AM 300 (300 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 300 (75.5 MHz). — MS: Atlas MAT CH7 und Finnigan MAT 8230. — Elementaranalysen: Universität Dortmund (GE). Die Analysen-Proben wurden 24 h bei Raumtemp./ $5 \cdot 10^{-3}$  Torr getrocknet. — Analytische DC: Fertigplatten (Kieselgel, F 254/Merck AG). — Präparative SC: Kieselgel 60 (Merck AG) und Aluminiumoxid (ICN).

### 1. Herstellung der 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophene **4**

#### a) 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen (**4a**)

1,2-Bis(brommethyl)benzol<sup>8a)</sup> (**3a**) wird durch Umsetzung von 106.2 g (1.00 mol) *o*-Xylol mit 370.0 g (2.08 mol) *N*-Bromsuccinimid in 500 ml absol. Tetrachlormethan unter Bestrahlung (Hanau TQ 150, 25 Watt) hergestellt (2 h/Siedetemp.); Ausb. 199.0 g (75%) mit Schmp. 91–94°C; Ausb. nach Umkristallisieren aus 1.2 l Ethanol 145.2 g (55%) mit Schmp. 94–95°C und  $R_f = 0.59$  (Kieselgel; Tetrachlormethan) (Lit.<sup>8a)</sup> Ausb. 60%, Schmp. 98–99°C). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.61$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.27 (s, 4H, Ar-H).

1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen (**4a**): 13.2 g (50 mmol) **3a** werden in 100 ml Toluol mit einer Lösung von 40 g (170 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat und 0.6 g Triethylhexadecylammonium-bromid in 100 ml Wasser 24 h bei Raumtemp. unter Lichtausschluß intensiv gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit zweimal 50 ml Toluol extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen trocknet man mit  $\text{CaCl}_2$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Das Rohprodukt — Ausb. 6.00 g (88%) — wird durch Kugelrohrdestillation (80°C/0.05 Torr) gereinigt; Ausb. 4.70 g (69%) **4a**; das farblose Öl kristallisiert bei –20°C, Schmp. 20°C;  $R_f = 0.60$  (Kieselgel; Tetrachlormethan) (Lit.<sup>15a)</sup> Ausb. 89%, Schmp. 20–22°C). — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2910$   $\text{cm}^{-1}$ , 1580, 1480, 1450, 1430, 1160. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.26$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 7.18–7.26 (m, 4H, Ar-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 37.86$  (t, C-1, -3); 124.44, 126.46 (d, C-4, -5, -6, -7); 140.12 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 137 (11), 136 (70) [ $\text{M}^+$ ], 135 (100) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 134 (24), 91 (13).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$  (136.2) Ber. C 70.54 H 5.92 Gef. C 70.38 H 6.08

#### b) 4,5,6,7-Tetramethyl-1,3-dihydrobenzo[*c*]thiophen (**4b**)

1,2-Bis(brommethyl)-3,4,5,6-tetramethylbenzol (**3b**): 134.2 g (1.00 mol) 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (Firma Janssen) und 30.00 g (0.33 mol) Paraformaldehyd werden in 100 ml Decalin, 500 ml konz. Bromwasserstoffsäure und 200 ml Wasser 24 h intensiv bei Siedetemp. gerührt; dabei werden nach 3 h und 6 h jeweils 60.00 g (0.67 mol) Paraformaldehyd zugefügt. Nach Abkühlen auf –10°C saugt man das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit zweimal 100 ml Wasser und zweimal 100 ml *n*-Hexan; Ausb. 179.3 g (56%) **3b** mit Schmp. 135–140°C. Die abgetrennte wäßrige Phase wird mit zweimal 50 ml *n*-Hexan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden auf ca. 200 ml eingengt sowie auf –20°C abgekühlt. Ausb. 15.00 g (5%) **3b** mit Schmp. 135–140°C. 194.3 g (61%) **3b**<sup>33)</sup> kristallisiert man sukzessiv aus ca. 1.6 l Ligroin und 1.3 l Essigester um; dabei muß die heiße Lösung von **3b** in Ligroin und Essigester filtriert werden, um das schwerer lösliche 9,10-Dihydro-1,2,3,4,5,6,7,8-octamethylantracen mit Schmp. 273–275°C (Lit.<sup>34)</sup> 284°C) abzutrennen. Die kristallinen Fraktionen werden 48 h i. Vak. über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet; Ausb. 99.30 g (31%) **3b**, farblose Nadeln mit Schmp. 160°C und  $R_f = 0.19$  (Kieselgel; *n*-Hexan),  $R_f = 0.68$  (Kieselgel; Tetrachlormethan). — <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.24$  (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{CH}_3$ ), 2.32 (s, 6H, 3- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 4.67 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  (320.1) Ber. C 45.03 H 5.04 Gef. C 45.09 H 5.00

1,2-Bis(ethoxymethyl)-3,4,5,6-tetramethylbenzol (**5b**): 2.16 g (9.0 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat werden in 80 ml absol. Ethanol unter Schutzgas innerhalb 4 h in eine siedende Lösung von 3.20 g (10.0 mmol) **3b** in 60 ml absol. Ethanol/absol. Dichlormethan (5:1) gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 60 ml Dichlormethan aufgenommen und die Suspension mit zweimal 50 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen extrahiert man mit 30 ml Dichlormethan, trocknet die vereinigten

organischen Phasen mit  $\text{CaCl}_2$  und destilliert das Lösungsmittel ab; Ausb. 2.46 g (>100%) **5b** mit Schmp. 30–33°C. Nach Kugelrohrdestillation erhält man 1.86 g (83%) farbloses **5b** mit Schmp. 32–33°C und  $R_f = 0.09, 0.33, 0.40, 0.69$  (Kieselgel; Chloroform). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (t, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 5- $\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 6H, 3- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 3.60 (q, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.55 (s; 4H, Ar- $\text{CH}_2$ );  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sind keine Verunreinigungen nachweisbar. — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 205 (9), 204 (51) [ $\text{M}^+ - 1 - \text{OC}_2\text{H}_5$ ], 189 (12), 176 (14), 175 (100), 161 (23), 160 (34).

$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (250.4) Ber. C 76.75 H 10.47 Gef. C 78.03 H 11.05

**1,3-Dihydro-4,5,6,7-tetramethylbenzo[c]thiophen (4b)**: 16.0 g (50 mmol) **3b** werden in 150 ml Tetrahydrofuran unter Schutzgas innerhalb 6 h bei Siedetemp. mit einer Lösung von 14.4 g (60 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 250 ml Tetrahydrofuran/Ethanol (1:5) versetzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 150 ml Dichlormethan aufgenommen und die Suspension mit dreimal 100 ml Wasser gewaschen; die vereinigten wäßrigen Phasen extrahiert man mit 50 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert; das gelbe Rohprodukt — 9.30 g (97%) mit Schmp. 120–125°C und  $R_f = 0.53$  (Kieselgel; Tetrachlormethan) — kristallisiert man aus 300 ml *n*-Hexan um; Ausb. 7.40 g (77%) **4b** mit Schmp. 147–149°C. 0.30 g reinigt man durch SC (Kieselgel; Tetrachlormethan; Säule  $20 \times 1.5$  cm) und dampft das Eluat (ca. 200 ml) mit  $R_f = 0.53$  (Kieselgel; Tetrachlormethan) ein; Ausb. 0.25 g (83%) farbloses **4b** mit Schmp. 150–151°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1440$   $\text{cm}^{-1}$ , 1390, 1370, 1280, 1200, 1110, 1060, 1040. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.21$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.26 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.04, 17.04$  (q, 4- $\text{CH}_3$  bis 7- $\text{CH}_3$ ); 38.42 (t, C-1, -3); 129.37, 133.71 (s, C-4, -5, -6, -7); 136.37 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 193 (9), 192 (53) [ $\text{M}^+$ ], 191 (30), 178 (14), 177 (100,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 176 (24), 162 (27), 161 (17).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}$  (192.3) Ber. C 74.94 H 8.39 Gef. C 75.06 H 8.72

c) **4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen (4c)**

**1,2-Bis(bromomethyl)-3,4,5,6-tetrachlorbenzol (3c)**: 61.0 g (250 mmol) 1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethylbenzol<sup>35)</sup> werden mit 99.4 g (559 mmol) *N*-Bromsuccinimid sowie 1.3 g Azodiisobutyronitril in 500 ml absol. Tetrachlormethan unter Rühren zum Sieden erhitzt und 3.5 h bestrahlt (Hanau TQ 150, 25 Watt). Nach Abkühlen saugt man das ungelöste Succinimid ab und konzentriert das Filtrat i. Vak. Man isoliert 96.0 g (97%) **3c** mit Schmp. 109–113°C, die aus 550 ml Aceton umkristallisiert werden; Ausb. 84.4 g (85%) **3c** mit Schmp. 114–116°C (Lit.<sup>35)</sup> Ausb. 79%, Schmp. 111–115°C) und  $R_f = 0.32$  (Kieselgel; *n*-Hexan). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.80$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

**1-(Bromomethyl)-2-(tert-butylthiomethyl)-3,4,5,6-tetrachlorbenzol (7c)**: 1.53 g (17 mmol) 2-Methyl-2-propanthiol (Firma Merck) löst man in einer Mischung aus 0.86 g (16 mmol) Natriummethanolat und 40 ml absol. Methanol und rührt die Lösung unter Schutzgas innerhalb 4 h in eine Lösung von 6.03 g (15 mmol) **3c** in 60 ml absol. Methanol/absol. Dichlormethan (2:1) bei Siedetemp. Die resultierende Suspension wird 1 h bei Siedetemp. gerührt und auf 0°C abgekühlt; der farblose Feststoff wird abgesaugt, mit 100 ml Wasser und 100 ml kaltem Methanol gewaschen und i. Vak. über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet; Ausb. 4.60 g (75%) **7c** mit Schmp. 77–78°C. 1.00 g kristallisiert man aus 20 ml Methanol um; Ausb. 0.75 g (75%) mit Schmp. 78–79°C und  $R_f = 0.19$  (Kieselgel; *n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960$   $\text{cm}^{-1}$ , 1465, 1450, 1380, 1360, 1235, 1215, 1175, 1155, 1130. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.46$  [s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 4.07 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 4.83 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). — MS (70 eV, 100°C):  $m/z$  (%) = 412 (12), 410 (13), 356 (14), 354 (16), 321

(15), 320 (19), 275 (32), 274 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{HBr}$ ], 273 (47), 272 (17), 271 (27), 242 (29), 241 (17), 240 (34), 239 (20), 238 (25), 237 (16), 236 (29), 207 (19), 205 (21), 204 (19), 202 (28), 61 (17), 59 (46), 58 (55), 57 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrCl}_4\text{S}$  (411.0) Ber. C 35.07 H 3.19  
Gef. C 34.93 H 3.54

**4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen (4c)**: 1.50 g (3.6 mmol) **7c** werden in 25 ml absol. Dimethylformamid unter Schutzgas 1 h zum Sieden erhitzt (DC-Kontrolle: Kieselgel; *n*-Hexan). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wird das braune Rohprodukt — Ausb. 1.03 g (>100%) — 24 h mit 10 ml Ethanol digeriert; Ausb. 0.80 g (80%) **4c** mit Schmp. 144–150°C und  $R_f = 0.28$  (Kieselgel; *n*-Hexan).

**Cyclisierung von 3c mit Natriumsulfid**: 6.0 g (15 mmol) **3c** werden in 60 ml Ethanol unter Schutzgas mit einer Lösung von 4.0 g (17 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 60 ml Ethanol innerhalb 30 min bei Siedetemp. versetzt. Die Suspension wird 5 h bei Siedetemp. gerührt und das Lösungsmittel abdestilliert; den Rückstand wäscht man mit 150 ml Wasser und saugt den farblosen Feststoff ab; Ausb. 4.1 g (100%) Rohprodukt mit Schmp. >293°C (Zers.) und  $R_f = 0.00, 0.28, 0.38$  (Kieselgel; *n*-Hexan). Der Feststoff wird im Soxhlet-Extraktor 2 h mit 50–100 ml Chloroform extrahiert und der Rückstand isoliert; Ausb. 3.6 g (89%) **1,2,3,4,8,9,10,11-Octachlor-5,7,12,14-tetrahydro-dibenzo[c,h][1,6]dithiacin (6c)**. Das Lösungsmittel des Extraktes wird abdestilliert und das Rohprodukt durch SC (Kieselgel; *n*-Hexan; Säule  $40 \times 2$  cm) gereinigt; die Eluate (ca. 100–300 ml) mit **4c** ( $R_f = 0.28$ ; Kieselgel; *n*-Hexan) werden eingedampft; Ausb. 0.3 g (7%).

**6c**: Schmp. >330°C (Zers.),  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; *n*-Hexan oder Chloroform). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1455$   $\text{cm}^{-1}$ , 1425, 1380, 1370, 1360, 1270, 1225, 1185, 1160, 1130, 900. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.08$  (s, 8H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). — MS (70 eV, 250°C):  $m/z$  (%) = 550 (14), 548 (22) [ $\text{M}^+$ ], 546 (19), 306 (16), 275 (51), 274 (16), 273 (100), 272 (15), 271 (76), 244 (27), 242 (58), 240 (55), 238 (29), 236 (37).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{S}_2$  (547.9) Ber. C 35.07 H 1.47 Gef. C 34.87 H 1.41

d) **4,5,6,7-Tetrabrom-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen (4d)**

**1,2,3,4-Tetrabrom-5,6-bis(bromomethyl)benzol (3d)**: 107.0 g (0.254 mol) 1,2,3,4-Tetrabrom-5,6-dimethylbenzol<sup>34)</sup> werden mit 95.0 g (0.53 mol) *N*-Bromsuccinimid und 1.0 g Dibenzoylperoxid in 700 ml absol. Tetrachlormethan unter Rühren zum Sieden erhitzt und 24 h mit einer Quecksilber-Dampflampe (Hanau TQ 150, 25 Watt) bestrahlt. Das ungelöste Succinimid wird heiß abgesaugt und das Filtrat i. Vak. konzentriert. Man isoliert 139.7 g (95%) **3d** mit Schmp. 158–160°C, die aus 1.5 l Aceton/Chloroform (2:1) umkristallisiert werden; Ausb. 111.0 g (76%) mit Schmp. 163–164°C (Lit.<sup>34)</sup> Ausb. 88%, Schmp. 160°C) und  $R_f = 0.30$  (Kieselgel; Cyclohexan). Nach Konzentrieren und Abkühlen des Filtrats auf +4°C lassen sich zusätzlich 11.0 g (8%) farbloses, gelbliches Produkt **3d** mit Schmp. 162–163°C isolieren. —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.85$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_6$  (579.5) Ber. C 16.58 H 0.70 Gef. C 16.52 H 0.66

**4,5,6,7-Tetrabrom-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen (4d)**: 2.30 g (4.0 mmol) **3d** werden in 80 ml Ethanol suspendiert und unter Schutzgas mit 2.90 g (12 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat versetzt. Die Suspension wird 24 h unter Rühren zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel abdestilliert; den Rückstand wäscht man mit ca. 200 ml Wasser und saugt den gelben Feststoff ab; Ausb. 1.75 g (97%) Rohprodukt mit Schmp. 300–310°C (Zers.) und  $R_f = 0.00, 0.17, 0.26, 0.52$  (Kieselgel; Cyclohexan). Der Feststoff wird im Soxhlet-Extraktor 2 h mit 80 ml Chloroform extrahiert und der Rückstand isoliert; Ausb. 0.50 g (28%) **1,2,3,4,8,9,10,11-Octabrom-5,7,12,14-te-**

trahydrodibenzo[*c,h*][1,6]dithiacin (**6d**) mit Schmp. 330–350°C und  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Cyclohexan oder Chloroform). Das Lösungsmittel des Extraktes wird abdestilliert; Ausb. 0.90 g (50%) **4d** mit Schmp. 190–200°C. 0.23 g (0.50 mmol) **4d** werden durch SC (Kieselgel; Cyclohexan; Säule 30 × 1 cm) gereinigt und die Eluate (ca. 200 ml) mit  $R_f = 0.52$  (Kieselgel; Cyclohexan) im Rotationsverdampfer konzentriert; Schmp. 205°C (Lit.<sup>13d</sup>) 214–216°C).

**6d**: Schmp. 330–350°C (Zers.),  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Cyclohexan oder Chloroform). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$  (br.), 1460, 1430, 1360, 1335, 1230, 1195, 1110, 1020, 995, 830, 730, 710. — MS (70 eV, 320°C):  $m/z$  (%) = 905 (2), 903 (3), 901 (3), 483 (12), 456 (10), 455 (21), 454 (35), 453 (71), 452 (57), 451 (100), 450 (42), 449 (67), 448 (14), 447 (16), 422 (23), 420 (36), 418 (24), 374 (14), 373 (28), 372 (32), 371 (29), 370 (30), 369 (13).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_8\text{S}_2$  (903.6) Ber. C 21.27 H 0.89 Gef. C 21.53 H 0.88

**4d**: Schmp. 205°C,  $R_f = 0.52$  (Kieselgel; Cyclohexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 1420, 1410, 1370, 1340, 1260, 1190, 1160, 1145, 1130, 880, 705. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.39$  (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.75$  (t, C-1, -3); 122.34, 127.19, 142.61 (s, C-3a, -4, -5, -6, -7, -7a). — MS (70 eV, 220°C):  $m/z$  (%) = 456 (21), 455 (18), 454 (58), 453 (53), 452 (100), 451 (91), 450 (90), 449 (69), 448 (23), 447 (15), 375 (22), 374 (24), 373 (49), 372 (45), 371 (65), 370 (43), 369 (27), 368 (10), 294 (16), 293 (16), 292 (56), 291 (21), 290 (32), 214 (15), 213 (17), 212 (27), 211 (20), 210 (23).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_4\text{S}$  (451.8) Ber. C 21.27 H 0.89 Gef. C 21.51 H 0.84

## 2. Herstellung der 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxide 9

a) 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxid (**9a**). — Methode A (mit Natriummetaperiodat): 0.95 g (7.0 mmol) **4a** werden in eine Lösung von 1.52 g (7.1 mmol) Natriummetaperiodat in 40 ml Methanol/Wasser (1:1) gerührt. Nach 12 h bei Raumtemp. wird das ausgefallene Natriumiodat abgesaugt und das Filtrat im Rotationsverdampfer konzentriert. Das Rohprodukt — Ausb. 0.95 g (89%) **4a** mit Schmp. 70–73°C — wird aus 10 ml Tetrachlormethan umkristallisiert; Ausb. 0.80 g (75%) mit Schmp. 72–73°C und  $R_f = 0.21$  (Kieselgel; Essigester) (Lit.<sup>19</sup>) Ausb. 80%, Schmp. 90–91°C). 0.15 g reinigt man durch SC (Kieselgel; Essigester; Säule 20 × 1 cm) und konzentriert die vereinigten Eluate (ca. 100 ml) mit  $R_f = 0.21$  im Rotationsverdampfer; Ausb. 0.11 g (73%) farbloses **9a** mit Schmp. 75.5–76°C.

Methode B (mit Wasserstoffperoxid/Eisessig): 2.60 g (19 mmol) **4a** versetzt man in 20 ml Eisessig/Chloroform (1:3) unter Rühren bei 0°C innerhalb 30 min mit 1.14 g (20 mmol) 60proz. Wasserstoffperoxid in 10 ml Eisessig. Nach Rühren (4 h bei 0°C) wird unter Kühlung eine Lösung von 50 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 80 ml Wasser bei 0°C innerhalb 30 min zudosiert. Die wäßrige Phase wird mit dreimal 50 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Das gelbbraune Rohprodukt — Ausb. 2.55 g (88%) **9a** mit Schmp. 70–72°C — wird aus 20 ml Tetrachlormethan umkristallisiert; Ausb. 2.35 g (81%) **9a** mit Schmp. 72–73°C (Lit.<sup>19</sup>) 90–91°C) und  $R_f = 0.21$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1470\text{ cm}^{-1}$ , 1450, 1390, 1180, 1120, 1110, 1040, 1030, 750. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.10$ ,  $^2J_{AB} = 16.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.24$ , 2H,  $\text{H}_B$ ),  $\delta = 7.28\text{--}7.36$  (m, 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.52$ ,  $^2J_{AB} = 17.3$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.54$ , 2H,  $\text{H}_B$ ),  $\delta = 7.38\text{--}7.45$  (m, 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.53$ ,  $^2J_{AB} = 17.1$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.55$ , 2H,  $\text{H}_B$ ),  $\delta = 7.39\text{--}7.46$  (m, 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H); (300 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.20$ ,  $^2J_{AB} = 16.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.24$ , 2H,  $\text{H}_B$ ),  $\delta = 7.24\text{--}7.34$  (m,

4H, 4-, 5-, 6-, 7-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 59.11$  (t, C-1, -3); 126.28, 128.05 (d, C-4, -5, -6, -7); 134.89 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 153 (5), 152 (52) [ $\text{M}^+$ ], 135 (9) [ $\text{M}^+ - \text{O} - 1$ ], 134 (7), 105 (9), 104 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 103 (25), 78 (36), 77 (15).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{OS}$  (152.2) Ber. C 63.13 H 5.30 Gef. C 62.85 H 5.51

b) 1,3-Dihydro-4,5,6,7-tetramethylbenzo[*c*]thiophen-2-oxid (**9b**). — Methode C (mit 3-Chlorperbenzoesäure): 0.96 g (5.0 mmol) **4b** werden in 60 ml Dichlormethan bei 0°C in ca. 45 min mit einer Lösung von 1.19 g (5.9 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure (Firma Janssen) in 60 ml Dichlormethan versetzt. Nach 22stdg. Rühren bei 0°C (DC-Kontrolle) wird die Lösung mit zweimal 50 ml konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und zweimal 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknet man mit  $\text{MgSO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Das gelbliche Rohprodukt — Ausb. 0.96 g (92%) **9b** mit Schmp. 155–162°C und  $R_f = 0.29$ , 0.86 (Kieselgel; Essigester) — wird durch SC (Kieselgel; Essigester; Säule 40 × 2 cm) gereinigt; die Eluate (ca. 200 ml) mit  $R_f = 0.29$  werden vereinigt und im Rotationsverdampfer konzentriert; Ausb. 0.56 g (54%) farbloses **9b** mit Schmp. 169–170°C und  $R_f = 0.29$  (Kieselgel; Essigester).

Methode B (mit Wasserstoffperoxid/Eisessig): 3.31 g (17 mmol) **4b** versetzt man in 80 ml Eisessig/Chloroform (4:1) unter Rühren bei 5–10°C innerhalb 30 min mit 1.08 g (19 mmol) 60proz. Wasserstoffperoxid in 10 ml Eisessig. Nach 18 h bei 5°C werden 0.52 g (9 mmol) 60proz. Wasserstoffperoxid in 10 ml Eisessig zugefügt. Die Suspension wird 6 h bei 5°C gerührt und bei 0°C innerhalb 1 h mit einer Lösung von 70 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 100 ml Wasser versetzt. Die wäßrige Phase extrahiert man mit viermal 100 ml Dichlormethan, trocknet die kombinierten organischen Phasen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und destilliert das Lösungsmittel ab; Ausb. 3.10 g (87%) **9b**. Das gelbe Rohprodukt mit Schmp. 145–155°C wird aus 100 ml Essigester umkristallisiert; Ausb. 2.10 g (59%) mit Schmp. 165–168°C und  $R_f = 0.29$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2900\text{ cm}^{-1}$ , 1450, 1380, 1260, 1130, 1025. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.22$  (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 4.15$ ,  $^2J_{AB} = 16.2$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.26$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 195 K):  $\delta = 2.22$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.17 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta = 2.22$  (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 4.45$ ,  $^2J_{AB} = 17.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.52$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ):  $\delta = 2.22$  (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 4.44$ ,  $^2J_{AB} = 17.0$  Hz, 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.51$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (300 MHz,  $[\text{D}_5]\text{-Pyridin}$ ):  $\delta = 2.04$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 4.22 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.18$ , 17.34 (q, 4- $\text{CH}_3$  bis 7- $\text{CH}_3$ ); 59.22 (t, C-1, -3); 130.97, 135.36 (s, C-3a bis C-7a). — MS (70 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 208 (37) [ $\text{M}^+$ ], 191 (8), 161 (15), 160 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 145 (34), 129 (7), 128 (7).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{OS}$  (208.3) Ber. C 69.19 H 7.74 Gef. C 69.45 H 7.22

c) 4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxid (**9c**). — Methode C (mit 3-Chlorperbenzoesäure): 0.68 g (2.5 mmol) **4c** werden in 30 ml Dichlormethan bei 0°C in ca. 45 min mit einer Lösung von 0.51 g (2.5 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure (Firma Janssen) in 30 ml Dichlormethan versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei 0°C (DC-Kontrolle: Kieselgel; *n*-Hexan) wird die Lösung mit dreimal 50 ml konz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 50 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase trocknet man mit  $\text{MgSO}_4$  und destilliert das Lösungsmittel ab. Das farblose Rohprodukt — Ausb. 0.69 g (95%) **9c** mit Schmp. 155–160°C (Zers.) und  $R_f = 0.39$  — wird durch SC (Kieselgel; Essigester; Säule 30 × 2 cm) gereinigt. Die Eluate (ca. 150 ml mit  $R_f = 0.39$ ) werden vereinigt und im Rotationsverdampfer konzentriert; Ausb. 0.54 g (75%) farbloses **9c** mit Schmp. 171 bis

171.5°C und  $R_f = 0.39$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2920\text{ cm}^{-1}$ , 1385, 1370, 1195, 1185, 1160, 1135, 1120, 1050, 1040. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.34$ ,  $^2J_{AB} = 17.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.39$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.55$ ,  $^2J_{AB} = 18.2\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.56$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (300 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.57$ ,  $^2J_{AB} = 17.8\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.58$ , 2H,  $\text{H}_B$ ); (300 MHz,  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.44$ ,  $^2J_{AB} = 17.0\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.52$ , 2H,  $\text{H}_B$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 60.69$  (t, C-1, -3); 130.55, 132.97 (s, C-4, -5, -6, -7); 135.33 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 160°C):  $m/z$  (%) = 292 (18), 290 (37) [ $\text{M}^+$ ], 288 (28), 244 (48), 242 (100) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 240 (80), 207 (24), 205 (25), 172 (15), 170 (24).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_4\text{OS}$  (290.0) Ber. C 33.13 H 1.39 Gef. C 32.98 H 1.22

d) 4,5,6,7-Tetrabrom-1,3-dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxid (**9d**). — Methode B (mit Wasserstoffperoxid/Eisessig): 9.50 g (22.0 mmol) **4d** versetzt man in 50 ml Eisessig/Chloroform (1:3) unter Rühren bei 0°C innerhalb 30 min mit 1.87 g (33.0 mmol) 60proz. Wasserstoffperoxid-Lösung in 10 ml Eisessig. Nach 36stdg. Rühren bei 0–5°C (DC-Kontrolle: Kieselgel; Essigester) wird unter Kühlung eine Lösung von 50 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 80 ml Wasser bei 0°C innerhalb 30 min eingerührt. Die wäßrige Phase wird mit dreimal 100 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert; Ausb. 8.00 g (77%) **9d**, Schmp. 162°C (Zers.). Das Rohprodukt wird aus 150 ml Chloroform umkristallisiert; Ausb. 4.95 g (48%) **9d** mit Schmp. 200–201°C und  $R_f = 0.38$  (Kieselgel; Essigester). 0.50 g werden chromatographiert (Kieselgel; Essigester; Säule 25  $\times$  1.5 cm) und die Eluate (ca. 400 ml) mit  $R_f = 0.38$  konzentriert; Schmp. 213–214°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980\text{ cm}^{-1}$ , 2940, 1400, 1390, 1370, 1340, 1250, 1180, 1170, 1145, 1135, 1100, 1030, 880, 800, 745, 730. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ): AB-Signal ( $\delta_A = 4.72$ ,  $^2J_{AB} = 17.4\text{ Hz}$ , 2H,  $\text{H}_A$ ;  $\delta_B = 4.43$ , 2H,  $\text{H}_B$ ). — MS (70 eV, 200°C):  $m/z$  (%) = 471 (12), 470 (46), 468 (67) [ $\text{M}^+$ ], 465 (44), 463 (11), 453 (20), 452 (21), 451 (69), 450 (31), 449 (100), 448 (21), 447 (66), 446 (16), 424 (14), 421 (56), 420 (87) [ $\text{M}^+ - \text{SO}$ ], 418 (59), 416 (15).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Br}_4\text{OS}$  (467.8) Ber. C 20.54 H 0.86 Gef. C 20.61 H 0.81

### 3. Herstellung der Benzo[*c*]thiophene 15

a) Dehydratisierung der 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxide **9** mit Aluminiumoxid (Methode A: Sublimationsverfahren). — Allgemeine Arbeitsvorschrift: 0.50–2.00 mmol Sulfoxid **9** und 0.40–2.00 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden intensiv gemischt und in einer Sublimationsapparatur 2–3 h (25 Torr/120–190°C) erhitzt; dabei scheiden sich farblose Kristalle am Kühlfinger ab.

Benzo[*c*]thiophen (**15a**): 0.15 g (1.0 mmol) **9a** und 0.50 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in der Sublimationsapparatur 2 h (25 Torr/120–140°C) erhitzt; Ausb. 0.11 g (85%) **15a** mit Schmp. 54–57°C (Lit.<sup>19)</sup> Ausb. 94%, Schmp. 53–55°C; nach Sublimation bei 40–45°C/6 Torr Schmp. 58–60°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$ , 1690, 1370, 1350, 1225, 1165, 860, 770. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 215 nm (3.94), 267 (2.91), 274 (3.10, sh), 278 (3.32), 283 (3.36), 285 (3.37), 289 (3.59), 294 (3.46), 297 (3.44), 302 (3.67), 314 (3.46, sh), 317 (3.51), 322 (3.54, sh), 328 (3.60), 332 (3.59), 337 (3.50, sh), 343 (3.48), 348 (3.37, sh). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): AA'BB'-Signal ( $\delta_A = 7.04$ , 2H, 5-, 6-H;  $\delta_B = 7.60$ , 2H, 4-, 7-H),  $\delta = 7.64$  (s, 2H, 1-, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 116.44$  (d, C-1, -3); 121.83, 123.38 (d, C-4, -5, -6, -7); 138.07 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 136 (5), 135 (10), 134 (100) [ $\text{M}^+$ ], 108 (7), 90 (14), 89 (16) [ $\text{M}^+ - \text{S} - \text{CH}$ ].

$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$  (134.2) Ber. C 71.60 H 4.51 Gef. C 71.47 H 4.24

4,5,6,7-Tetramethylbenzo[*c*]thiophen (**15b**): 0.15 g (0.78 mmol) **9b** und 0.45 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in der Sublimationsapparatur 2 h (25 Torr/130–160°C) erhitzt; Ausb. 0.12 g (81%) **15b** mit Schmp. 108–110°C und  $R_f = 0.67$  (Kieselgel; Tetrachlormethan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$ , 2910, 1440, 1380, 1320, 1215, 870, 750. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 225 nm (4.53), 275 (2.90, sh), 288 (3.28), 299 (3.52), 312 (3.61), 329 (3.59, sh), 340 (3.67), 353 (3.55, sh). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.27$  (s, 6H, 5-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 2.48 (s, 6H, 4-CH<sub>3</sub>, 7-CH<sub>3</sub>), 7.51 (s, 2H, 1-, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.07$ , 16.40 (q, 4-CH<sub>3</sub> bis 7-CH<sub>3</sub>); 114.12 (d, C-1, -3); 123.71, 130.22, 138.78 (s, C-3a, -4, -5, -6, -7, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 191 (14), 190 (100) [ $\text{M}^+$ ], 189 (14), 176 (12), 175 (96) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 173 (6), 160 (6), 147 (7), 142 (6), 141 (6), 129 (7), 128 (6), 115 (8).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}$  (190.3) Ber. C 75.74 H 7.41 Gef. C 75.83 H 7.25

4,5,6,7-Tetrachlorbenzo[*c*]thiophen (**15c**): 0.50 g (1.7 mmol) **9c** und 2.00 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in der Sublimationsapparatur 3 h (25 Torr/160–190°C) erhitzt; Ausb. 0.30 g (64%) **15c** mit Schmp. 167–169°C und  $R_f = 0.38$  (Kieselgel; *n*-Hexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3120\text{ cm}^{-1}$ , 1475, 1260, 1250, 1175. — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 230 nm (4.41), 293 (3.19), 305 (3.39), 320 (3.45), 336 (3.40, sh), 350 (3.51), 365 (3.40). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.93$  (s, 2H, 1-, 3-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 119.83$  (d, C-1, -3); 124.53, 127.18 (s, C-4, -5, -6, -7); 134.66 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 20°C):  $m/z$  (%) = 276 (12), 274 (50), 273 (10), 272 (100) [ $\text{M}^+$ ], 270 (76), 237 (19) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ], 235 (19), 202 (14), 200 (20), 136 (11), 135 (9), 101 (9), 100 (13).

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Cl}_4\text{S}$  (272.0) Ber. C 35.33 H 0.74 Gef. C 35.22 H 0.88

4,5,6,7-Tetrabrombenzo[*c*]thiophen (**15d**): 0.23 g (0.5 mmol) **9d** und 1.30 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in der Sublimationsapparatur 6 h (20 Torr/180–200°C) erhitzt; Ausb. 0.05 g (22%) **15d** mit Schmp. 205–207°C und  $R_f = 0.56$  (Kieselgel; Cyclohexan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100\text{ cm}^{-1}$ , 1460, 1240, 1225, 1165, 1140, 950, 920, 900, 880, 765. — UV ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 nm (4.70), 298 (3.76), 308 (3.79), 322 (3.73), 341 (3.69, sh), 354 (3.81), 368 (3.71). —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.98$  (s, 2H, 1-, 3-H). — MS (70 eV, 80°C):  $m/z$  (%) = 454 (18), 452 (67), 450 (100) [ $\text{M}^+$ ], 448 (67), 446 (17), 371 (14), 369 (14), 290 (15), 130 (13).

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_4\text{S}$  (449.7) Ber. C 21.36 H 0.45 Gef. C 21.18 H 0.39

b) Dehydratisierung der 1,3-Dihydrobenzo[*c*]thiophen-2-oxide **9** mit Aluminiumoxid in Benzol oder Toluol (Methode B: Solvensverfahren). — Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2–4 mmol Sulfoxid **9** und 1–4 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in 50–100 ml absol. Benzol suspendiert und 1–3 h bei 60–80°C gerührt (DC-Kontrolle). Das Aluminiumoxid wird abgesaugt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand durch spektroskopischen Vergleich identifiziert.

**15a**: 0.41 g (2.7 mmol) **9a** und 1.60 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in 50 ml absol. Benzol 2 h bei 50–60°C gerührt; Ausb. 0.29 g (80%) farblores **15a** mit Schmp. 52–55°C (Lit.<sup>19)</sup> 53–55°C).

**15b**: 0.42 g (2.0 mmol) **9b** und 1.50 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in 50 ml absol. Benzol 2 h bei Siedetemp. gerührt; Ausb. 0.27 g (71%) **15b**, farblose Nadeln mit Schmp. 105–109°C und  $R_f = 0.67$  (Kieselgel; Tetrachlormethan).

**15c**: 1.16 g (4.00 mmol) **9c** und 4.00 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in 80 ml absol. Benzol 1 h

bei Siedetemp. gerührt; Ausb. 0.99 g (91%) **15c**, farblose bis gelbliche Nadeln mit Schmp. 166–169°C und  $R_f = 0.38$  (Kieselgel; *n*-Hexan).

**15d**: 0.47 g (1.0 mmol) **9d** und 2.0 g neutrales Aluminiumoxid (Firma ICN, Aktivitätsstufe 1) werden in 80 ml absol. Toluol 1.5 h bei Siedetemp. gerührt; Ausb. 0.40 g (89%) **15d**, farblose bis gelbliche Nadeln mit Schmp. 200–203°C und  $R_f = 0.56$  (Kieselgel; Cyclohexan).

c) *Dehydratisierung der 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen-2-oxide 9 mit Trifluoracetanhydrid* (Methode C: Acetolyse-Verfahren). — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: 1.0–4.0 mmol Sulfoxid **9** werden in 15–50 ml absol. Dichlormethan mit 0.40–1.60 g (4.0–16 mmol) absol. Triethylamin versetzt; bei Raumtemp. rührt man eine Lösung von 0.32–1.27 g (1.5–6.0 mmol) Trifluoracetanhydrid in 5–20 ml absol. Dichlormethan innerhalb 15 min ein. Nach 30–90 min. Rühren bei Raumtemp. (DC-Kontrolle) wird mit 30–100 ml entgaster 1 N NaOH hydrolysiert und die wäßrige Phase mit zweimal 30–70 ml Dichlormethan extrahiert. Die kombinierten organischen Phasen trocknet man mit  $\text{CaCl}_2$  und destilliert das Lösungsmittel ab, das Rohprodukt wird aus absol. *n*-Hexan umkristallisiert oder i. Vak. sublimiert.

**15a**: 0.30 g (2.0 mmol) **9a** werden unter Argon in 20 ml absol. Dichlormethan mit 0.60 g (6.0 mmol) Triethylamin versetzt; bei Raumtemp. rührt man 0.53 g (2.5 mmol) Trifluoracetanhydrid in 10 ml absol. Dichlormethan innerhalb 15 min ein. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. (DC-Kontrolle: Kieselgel; Essigester) wird mit 30 ml entgaster 1 N NaOH hydrolysiert und die wäßrige Phase mit zweimal 30 ml Dichlormethan extrahiert; Ausb. 0.30 g (>100%) **15a** mit Schmp. 50–58°C. Nach Sublimation (2 h/50–70°C/25 Torr) erhält man 0.20 g (74%) **15a** mit Schmp. 58–60°C (Lit.<sup>19)</sup> 53–55°C).

**15b**: 0.35 g (1.7 mmol) **9b** werden in 15 ml absol. Dichlormethan mit 0.70 g (6.9 mmol) Triethylamin versetzt; bei Raumtemp. rührt man 0.50 g (2.4 mmol) Trifluoracetanhydrid in 10 ml absol. Dichlormethan innerhalb 15 min ein. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. (DC-Kontrolle: Kieselgel; Essigester) wird mit 30 ml entgaster 1 N NaOH hydrolysiert und die wäßrige Phase mit zweimal 30 ml Dichlormethan extrahiert; Ausb. 0.50 g (>100%) **15b** mit Schmp. 80–90°C. Nach Umkristallisieren aus 25 ml *n*-Hexan erhält man 0.25 g (78%) **15b** mit Schmp. 103–107°C und  $R_f = 0.00, 0.17, 0.24, 0.58, 0.65$  (Kieselgel; Tetrachlormethan). — Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (60 MHz) sind nur die charakteristischsten Signale von **15b** erkennbar; der Anteil an Begleitprodukten liegt offenbar unter 5%.

**15c**: 0.29 g (1.0 mmol) **9c** werden in 15 ml absol. Dichlormethan mit 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin versetzt; bei Raumtemp. rührt man 0.32 g (1.5 mmol) Trifluoracetanhydrid in 5 ml absol. Dichlormethan innerhalb 15 min ein. Nach 60 min. Rühren bei Raumtemp. (DC-Kontrolle: Kieselgel; Essigester) wird mit 30 ml entgaster 1 N NaOH hydrolysiert und die wäßrige Phase mit zweimal 30 ml Dichlormethan extrahiert; Ausb. 0.41 g (>100%) **15c** mit Schmp. 220–240°C und  $R_f = 0.00, 0.17, 0.25, 0.38$  (Kieselgel; *n*-Hexan). Umkristallisieren aus 40 ml *n*-Hexan liefert 0.22 g (81%) **15c** mit Schmp. 166–169°C und  $R_f = 0.38$  (Kieselgel; *n*-Hexan).

**15d**: 0.47 g (1.0 mmol) **9d** werden in 40 ml absol. Dichlormethan mit 0.40 g (4.0 mmol) Triethylamin versetzt; bei Raumtemp. rührt man 0.32 g (1.5 mmol) Trifluoracetanhydrid in 5 ml absol. Dichlormethan innerhalb 15 min ein. Nach 90 min. Rühren bei Raumtemp. (DC-Kontrolle: Kieselgel; Essigester) wird mit 30 ml entgaster 1 N NaOH hydrolysiert und die wäßrige Phase mit zweimal 60 ml Dichlormethan extrahiert; Ausb. 0.60 g (>100%) **15d** mit Schmp. 210–230°C und  $R_f = 0.00, 0.56$  (Kieselgel; Cyclohexan). Nach

Umkristallisieren aus 50 ml Cyclohexan erhält man 0.30 g (67%) **15d** mit Schmp. 206–208°C und  $R_f = 0.56$  (Kieselgel; Cyclohexan).

d) *Umsetzungen der 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen-2-oxide 9 mit Trifluormethansulfonsäure-methylester*

*1,3-Dihydro-2-methoxybenzo[c]thiophenium-trifluormethansulfonat (10a)*: 0.30 g (2.0 mmol) **9a** rührt man in 10 ml absol. Dichlormethan mit 0.34 g (2.1 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 7 h unter Argon bei Raumtemp. und saugt den ausgefallenen Feststoff ab; Ausb. 0.46 g (73%) **10a** mit Schmp. 105–110°C (Zers.). Man löst in 5 ml absol. Aceton und fällt mit 40 ml absol. Ether; Ausb. 0.25 g (40%) **10a**, farblose Nadeln mit Schmp. 112–112.5°C (Zers. ab 106°C) und  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ , 1455, 1385, 1290–1240, 1220, 1180, 1100, 1025. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 4.11$  (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 5.10$ ,  $^2J_{AB} = 18.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_A$ ;  $\delta_B = 5.21$ , 2H,  $H_B$ ), 7.48–7.58 (m, 4H, 4-, 5-, 6-, 7-H). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 57.71$  (t, C-1, -3); 63.81 (q,  $\text{OCH}_3$ ); 126.60, 130.21 (d, C-4, -5, -6, -7); 134.37 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 160°C):  $m/z$  (%) = 152 (59) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ], 135 (10), 134 (12), 104 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{SO}$ ], 103 (21).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (316.3) Ber. C 37.97 H 3.51

Gef. C 37.75 H 3.38

*1,3-Dihydro-2-methoxy-4,5,6,7-tetramethylbenzo[c]thiophenium-trifluormethansulfonat (10b)*: 0.31 g (1.5 mmol) **9b** rührt man in 15 ml absol. Dichlormethan mit 0.28 g (1.7 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 3 h unter Argon bei Raumtemp. Es werden 50 ml Ether zugefügt, und der Niederschlag wird abgesaugt; Ausb. 0.45 g (82%) **10b** mit Schmp. 161–163°C (Zers.). Man löst in 10 ml absol. Aceton und fällt mit 50 ml absol. Ether; Ausb. 0.31 g (56%) **10b**, farblose Kristalle mit Schmp. 165–166°C (Zers.) und  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1460 \text{ cm}^{-1}$ , 1450, 1385, 1370, 1270, 1260, 1220, 1150, 1140, 1105, 1025. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 2.24$  (s, 6H, 5- $\text{CH}_3$ , 6- $\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 6H, 4- $\text{CH}_3$ , 7- $\text{CH}_3$ ), 4.05 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 5.01$ ,  $^2J_{AB} = 18.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_A$ ;  $\delta_B = 5.10$ , 2H,  $H_B$ ). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 16.23, 17.43$  (q, 4- $\text{CH}_3$  bis 7- $\text{CH}_3$ ); 57.96 (t, C-1, -3); 63.54 (q,  $\text{OCH}_3$ ); 130.29, 131.60 (s, C-4, -5, -6, -7); 137.71 (s, C-3a, -7a). — MS (70 eV, 200°C):  $m/z$  (%) = 208 (33) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ], 191 (11), 190 (21), 175 (18), 161 (16), 160 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{SO}$ ], 145 (32).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (372.4) Ber. C 45.15 H 5.14

Gef. C 44.95 H 4.97

*4,5,6,7-Tetrachlor-1,3-dihydro-2-methyl-2-oxidobenzo[c]thiophenium-trifluormethansulfonat (12c)*: 0.29 g (1.0 mmol) **9c** rührt man in 15 ml absol. Dichlormethan mit 0.20 g (1.2 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 3 d unter Argon bei Raumtemp. Es werden 20 ml Ether zugefügt, und der Niederschlag wird abgesaugt; Ausb. 0.35 g (78%) farblores **12c** mit Schmp. 200–210°C (Zers.). Man löst in 5 ml absol. Aceton und fällt mit 50 ml absol. Ether; Ausb. 0.20 g (44%), farblose Kristalle mit Schmp. 224–227°C (Zers. ab ca. 195°C) und  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1405 \text{ cm}^{-1}$ , 1395, 1375, 1265, 1250, 1225, 1170, 1160, 1030. — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 3.04$  (s, 3H,  $\text{SCH}_3$ ), AB-Signal ( $\delta_A = 4.90$ ,  $^2J_{AB} = 16.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $H_A$ ;  $\delta_B = 5.13$ , 2H,  $H_B$ ). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta = 26.49$  (q,  $\text{SCH}_3$ ); 51.03 (t, C-1, -3); 130.81, 134.65, 135.32 (s, C-3a, -4, -5, -6, -7a). — MS (70 eV, 220°C):  $m/z$  (%) = 290 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ], 288 (14), 276 (14), 274 (54) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{O}$ ], 273 (19), 272 (100) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{O} - 2\text{H}$ ], 271 (14), 270 (76), 244 (24), 242 (49) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3 - \text{SO}$ ], 240 (42), 239 (11), 237 (26), 236 (10), 235 (23).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_4\text{F}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (454.1) Ber. C 26.45 H 1.55

Gef. C 26.51 H 1.39



4,5,6,7-Tetrabrom-1,3-dihydro-2-methoxybenzo[c]thiophenium-trifluormethansulfonat (**10d**): 0.47 g (1.0 mmol) **9d** werden in 40 ml absol. Dichlormethan mit 0.24 g (1.5 mmol) Trifluormethansulfonsäure-methylester 2 d unter Argon gerührt. Bei Raumtemp. fügt man 50 ml absol. Ether zu und saugt den Niederschlag ab; Ausb. 0.36 g (57%) farblores **10d** mit Schmp.  $>165^\circ\text{C}$  (Zers.). Zur Analyse löst man 80 mg **10d** in 5 ml absol. Aceton (Ultraschallbad) und fällt mit 30 ml absol. Ether; Ausb. 40 mg (50%) farblose Kristalle mit Schmp.  $169-172^\circ\text{C}$  (Zers. ab  $164^\circ\text{C}$ ) und  $R_f = 0.00$  (Kieselgel; Essigester). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3000\text{ cm}^{-1}$ , 2940, 1380, 1370, 1340, 1280, 1250, 1240, 1220, 1170, 1160, 1140, 1025, 955, 880, 760, 730. —  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 4.33$  (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), AB-Signal ( $\delta_A = 5.65$ ,  $^2J_{AB} = 18.6$  Hz, 2H, H<sub>A</sub>;  $\delta_B = 5.43$ , 2H, H<sub>B</sub>). — MS (70 eV,  $210^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 469 (10), 467 (15) [ $\text{M}^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ ], 465 (11), 453 (22), 452 (14), 351 (73), 450 (20), 449 (100), 448 (13), 447 (65), 445 (17), 421 (18), 419 (28), 417 (20), 370 (18), 368 (17).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_4\text{F}_3\text{O}_4\text{S}_2$  (631.9) Ber. C 19.01 H 1.12

Gef. C 18.96 H 0.90

c) Umsetzungen der 1,3-Dihydro-2-methoxybenzo[c]thiophenium-trifluormethansulfonate **10** mit Triethylamin (Methode D: Baseninduzierte Eliminierung). — Allgemeine Arbeitsvorschrift: 1–2 mmol Trifluormethansulfonat **10** und 0.15–0.30 g (1.5–3.0 mmol) absol. Triethylamin werden in 20–40 ml absol. Dichlormethan 10 h bei Raumtemp. gerührt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert oder i. Vak. sublimiert.

**15a**: 0.32 g (1.0 mmol) **10a** und 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin werden in 20 ml absol. Dichlormethan umgesetzt. Der Rückstand wird 2 h sublimiert ( $50-70^\circ\text{C}/25$  Torr); Ausb. 0.10 g (77%) **15a** mit Schmp.  $58-60^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>19)</sup>  $53-55^\circ\text{C}$ ).

**15b**: 0.37 g (1.0 mmol) **10b** und 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin werden in 20 ml absol. Dichlormethan umgesetzt. Der Rückstand wird 1 h i. Hochvak. bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet und aus 10 ml *n*-Hexan umkristallisiert; Ausb. 0.15 g (78%) **15b** mit Schmp.  $105-110^\circ\text{C}$  und  $R_f = 0.67$  (Kieselgel; Tetrachlormethan).

**15d**: 0.63 g (1.0 mmol) **10d** und 0.15 g (1.5 mmol) Triethylamin werden in 70 ml absol. Dichlormethan umgesetzt. Der Rückstand wird 1 h i. Hochvak. bei  $70^\circ\text{C}$  getrocknet und aus 50 ml Cyclohexan umkristallisiert; Ausb. 0.36 g (80%) **15d** mit Schmp.  $203-205^\circ\text{C}$  und  $R_f = 0.56$  (Kieselgel; Cyclohexan).

#### CAS-Registry-Nummern

**3a**: 91-13-4 / **3b**: 55743-69-6 / **3c**: 54117-67-8 / **3d**: 53042-28-7 / **4a**: 2471-92-3 / **4b**: 131193-66-3 / **4c**: 131193-67-4 / **4d**: 131193-68-5 / **5b**: 131193-69-6 / **6c**: 131193-70-9 / **6d**: 131193-71-0 / **7c**: 131193-72-1 / **9a**: 3533-72-0 / **9b**: 131193-73-2 / **9c**: 131193-74-3 / **9d**: 131193-75-4 / **10a**: 131193-77-6 / **10b**: 131193-79-8 / **10d**: 131193-81-2 / **12a**: 131193-83-4 / **12c**: 131193-85-6 / **15a**: 270-82-6 / **15b**: 131193-86-7 / **15c**: 131193-87-8 / **15d**: 131193-88-9 / *t*-BuSH: 75-66-1 / *o*-Xylol: 95-47-6 / 1,2,3,4-Tetramethylbenzol: 488-23-3 / 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrachlorobenzol: 877-08-7 / 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetrabrombenzol: 2810-69-7

<sup>1)</sup> XVII. Mitteilung: G. Dyker, R. P. Kreher, Z. Naturforsch., Teil B, **43** (1988) 1656. — XVI. Mitteilung: G. Dyker, R. P. Kreher, Chem.-Ztg. **112** (1988) 235. — XV. Mitteilung: G. Dyker, R. P. Kreher, J. Heterocycl. Chem. **26** (1989) 941.

<sup>2)</sup> J. Kalischko, Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1989.

<sup>3)</sup> Benzo[c]furane (Übersichten): <sup>3a)</sup> W. Friedrichsen, Adv. Heterocycl. Chem. **26** (1980) 135. — <sup>3b)</sup> M. J. Haddadin, Heterocycles **9** (1978) 865. — <sup>3c)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, Heterocyclic Com-

pounds, S. 180, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973.

<sup>4)</sup> Benzo[c]furane (spezielle Literatur): <sup>4a)</sup> S. L. Crump, J. Netka, B. Rickborn, J. Org. Chem. **50** (1985) 2746. — <sup>4b)</sup> R. N. Warrenner, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 2346. — <sup>4c)</sup> D. Wege, Tetrahedron Lett. **1971**, 2337. — <sup>4d)</sup> R. J. Moss, B. Rickborn, J. Org. Chem. **47** (1982) 5391.

<sup>5)</sup> Benzo[c]thiophene (Übersichten): <sup>5a)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, Heterocyclic Compounds, S. 288, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973. — <sup>5b)</sup> B. Iddon, Adv. Heterocycl. Chem. **14** (1972) 331. — <sup>5c)</sup> H. J. Geyer und R. Mayer in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. E 6, Thieme-Verlag, Stuttgart, in Vorbereitung.

<sup>6)</sup> Benzo[c]thiophene (spezielle Literatur): <sup>6a)</sup> M. P. Cava, M. V. Lakshmikantham, Acc. Chem. Res. **8** (1975) 139. — <sup>6b)</sup> M. P. Cava, N. M. Pollack, J. Am. Chem. Soc. **88** (1966) 4112. — <sup>6c)</sup> Vgl. Lit.<sup>19,21,32b)</sup>. — <sup>6d)</sup> J. W. Terpstra, A. M. van Leusen, J. Org. Chem. **51** (1986) 230 (substituierte Benzo[c]thiophene durch Anellierung). — <sup>6e)</sup> I. J. Anthony, D. Wege, Tetrahedron Lett. **28** (1987) 4217 (5*H*-Cyclopropa[*f*]benzo[*c*]thiophen). — <sup>6f)</sup> S. Yoneda, K. Ozaki, A. Tsubouchi, H. Kojima, K. Yanagi, J. Heterocycl. Chem. **25** (1988) 559 {1,3,4,7-Tetrakis(isopropylthio)-5,6-bis(methoxycarbonyl)benzo[*c*]thiophen}. — S. Yoneda, K. Ozaki, T. Inoue, A. Sugimoto, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 5801.

<sup>7)</sup> Isoindole (Übersichten): <sup>7a)</sup> J. D. White, M. E. Mann, Adv. Heterocycl. Chem. **10** (1969) 113. — <sup>7b)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, S. 470, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973. — <sup>7c)</sup> R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in Comprehensive Organic Chemistry (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Heterocyclic Compounds (P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4, S. 477, Pergamon Press, Oxford 1979. — <sup>7d)</sup> R. Bonnett, S. A. North, Adv. Heterocycl. Chem. **29** (1981) 341. — <sup>7e)</sup> F. S. Babichev, V. A. Kovtunencko, A. K. Tylin, Russ. Chem. Rev. **50** (1981) 1087 [Chem. Abstr. **96** (1982) 52083f]; Usp. Khim. **50** (1981) 2073.

<sup>8)</sup> 2*H*-Isoindole (spezielle Literatur): <sup>8a)</sup> R. P. Kreher, J. Seubert, D. Schmitt, G. Use, N. Kohl, Chem.-Ztg. **3** (1988) 85. — <sup>8b)</sup> R. P. Kreher, J. Seubert, G. Use, N. Kohl, Chem.-Ztg. **111** (1987) 349. — <sup>8c)</sup> R. Kreher, J. Seubert, Z. Naturforsch., Teil B, **20** (1965) 75.

<sup>9)</sup> Benzo[*b*]furane (Übersichten): <sup>9a)</sup> Comprehensive Heterocyclic Chemistry, "The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds" (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Ed.), Bd. 4/III, Five-membered Rings with one Oxygen, Sulfur or Nitrogen Atom (C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, Ed.), Pergamon Press, Oxford—New York—Toronto—Sydney—Paris—Frankfurt 1984 [F. M. Dean, M. V. Sargent, "Furans and their Benzo-Derivatives", 3.10 (i) Structure, S. 531 (1984); M. V. Sargent, F. M. Dean, "Furans and their Benzo-Derivatives", 3.11 (ii) Reactivity, S. 599 (1984); D. M. X. Donnelly, M. J. Meegan, "Furans and their Benzo-Derivatives", 3.12 (iii) Synthesis and Applications, S. 657 (1984)]. — <sup>9b)</sup> P. Cagniant, D. Cagniant, Adv. Heterocycl. Chem. **18** (1975) 337 (Recent Advances in the Chemistry of Benzo[*b*]furan and its Derivatives, Part I: Occurrence and Synthesis). — <sup>9c)</sup> A. Mustafa in The Chemistry of Heterocyclic Compounds (A. Weissberger, E. C. Taylor, Ed.), Bd. 29, S. 1, Wiley, New York—London—Sydney—Toronto 1974 (Benzo-furans). — <sup>9d)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, Heterocyclic Compounds, S. 141, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973 (Benzo[*b*]furans and their hydrogenated products).

<sup>10)</sup> Benzo[*b*]thiophene (Übersichten): <sup>10a)</sup> R. M. Scowston, Adv. Heterocycl. Chem. **29** (1981) 171 (Recent Advances in the Chemistry of Benzo[*b*]thiophenes). — <sup>10b)</sup> B. Iddon, R. M. Scowston, Adv. Heterocycl. Chem. **11** (1970) 177 (Recent Advances in the Chemistry of Benzo[*b*]thiophenes). — <sup>10c)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, Heterocyclic Compounds, S. 265, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973.

<sup>11)</sup> Indole (Übersichten): <sup>11a)</sup> R. Livingstone in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds (S. Coffey, Ed.), 2. Aufl., Bd. IV/A, S. 397, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1973. — <sup>11b)</sup> R. T. Brown, J. A. Joule, P. G. Sammes in Comprehensive Organic Chemistry (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Heterocyclic Compounds (P. G. Sammes, Ed.), Bd. 4,

- S. 411, Pergamon Press, Oxford 1979. — <sup>11c)</sup> R. A. Jones in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Ed.), Bd. 4/III (C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, Ed.), S. 201, Pergamon Press, Oxford et al. 1984. — <sup>11d)</sup> S. P. Hiremath, R. S. Hosmane, *Adv. Heterocycl. Chem.* **15** (1973) 277. — <sup>11e)</sup> W. A. Remers in *The Chemistry of Heterocyclic Compounds* (A. Weissberger, E. C. Taylor, Ed.), Bd. 25, *Indoles*, Part I (W. J. Houlihan, Ed.) Wiley Interscience, New York—London—Sydney—Toronto 1972. — <sup>11b)</sup> P. L. Julian, E. W. Meyer, H. C. Printy in *Heterocyclic Compounds* (R. C. Elderfield, Ed.), Bd. 3, Polycyclic Derivatives of Pyrrole: *The Chemistry of Indoles*, S. 1, Wiley, New York und Chapman-Hall, London 1952.
- <sup>12)</sup> Zur Berechnung der elektronischen Struktur und der Molekülgeometrie wurden verschiedene quantenchemische Näherungsverfahren eingesetzt: <sup>12a)</sup> R. Zahradnik, D. Parkanyi, V. Horak, J. Koutecky, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **28** (1963) 776. — <sup>12b)</sup> M. J. S. Dewar, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1453. — <sup>12c)</sup> L. Klasinc, E. Pop, N. Trinajstić, J. V. Knop, *Tetrahedron* **28** (1972) 3465. — <sup>12d)</sup> I. Gutman, M. Milun, N. Trinajstić, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 1692. — <sup>12e)</sup> Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7371. — <sup>12f)</sup> R. Zahradnik, *Adv. Heterocycl. Chem.* **5** (1965) 1 (Electronic Structure of Heterocyclic Sulfur Compounds).
- <sup>13)</sup> Cyclisierungsreaktionen mit Natriumsulfid-nonahydrat (Übersicht): <sup>13a)</sup> W. Adcock, B. D. Gupta, T.-C. Khor, *Aust. J. Chem.* **29** (1976) 2571 (4-Fluor-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen). — <sup>13b)</sup> P. L. Coe, B. T. Croll, C. R. Patrick, *Tetrahedron* **23** (1967) 505 (4,5,6,7-Tetrafluor-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen). — <sup>13c)</sup> L. A. Levy, *Synth. Commun.* **13** (1983) 639 (5,6-Dichlor-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen). — <sup>13d)</sup> R. B. Fechter, *Diss. Abstr. B*, **27** (1967) 3034; vgl. *Chem. Abstr.* **67** (1967) 64076v (4,5,6,7-Tetrabrom-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen). — <sup>13e)</sup> I. M. Nasyrov, I. V. Numanov, M. P. Ibragimov, G. Karimov, *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. SSR* **17** (1974) 28; vgl. *Chem. Abstr.* **82** (1975) 43118c (1,3-Dihydro-5,6-dimethylbenzo[c]thiophen). — <sup>13f)</sup> H. Wynberg, J. Feijen, D. J. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87** (1968) 1006 (1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen-2-carbonsäure-methylester. — <sup>13g)</sup> E. Giovannini, H. Vuilleumier, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 1452 (1,3,6,8-Tetrahydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dithiophen). — <sup>13h)</sup> H. Hart und M. Sasaoka, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4326 (1978) (1,3,4,6,7,9-Hexahydrobenzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']trithiophen).
- <sup>14)</sup> Phasentransferkatalyse (Übersichten): <sup>14a)</sup> E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Monographs in Modern Chemistry* (H. F. Ebel, Ed.), Bd. 11, *Phase Transfer Catalysis*, 2. Aufl., vgl. S. 100 (Thiols und Sulfides), Verlag Chemie, Weinheim—Deerfield Beach—Florida—Basel 1983. — <sup>14b)</sup> W. E. Keller, *Phase-Transfer Reactions*, Bd. 1, vgl. S. 369 (Thioethers), G. Thieme Verlag, Stuttgart—New York 1986; Bd. 2, vgl. S. 945 (Thioethers), G. Thieme Verlag, Stuttgart—New York 1987.
- <sup>15)</sup> 1,3-Dihydrobenzo[c]thiophen: <sup>15a)</sup> T. Durst, M. Lancaster, D. J. H. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 1846. — <sup>15b)</sup> J. A. Oliver, P. A. Ongley, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1024. — <sup>15c)</sup> M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4266. — <sup>15d)</sup> J. v. Braun, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 2165.
- <sup>16)</sup> M. Davis, *Adv. Heterocycl. Chem.* **30** (1982) 47 (Sulfur Transfer Reagents in Heterocyclic Synthesis), vgl. S. 53 (Thiocyanate Salts).
- <sup>17)</sup> Thioharnstoff als Reagenz zur Einführung der SH-Gruppe: <sup>17a)</sup> A. Schöberl, A. Wagner in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), Bd. IX, S. 14, Thieme Verlag, Stuttgart 1955. — <sup>17b)</sup> J. L. Wardell in *The Chemistry of the Thiol Group* (S. Patai, Ed.), Part 1, S. 163 (Preparation of Thiols), vgl. S. 186, Wiley, London—New York—Sydney—Toronto 1974. — <sup>17c)</sup> I. Shahak, E. D. Bergmann, *J. Chem. Soc. C*, **1966**, 1005 (1,2-Dimethyl-4,5-bis(methylthio)benzol). — <sup>17d)</sup> H. Kofod, *Org. Synth.*, Coll. Vol. IV (1963) 491 (2-Furfurylmercaptan).
- <sup>18)</sup> N. J. Leonard, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 282 (allgemeine Arbeitsvorschrift).
- <sup>19)</sup> M. P. Cava, N. M. Pollack, O. A. Mamer, M. J. Mitchell, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3932 (spezielle Arbeitsvorschrift).
- <sup>20)</sup> Oxidation von Sulfanen zu Sulfoxiden (Übersichten): <sup>20a)</sup> J. Drabowicz, P. Kielbasinski, M. Mikolajczyk in *The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides* (S. Patai, Z. Rappoport, C. Stirling, Ed.), S. 233 (Synthesis of Sulfoxides), Wiley, Chichester—New York—Brisbane—Toronto—Singapore 1988. — <sup>20b)</sup> G. Kresze in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller-Klamann, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 11/1, S. 702, Thieme Verlag, Stuttgart 1985.
- <sup>21)</sup> R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter, K. Gewald, *Angew. Chem.* **74** (1962) 118. — R. Mayer, H. Kleinert, S. Richter, K. Gewald, *J. Prakt. Chem.* **20** (1963) 244.
- <sup>22)</sup> C. J. Horner, L. E. Saris, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2581 (bei der baseninduzierten Dehydratisierung von 5gliedrigen S-Oxiden werden unterschiedliche Ausbeuten erzielt).
- <sup>23)</sup> Pummerer-Umlagerung (Übersichten): <sup>23a)</sup> T. Durst in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Bd. 3, Sulphur, Selenium, Silicon, Boron, Organometallic Compounds (D. N. Jones, Ed.), S. 137, Pergamon Press, Oxford et al. 1979. — <sup>23b)</sup> G. A. Russell, G. J. Mikol in *Mechanisms of Molecular Migrations* (B. S. Thyagarajan, Ed.), Bd. 1, S. 157, Interscience Publishers, New York et al. 1968.
- <sup>24)</sup> G. Simchen in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller-Falbe, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. E 3, S. 248, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- <sup>25)</sup> Kornblum-Oxidation: <sup>25a)</sup> W. W. Epstein, F. W. Sweat, *Chem. Rev.* **67** (1967) 247 [Dimethylsulfoxid-Oxidationen (Übersicht)]. — <sup>25b)</sup> K. Torrsell, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 1.
- <sup>26)</sup> A. C. Kripe in *The Chemistry of the Sulphonium Group*, Part 1 (C. J. M. Stirling, Ed.), S. 313 (Reactivity of Sulfonium-Salts), vgl. S. 331, Wiley, Chichester—New York—Brisbane—Toronto 1981.
- <sup>27)</sup> Herstellung von Alkoxysulfonium-Salzen: <sup>27a)</sup> H. Minato, K. Yamaguchi, K. Okuma, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 2590 (Ethoxysulfonium-trifluormethansulfonate werden durch O-Alkylierung von Sulfoxiden mit Trifluormethansulfonsäure-ethylester hergestellt). — <sup>27b)</sup> K. Tsumori, H. Minato, M. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3503 (Methoxysulfonium-tetrafluoroborate werden durch O-Alkylierung von Sulfoxiden mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat erhalten). — <sup>27c)</sup> C. R. Johnson, W. G. Phillips, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 1927.
- <sup>28)</sup> J. G. Tillett, *Chem. Rev.* **76** (1976) 747 (Nucleophilic Substitution at Tricoordinate Sulfur. — Stereochemistry of Substitution).
- <sup>29)</sup> H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
- <sup>30)</sup> L. H. Klemm, W. O. Johnson, D. V. White, *J. Heterocycl. Chem.* **9** (1972) 843.
- <sup>31)</sup> J. M. Holland, D. W. Jones, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 536 (1-Acetoxy-1,3-dihydrobenzo[c]thiophen wird als Zwischenstufe der Acetolyse formuliert).
- <sup>32)</sup> Naphtho[2,3-c]thiophen: <sup>32a)</sup> J. Bornstein, R. P. Hardy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 612 {1,3-Dihydronaphtho[2,3-c]thiophen-2-oxid kann durch Vakuum-Thermolyse (800°C/0,3 Torr) dehydratisiert werden}. — <sup>32b)</sup> D. W. H. MacDowell, A. T. Jeffries, M. B. Meyers, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1416.
- <sup>33)</sup> *Chem. Abstr.* **82** (1975) P 139621q [die Herstellung aus 1,2,3,4-Tetramethylbenzol wird in einem Patent (du Pont de Nemours) erwähnt].
- <sup>34)</sup> M. W. Clark, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4391.
- <sup>35)</sup> S. D. Ross, E. R. Coburn, Jr., M. Markarian, M. Schwarz, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2101.
- <sup>36)</sup> W. E. Rosen, V. P. Toohey, A. C. Shabica, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 935.
- <sup>37)</sup> R. P. Kreher, K. J. Herd, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1827.

[281/90]