

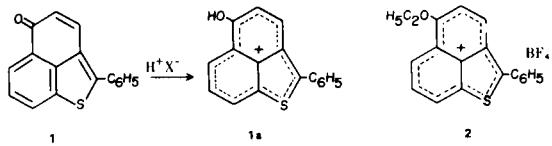
R. Neidlein (1,2) und A. D. Kraemer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364,
D-6900 Heidelberg, West Germany
Eingegangen am April 15, 1977

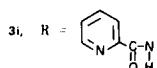
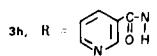
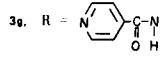
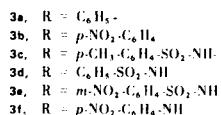
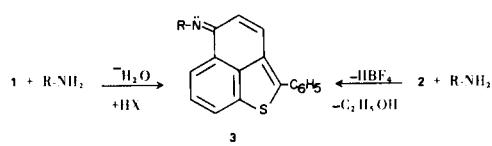
The reactivity of the thiapseudophenalenone (**1**, 2-phenyl-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-one) and of the thiapseudophenalenium salt (**2**, 2-phenyl-5-ethoxynaphtho[1,8-*bc*]thioliumtetrafluoroborate) towards *N*-nucleophilic compounds $R\text{-NH}_2$ was of interest. We obtained the substituted iminothiapseudophenalenones (**3a-3i**, **4**). With *C*-nucleophilic reactants we isolated **4a**, **4b**, **8-11** and with 2,3,4,5-tetrachlorocyclopentadiene we obtained thiapentapseudophenafulvalene (**7**).

J. Heterocyclic Chem., **14**, 1373 (1977)

In Fortführung unserer Untersuchungen (3) über heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme, welche iso- π -elektronisch sind zu Phenalen (4), Phenalenon (5,6) und Hydroxyphenalenon (4,6), untersuchten wir das Reaktionsverhalten von 2-Phenyl-5-oxo-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (7,8,9) **1** - einem Pseudophenalenon mit Schwefel als Heteroatom - und dem 2-Phenyl-5-ethoxynaphtho[1,8-*bc*]thioliumtetrafluoroborat (8,9) **2** - ein Thiapseudophenaleniumsalz - gegenüber *N*- und *C*-Nucleophilen.



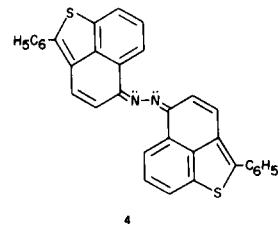
Wurde das Keton **1** in die Reaktionen eingesetzt, so war in den meisten Fällen in Anwesenheit von Säuren gearbeitet worden; es dürfte daher als reaktive Form das Kation **1a** mit den Nucleophilen reagiert haben. Verbindung **1a** löst sich übrigens in allen starken Säuren unter Bildung tief-farbiger Lösungen. Wurde das zum Phenalenon iso- π -elektronische **1** in Ethanol als Lösungsmittel nach Zugabe



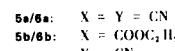
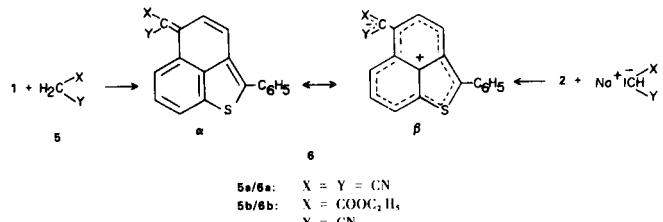
von einigen Tropfen 60 proz. Per-chlorsäure mit primären Aminen, *N*-Sulfonyl- oder *N*-Acyl-hydraziden einige Zeit unter Rückfluss erhitzt, so resultierten in guten Ausbeuten

die substituierten Iminothiapseudophenalenone **3a-3i**; die letzteren Molekülsysteme sind jedoch auch nach einer anderen Methode zugänglich, nämlich ausgehend vom Thiapseudophenaleniumsalz **2** - dem 2-Phenyl-5-ethoxynaphtho[1,8-*bc*]thioliumtetrafluoroborat - und den erwähnten *N*-Nucleophilen; unter Eliminierung von Ethanol und tetrafluoroborsäure erfolgte die Reaktion in **2** in Position 5, und es konnten keine Reaktionsprodukte nachgewiesen werden, welche durch Reaktion des *N*-Nucleophils in Stellung 3 unter Erhalt der Ehtoxy-gruppe in Position 5 entstanden sein könnten; ein solches Reaktionsverhalten war bei Alkoxyphenaleniumsalzen (6) nachgewiesen worden.

Lässt man hingegen wasserfreies Hydrazin auf **1** in Gegenwart von geringen Mengen Salzsäure einwirken, so resultierte das violette Azin **4** in relativ hohen Ausbeuten.



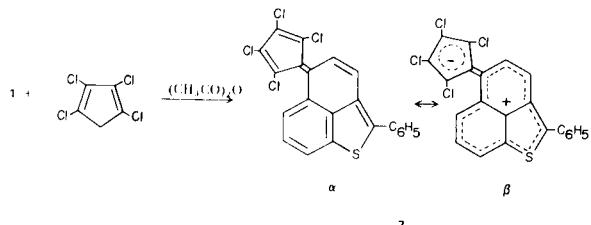
In ganz analoger Weise reagierten auch *C*-Nucleophile sowohl mit **1** in Essigsäureanhydrid oder einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Eisessig als Lösungsmittel oder die Natriumsalze der CH-aciden Verbindungen mit dem Thiapseudophenaleniumsalz **2** zu den entsprechenden Thiapseudophenafulvene **6a** und **6b**.



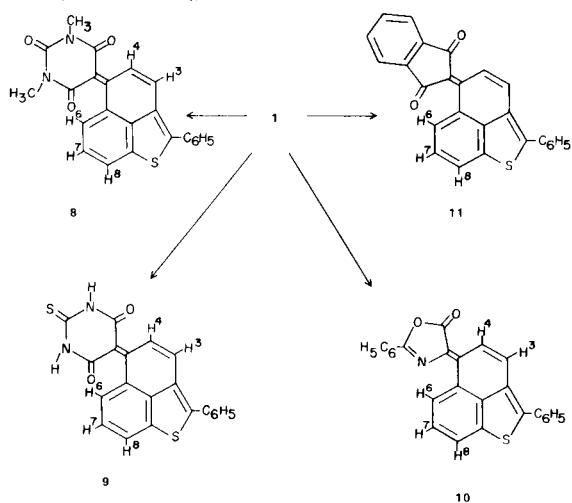
Die Elektronenspektren von **6a** und **6b** ähneln einander sehr, es zeigt sich eine bathochrome Verschiebung von λ_{max} bei Aufnahme der Spektren in *n*-Heptan, Acetonitril und Methanol als Lösungsmittel; es muss daher eine

Polarisierung der Moleküle **6a** und **6b** in Richtung der polaren Grenzstruktur **6b** in polaren Solventien eintreten.

Aus 2,3,4,5-Tetrachlor-cyclopentadien und **1** konnte durch Erhitzen in Acetanhydrid als Lösungsmittel das Thiapentapseudophenafulvalen **7** als tiefblaue Kristalle erhalten werden, die sich als sehr stabil gegenüber Luftsauerstoff erwiesen.



Wurden von **7** Elektronenspektren in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln aufgenommen - in *n*-Heptan, Acetonitril und Methanol - so waren nur minimale Änderungen der Lage der Absorptionsmaxima nachzuweisen, und daher dürfte die unpolare Grenzstruktur überwiegend beteiligt sein.



Die Thiapseudophenafulvene **8-11** waren durch Kondensation des Thiapseudophenalons **1** mit *N,N*-Dimethylbarbitursäure, mit Thiobarbitursäure, mit *N*-Benzoylglycin und mit 1,3-Diketohydrinden in Acetanhydrid/Eisessig als Lösungsmittel zugänglich. Die Grenzen der Acetanhydridmethode als Syntheseprinzip - wie bei der Darstellung von **8-11** angewandt - zeigten sich bei den vergeblichen Bemühungen nämlich **1** mit Xanthon, Inden, Fluoren oder Cyclopentadien selbst zu den entsprechenden Thiapseudophenafulvenen bzw. Thiapseudophenafulvalenen zu kondensieren.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** erscheinen die 6 Protonen der beiden CH_3 -gruppen als Singulette bei $\delta = 3,42$ ppm; durch die anisotropen Einflüsse der beiden Carbonylgruppen des Barbitursäurerestes in **8** ist H^6 ($\delta = 8,66$ ppm, $J = 7,6$ Hz) gegenüber dem H^6 des Thiapseudophenalons **1** (H^6 : $\delta = 8,28$ ppm) nach tieferem Feld verschoben.

Wesentlich unterscheidet sich das Spektrum durch die Signallage von H^3 und H^4 . H^4 in **8** erscheint als Dublett bei $\delta = 8,64$ ppm (in **1** liegt H^4 bei $\delta = 6,69$ ppm) mit einer Kopplungskonstante $J = 9,9$ Hz. Verstärkt abgeschirmt durch den Rest an C_5 liegt das Signal für H^3 im aromatischen Bereich bei $\delta = 7,88$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 9,9$ Hz (in **1** liegt H^3 bei $\delta = 7,82$ ppm). Auch das Signal für H^8 ist paramagnetisch verschoben, da es wohl aufgrund einer geringeren π -Elektronendichte am C^8 weniger abgeschirmt ist. H^8 erscheint als Dublett bei $\delta = 8,13$ ppm mit einer Kopplungskonstante $J = 7,6$ Hz (H^8 in **1** bei $\delta = 8,08$ ppm); das Proton H^7 und die Phenylprotonen liegen als Multiplett im Bereich von $\delta = 7,54$ -7,78 ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** zeigt deutlich eine starke chemische Verschiebung der Protonen H^6 und H^4 (H^6 : $\delta = 9,14$ ppm; H^4 : $\delta = 9,04$ ppm) nach tieferem Feld im Vergleich mit den Signallagen im Thiapseudophenalons **1** (H^6 : $\delta = 8,28$ ppm; H^4 : $\delta = 6,69$ ppm). Als Ursache dürfte wie in **8** der Anisotropieeffekt der beiden Carbonylgruppen des 1,3-Diketohydrinden-restes auf die Protonen H^6 und H^4 sein. Der anisotrope Einfluss der beiden Carbonylgruppen kommt in **11** also stärker zur Geltung als dies in **8** der Fall ist. In **11** liegen die Signale für die Protonen H^8 bei $\delta = 8,10$ ppm, für H^3 , H^7 und die Phenylprotonen als Multiplett im Bereich $\delta = 7,50$ -7,95 ppm (in **1**: H^8 $\delta = 8,08$ ppm; H^3 : $\delta = 7,82$; H^7 sowie Phenylprotonen: $\delta = 7,49$ -7,73 ppm).

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

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert, Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Zürich; Massenspektren: Varian MAT 311; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HX-90 E, teilweise auch Varian T-60 A; IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325; UV-Spektren: DMR 10 der Fa. Zeiss, Oberkochen. Die Elementaranalysen wurden mit dem automatisch arbeitenden $\text{C}, \text{H}, \text{N}$ -Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, durchgeführt. Die chromatographischen Reinigungen wurden folgendermassen ausgeführt: Chromatographierohre mit den Abmessungen 40 x 80 und 40 x 120 cm, in allen Fällen diente zur Auftrennung von Substanzgemischen "Kieselgel 60 - Merek", Korngröße 0,063-0,2 mm. Dünnschichtchromatographie wurde mit kieselgelbeschichteten DC-Alufolien der Fa. Merck AG, Darmstadt, ausgeführt.

2-Phenyl-naphtho[1,8-be]thiophen-5H-5-phenylimin (3a)

Methode 1.

2-Phenyl-5-oxo-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**1**) (524,6 mg, 2 mmol) und 186,2 mg (2 mmol) Anilin in 15 ml Ethanol werden mit 10 Tropfen 60 proz. Per-chlorsäure versetzt, 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen Ethyldiisopropylamin ("Hünig-Base") bis zum Farbumschlag von rot nach orange langsam zugetropft. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand saulenchromatographisch gereinigt, Elutionsmittel war Benzol, und die erhaltenen orangefarbenen Kristalle aus Benzol/Petrolether umkristallisiert, Schmp. 153°; Ausbeute: 122 mg (18% d. Th.).

Methode 2.

Zur Lösung von 378,2 mg (1 mmol) 2-Phenyl-5-ethoxy-naphtho[1,8-*bc*]thioliumtetrafluoroborat (**2**) in 5 ml wasserfreiem Acetonitril tropft man 200 mg (2,1 mmol) Anilin und gibt noch bis zum Farbumschlag von rot nach orange tropfenweise Ethyldiisopropylamin ("Hünig-Base") zu. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand saulenchromatographisch gereinigt mit Benzol als Elutionsmittel, die Kristalle aus Benzol/Petrolether umkristallisiert, Schmp. 153°; Ausbeute: 67 mg (20% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 385$ (21 501).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{15}NS$ (337,45): C, 81,87; H, 4,48; N, 4,15. Gef: C, 81,40; H, 4,32; N, 4,01.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(*p*-nitro-phenylimin) (3b**).**

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 276,3 mg (2 mmol) *p*-Nitroanilin in 15 ml Ethanol wurde analog **3a** erhalten; orangefarbene Kristalle, Schmp. 196°; Ausbeute: 163 mg (21% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 417$ (20 057), 296 nm (15 642); MS (80 eV): m/e (%) = 383 (38,9), 382 (100, M^+), 366 (5,2), 353 (25,2), 352 (67,2), 351 (30), 337 (12,6), 336 (34,7), 335 (31,5), 334 (15), 323 (15), 263 (12,6), 262 (50), 247 (10), 246 (12,7), 245 (22), 234 (28), 233 (11,1), 232 (12,7), 202 (23,3), 189 (20), 188 (10), 187 (10).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{14}N_2O_2S$ (382,44): C, 72,24; H, 3,69; N, 7,32. Gef: C, 71,81; H, 3,52; N, 6,97.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(*p*-toluolsulfonylhydrazone) (3c**).****Methode 1.**

Verbindung **1** (524,6 mg, 2 mmol) und 372,4 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol werden mit 5 ml konz. Salzsäure versetzt und 1 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 178°; 512 mg (60% d. Th.).

Methode 2.

Die heiße Lösung von 378,2 mg (1 mmol) **2** in 20 ml Ethanol wird mit 372,4 mg (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 5 ml Ethanol versetzt, 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, der Niederschlag nach Abkühlen abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert, gelbe Nadeln, Schmp. 178°; Ausbeute: 285 mg (66% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 398$ (21 814), 298 nm (13 174).

Anal. Ber. für $C_{24}H_{18}N_2O_2S_2$ (430,55): C, 66,95; H, 4,21; N, 6,51. Gef: C, 66,98; H, 4,16; N, 6,07.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-benzolsulfonylhydrazone (3d**).****Methode 1.**

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1**, 344,4 mg (2 mmol) *N*-Benzolsulfonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol wurde analog **3c** erhalten; gelbe Kristalle, Schmp. 188°; Ausbeute: 464 mg (56% d. Th.).

Methode 2

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** in 20 ml Ethanol und 372,4 mg (2 mmol) Benzolsulfonsäurehydrazid in 5 ml Ethanol wurde analog **3c** erhalten; gelbe Nadeln, Schmp. 188°; Ausbeute: 214 mg (51% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 394$ (10 460), 294 nm (8 368).

Anal. Ber für $C_{23}H_{16}N_2O_2S_2$ (416,54): C, 66,33; H, 3,87; N, 6,73. Gef: C, 65,87; H, 3,72; N, 6,44.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(*m*-nitro-benzolsulfonylhydrazone) (3e**).****Methode 1.**

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1**, 434,4 mg (2 mmol) *m*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol wurde analog **3c** erhalten; gelbe Nadeln, Schmp. 183°; Ausbeute: 502 mg (54% d. Th.).

Methode 2.

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** in 20 ml Ethanol und 434,4 mg (2 mmol) *m*-Nitrobenzolsulfonsäurehydrazid in 5 ml Ethanol wurde analog **3c** erhalten; gelbe Nadeln, Schmp. 183°; Ausbeute: 221 mg (48% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 398$ (18 604), 292 nm (12 790).

Anal. Ber für $C_{23}H_{15}N_3O_4S_2$ (461,52): C, 59,86; H, 3,27; N, 9,10. Gef: C, 59,33; H, 3,15; N, 8,87.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(4'-nitrophenylhydrazone) (3f**).**

Zu einer Lösung von 524,6 mg (2 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol werden 10 ml einer filtrierten Lösung von 5 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 60 ml 85 proz. Phosphorsäure und 40 ml 95 proz. Ethanol gegeben, ein blauer Niederschlag fällt aus, nach 15 min. wird die abgekühlte Reaktionslösung abgesaugt und der Rückstand mehrmals mit Wasser gewaschen, aus Dioxan die Kristalle umkristallisiert, blaue Nadeln; Schmp. 265°; Ausbeute: 687 mg (86% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 489$ (49 798), 300 nm (15 725); MS (80 eV): m/e (%) = 397 (77,3, M^+), 368 (16,9), 351 (79,2), 340 (54), 324 (58,5), 322 (37,7), 262 (35,8), 261 (100), 247 (23,5), 234 (52,8), 303 (28,3), 197 (45,2), 196 (94,3), 189 (39,6), 187 (24,5).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{15}N_3O_2S$ (397,46): C, 69,50; H, 3,80; N, 10,57. Gef: C, 69,28; H, 3,66; N, 10,56.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(pyridin-4'-carbonsäurehydrazone) (3g**).****Methode 1.**

Zu einer warmen Lösung von 524,6 mg (2 mmol) **1** und 274,5 mg (2 mmol) Pyridin-4-carbonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol werden 10 Tropfen 60 proz. Per-chlorsäure zugetropft, anschließend die Lösung 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird Ethyldiisopropylamin tropfenweise bis zum Farbumschlag rot nach orange zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen, aus Ethanol umkristallisiert, rote Nadeln, Schmp. 278°; Ausbeute: 374 mg (49% d. Th.).

Methode 2.

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** und 274,3 mg (2 mmol) Pyridin-4-carbonsäurehydrazid werden in 20 ml wasserfreiem Ethanol 3 Std. unter Rückfluss erhitzt, wurde analog **3c** erhalten; rote Nadeln, Schmp. 278°; Ausbeute: 155 mg (40,6% d. Th.); UV (Methanol): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 497$ (25 769), 298 nm (13 076); MS (80 eV): m/e (%) = 381 (36,1, M^+), 275 (81,9), 261 (100), 247 (63,8), 234 (26,5), 202 (13,2), 189 (9,6), 187 (3,6), 106 (19,2), 78 (27,7), 77 (18).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{15}N_3OS$ (381,46): C, 72,42; H, 3,96; N, 11,02. Gef: C, 71,74; H, 3,95; N, 10,71.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(pyridin-3'-carbonsäurehydrazen) (**3h**).

Methode 1.

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 274,3 mg (2 mmol) Pyridin-3-carbonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol wurde analog **3g** erhalten; rote Nadeln, Schmp. 251°; Ausbeute: 401 mg (52% d. Th.).

Methode 2.

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** und 274,3 mg (2 mmol) Pyridin-3-carbonsäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurde analog **3c** erhalten; rote Nadeln, Schmp. 251°; Ausbeute: 212 mg (55% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 491 (25 192), 290 nm (13 076).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{15}N_3OS$ (381,46): C, 72,42; H, 3,96; N, 11,02. Gef: C, 71,72; H, 3,82; N, 10,92.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(pyridin-2'-carbonsäurehydrazen) (**3i**).

Methode 1.

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 274,3 mg (2 mmol) Pyridin-2-carbonsäurehydrazid in 20 ml Ethanol wurde analog **3f** erhalten; gelbe Nadeln, Schmp. 235°; Ausbeute: 311 mg (41% d. Th.).

Methode 2.

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** und 274,3 mg (2 mmol) Pyridin-2'-carbonsäurehydrazid in 20 ml wasserfreiem Ethanol wurde analog **3c** erhalten; gelbe Nadeln, Schmp. 235°; Ausbeute: 198 mg (52% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 420 (33 076), 296 nm (16 346).

Anal. Ber. für $C_{23}H_{15}N_3OS$ (381,46): C, 72,42; H, 3,96; N, 11,02. Gef: C, 72,36; H, 3,74; N, 10,87.

2-*Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5,5'-azin* (**4**).

Verbindung **1** (524,6 mg, 2 mmol) und 200 mg (2 mmol) Hydrazinhydrat (100%) werden in 20 ml wasserfreiem Ethanol mit 5 Tropfen konz. Salzsäure veretzt, 1 Std. unter Rückfluss erhitzt, nach Erkalten der violette Niederschlag abgesaugt, aus Ethanol violette Kristalle, Schmp. 313°; Ausbeute 885 mg (85% d. Th.); UV (Dichloromethan): λ max (ϵ) = 530 nm (43 471); MS (80 eV): m/e (%) = 520 (32, M⁺), 519 (12), 491 (10), 264 (13), 263 (45), 262 (100), 261 (100), 260 (30), 259 (24), 248 (14), 247 (30), 246 (16), 245 (15), 235 (16), 234 (62), 233 (18), 232 (22), 202 (24), 201 (8), 200 (12), 190 (8), 189 (25), 188 (11), 187 (18), 186 (30).

Anal. Ber. für $C_{32}H_{10}N_2S_2$ (520,68): C, 78,43; H, 3,87; N, 5,38. Gef: C, 78,10; H, 3,87; N, 5,13.

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

Methode 1.

Verbindung **1** (524,6 mg, 2 mmol) und 133,1 mg (2 mmol) Malonsäuredinitril werden in 10 ml Essigsäureanhydrid 25 Std. bei 100° gehalten. Nach Abkühlung der Reaktionslösung wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt - Benzol als Elutionsmittel und die violetten Kristalle aus Benzol/Petrolether umkristallisiert, rotviolette Nadeln, Schmp. 279°; Ausbeute: 98 mg (16% d. Th.).

Methode 2.

Verbindung **2** (378,2 mg, 1 mmol) und 88 mg (1 mmol) Mononatriummalonsäuredinitril werden in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 24 Std. unter Rückfluss erhitzt, wobei sehr

intensive Rotviolettfärbung eintritt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter verminderter Druck wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt, Benzol als Lösungsmittel, und anschliessend die Kristalle aus Benzol/Petrolether umkristallisiert, rotviolette Nadeln, Schmp. 279°; Ausbeute: 61 mg (19,6% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 485 (22 956), 312 (8 959), 250 nm (10 366); (CH₃CN): λ max (ϵ) = 482 (26 993), 310 nm (10 439); (n-Heptan): λ max (ϵ) = 460 (23 401), 284 nm (9 312). ¹H-NMR (90 MHz, Deuteriochloroform): δ = 7,54-7,80 (m, H³, H⁴, H⁷), 9,15 (d, H⁶, J = 7,6 Hz), 8,15 ppm (d, H⁸, J = 7,3 Hz).

Anal. Ber. für $C_{20}H_{10}N_2S$ (310,34): C, 77,40; H, 3,25; N, 9,03. Gef: C, 76,88; H, 3,17; N, 8,88.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(ethoxycarbonyl-cyan)-methylen (**6b**).

Methode 1.

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 226,2 (2 mmol) Cyanessigsäureethylester in 10 ml Acetanhydrid wurde analog **4a** erhalten; rotviolette Nadeln, Schmp. 159°; Ausbeute 142 mg (20% d. Th.).

Methode 2.

Aus 378,2 mg (1 mmol) **2** und 135,1 mg (1 mmol) Natriumcyanessigsäureethylester in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde analog **4a** erhalten; rotviolette Nadeln, Schmp. 159°; Ausbeute: 105 mg (29% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 470 (25 000), 306 (10 071), 248 nm (13 669); (Acetonitril): λ max (ϵ) = 464 (24 137), 302 nm (12 068); (n-Heptan): λ max (ϵ) = 446 (23 406), 298 nm (10 412); ¹H-NMR (90 MHz, Deuteriochloroform): δ = 1,42 (t, CH₃, J = 7 Hz), 4,37 (q, CH₂, J = 7 Hz), 8,62 (d, H⁴, J = 10,2 Hz), 9,34 (d, H⁶, J = 8,2 Hz), 7,46-7,74 ppm (m, H³, H⁷, Phenylprotonen); MS (80 eV): m/e (%) = 357 (52, M⁺), 329 (10), 328 (10), 312 (22), 286 (23), 285 (100), 284 (18), 258 (9).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{15}NO_2S$ (357,43): C, 73,95; H, 4,24; N, 3,92. Gef: C, 73,99; H, 4,00; N, 3,77.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(2',3',4',5'-tetrachlorocyclopentadienyliiden) (**7**).

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 400 mg (2 mmol) 2,3,4,5-Tetrachlorcyclopentadien werden in 10 ml Essigsäureanhydrid 6 Std. unter Rückfluss erhitzt; nach dem Erkalten wird das

Lösungsmittel unter Vak. entfernt, der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt; Benzol als Elutionsmittel und aus n-Hexan umkristallisiert, tiefblaue Kristalle, Schmp. 166-168°; Ausbeute: 192 mg (21% d. Th.); UV (Methanol): λ max (ϵ) = 330 (6 949), 580 nm (18 795); (Acetonitril): λ max (ϵ) = 326 (8 052), 568 nm (18 795); (n-Heptan): λ max (ϵ) = 334 (8 347), 568 nm (20 353); ¹H-NMR (90 MHz, Deuteriochloroform): δ = 7,51-8,05 (m, H³, H⁴, H⁷, Phenylprotonen), 8,20 (d, H⁶, J = 7,6 Hz), 8,04 (d, H⁸, J = 7,6 Hz).

Anal. Ber. für $C_{22}H_{10}Cl_4S$ (448,20): C, 58,95; H, 2,24; S, 7,15; Cl, 31,64. Gef: C, 59,67; H, 2,01; S, 7,17; Cl, 32,01.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(1',3'-dimethylpyrimidin-2',4',6'-trion-5'-yliden) (**8**).

Eine Mischung aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 344 mg (2 mmol) 1,3-Dimethylbarbitursäure werden in 7,7 ml Essigsäureanhydrid und 3,8 ml Eisessig 10 min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt, aus Essigsäure umkristallisiert, grüne Nadeln, Schmp. 285°; Ausbeute: 689 mg (86%); ¹H-NMR (90 MHz, Deuteriochloroform): δ = 3,42 (s,

$2 \times \text{CH}_3$), 7,88 (d, H^3 , $J = 9,7$ Hz), 8,64 (d, H^4 , $J = 9,9$ Hz), 8,66 (d, H^6 , $J = 7,6$ Hz), 8,13 (d, H^8 , $J = 7,6$ Hz), 7,54-7,78 ppm (m, H^7 , Phenylprotonen).

Anal. Ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (400,46): C, 68,98; H, 4,02; N, 6,99. Gef: C, 68,44; H, 3,96; N, 6,89.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(pyrimidin-2',6'-dion-4'-thion-5'-yilden) (**9**).

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 288,3 mg (2 mmol) 2-Thiobarbitursäure wurde analog **7** erhalten; schwarze Nadeln aus Essigsäure, Schmp. $> 350^\circ$; Ausbeute: 523 mg (67% d. Th.); UV (Methanol); $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 337$ (13 671).

Anal. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (388,47): C, 64,92; H, 3,11; N, 7,21. Gef: C, 64,01; H, 3,05; N, 7,10.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5*H*-5-(methylen-hippursäure-azlacton) (**10**).

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 358,4 mg (2 mmol) *N*-Benzoylglycin wurde analog **7** erhalten; schwarzblaue metallisch glänzende Nadeln, Schmp. 296° ; Ausbeute: 612 mg (75% d. Th.); UV (Methanol); $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 516$ (1270), 424 (3073), 260 nm (3 893).

Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ (405,47): C, 77,02; H, 3,73; N, 3,45. Gef: C, 76,86; H, 3,62; N, 3,30.

2-Phenyl-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-5-(2'-methylene-1',3'-diketo-hydrinden) (**11**).

Aus 524,6 mg (2 mmol) **1** und 292,3 mg (2 mmol) 1,3-Diketohydrinden in 10 ml Essigsäureanhydrid wurde analog **4a** erhalten; schwarzblaue Nadeln, Schmp. 233° ; Ausbeute: 542 mg (69% d. Th.); UV (Methanol); $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 586$ (7 480) 470 (3 641), 348 nm (4 330); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Deuteriochloroform): $\delta = 9,04$ (d, H^4 , $J = 9,9$ Hz), 9,14 (d, H^6 , $J = 8,8$ Hz), 8,10

(d, H^8 , $J = 7,9$ Hz), 7,50-7,95 ppm (m, H^3 , H^7 , Phenylprotonen).
Anal. Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ (390,43): C, 79,98; H, 3,61.
Gef: C, 79,86; H, 3,56.

LITERATURVERZEICHNIS

(1) XI. Mitteilung: "Heterocyclische 12- π - und 14- π -Systeme" Als X. Mitteilung gilt: R. Neidlein und M. H. Salzl, *Chem. Ber.*, i. Druck.

(2) Nach Vorträgen von R. Neidlein an den Departments of Chemistry der Universitäten Konstanz, London, Marburg/Lahn, Münster, Saarbrücken, Salford/Manchester, Würzburg, Jerusalem, Tel-Aviv, des Technion Haifa, des Weizmann-Instituts Rehovot/Israel, der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg, des VIIth Symposium on Organic Sulfur Chemistry in Hamburg, Juli 1976; 26th IUPAC Congress, Tokyo, Japan, 4-10. Sept. 1977.

(3) R. Neidlein und A. D. Kraemer, *J. Heterocyclic Chem.*, 14, 1369 (1977).

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

(5) H. Prinzbach, V. Freudenberg und U. Scheidegger, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1087 (1976).

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

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

(8) R. Neidlein und H. Seel, *Angew. Chem.*, 88, 810 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15, 775 (1976).

(9) R. Neidlein und H. Seel, *Chem. Z.*, 101, 34 (1977).