

R. Neidlein (1,2) und H. Seel

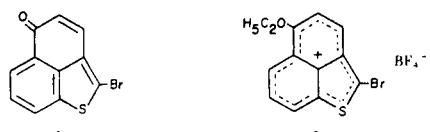
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900  
Heidelberg, West Germany  
Eingegangen am Mai 13, 1977

The reactivity of the 2-bromothiapseudophenalenone (**1**) 2-bromo-5H-naphtho[1,8-bc]-thiophen-5-one and of the 2-bromothiapseudophenalenium salt (**2**) 2-bromo-5-ethoxynaphtho[1,8-bc]thiolium-tetrafluoroborate towards the *N*-nucleophilic compounds R-NH<sub>2</sub> (**3**) or R-NH-NH<sub>2</sub> and the *C*-nucleophilic molecules e.g., malonodinitrile, barbituric acid was of interest. We obtained the substituted hydroxyiminothiapseudophenalenone derivatives **4a-g**, **6a-g**, **7**, **8**, **9**, **11a-o**, **12** and **14**.

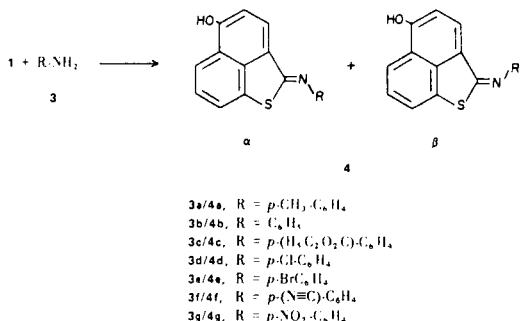
J. Heterocyclic Chem., 14, 1379 (1977)

Die konzentrische Anordnung dreier kondensierter Ringe - zwei Sechsringe und ein heterocyclischer Fünfring mit sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atomen führt zu tricyclischen Ring-systemen **1** bzw. **2**, welche iso- $\pi$ -elektronisch sind zum Phenalenon und zum Phenaleniumion (12- $\pi$ -Molekülsystem). Kurzlich berichteten wir (2,3,4) über die Synthesen von 2-Brom-5-oxo-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-2-Bromthiapseudophenalenon (**1**) - und über sein 2-Brom-5-ethoxynaphtho[1,8-bc]thioliumtetrafluoroborat-das 2-Bromthiaseudophenaleniumsalz (**2**).

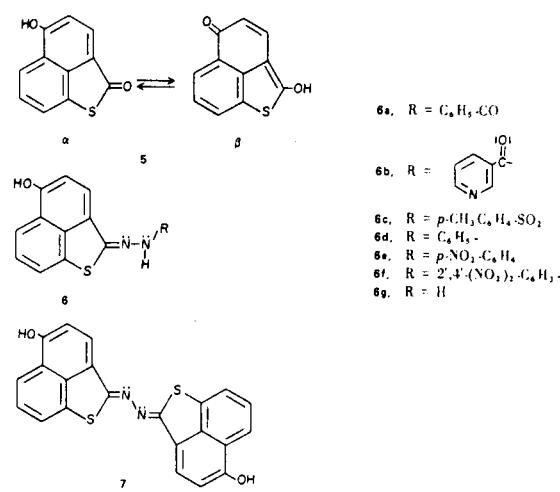
Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen zum Reaktionsverhalten sowohl des Ketons **1** als auch des Kations **2** gegenüber *N*- und *C*-nukleophilen Reaktanten mitgeteilt werden.



Bei der Umsetzung von **1** mit der doppeltäquivalenten Menge an primären Aminen **3** werden in relativ günstigen Ausbeuten 5-Hydroxy-2-iminothiapseudophenalenone **4** erhalten:

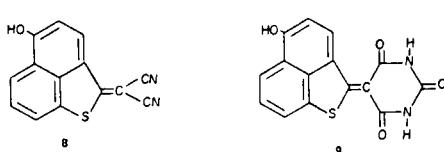


In keinem der untersuchten Fällen erfolgte die Bildung des 5-Imino-2-brom-thiapseudophenalenons, sondern es trat unter nukleophiler Substitution des Bromatoms in Stellung 2 durch das *N*-Nukleophil eine Reaktion ein, wobei als Reaktionsprodukte **4α** und **4β** zunächst angenommen werden müssen. Die sterisch günstigere Form stellt **4α** dar, wobei allerdings von uns bisher nicht unter-

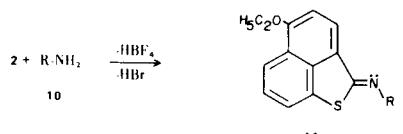


sucht worden ist, welche der beiden Formen tatsächlich vorliegen; dies soll späteren eingehenden Untersuchungen vorbehalten sein.

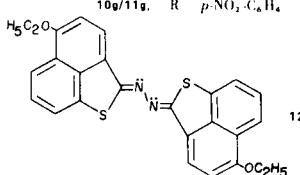
Wird andererseits **1** in wasserhaltigem Ethanol in der Hitze solvolytiert, so dürfte unter Rearomatisierung des Naphthalinsystems die Verbindung **5** in der Struktur **α** ausschliesslich entstanden sein. Die nukleophilen Carbonsäurehydrazide bzw. das *p*-Tolylsulfonylhydrazid als nukleophile Reaktanten mit unterschiedlichen pK<sub>b</sub>-Werten führen ebenfalls in einer Additions-Eliminierungsreaktion zu den Derivaten **6a-6q**; das Bromketon **1** und 5-Hydroxy-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-2-hydrazone (**6g**) ergab in Ethanol als Lösungsmittel das violett gefärbte Azin **7**. Auch im Falle der Verbindungen **6a-6q** konnten nach dünnenschichtchromatographischen Untersuchungen keine Hinweise auf syn-anti-Isomere aufgefunden werden, obwohl diese zunächst hatten erwarten werden müssen.



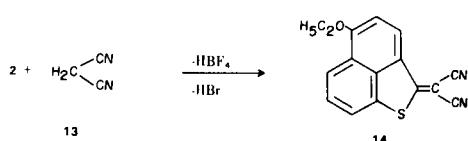
Hinsichtlich der Prüfung des Reaktionsverhaltens von **1** gegenüber *C*-Nukleophilen wurde zunächst die Acetanhydridmethode angewandt (5,6,7), welche jedoch infolge partieller Zersetzung von **1** bei längerem Erhitzen auf etwa 110° in Acetanhydrid aufgegeben worden ist. Es wurden daher äquimolare Mengen **1**, Malodinitril bzw. Barbitursäure und Ethyldiisopropylamin ("Hünig-Base") (**8**) in wasserfreiem Ethenchlorid 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt; bei Zugabe der "Hünig-Base" erfolgte sofort Rotfärbung der Lösung und nach beendetem Reaktionsgeschehen sowie nach entferntem Lösungsmittel konnten nach jeweiliger Zugabe von wässrigem Methanol die 5-hydroxy-thia-pseudophenafulvene **8** bzw. **9** als rote Kristalle isoliert werden. Nachdem das stabile, jedoch sehr feuchtigkeitsempfindliche 2-Bromthiaphseudophenaleniumtetrafluoroborat **2** (**3**) durch Alkylierung des Ketons **1** von uns synthetisiert und charakterisiert worden war, interessierte nunmehr dessen Reaktionsverhalten gegenüber den *N*-Nukleophilen **10**, welche mit **2** in Gegenwart einer



<b>10a/11a.</b>	R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10h/11h.</b>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-NH
<b>10b/11b.</b>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>10i/11i.</b>	R =  -CO-NH
<b>10c/11c.</b>	R = <i>p</i> -H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10k/11k.</b>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -CONH
<b>10d/11d.</b>	R = <i>p</i> -Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10l/11l.</b>	R = NC-CH <sub>2</sub> -CONH
<b>10e/11e.</b>	R = <i>p</i> -Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10m/11m.</b>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH
<b>10f/11f.</b>	R = <i>p</i> -NC-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10n/11n.</b>	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
<b>10g/11g.</b>	R = <i>p</i> -NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<b>10o/11o.</b>	R = 2,4(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



Hilfsbase unter Eliminierung von Bromid zu den 5-Ethoxy-2-imino-thiaphseudophenalenonen-2 (**11**) reagierte hatten. Andere Reaktionsprodukte, welche beispielsweise unter Substitution der Ethoxygruppe durch die Aminogruppe in Stellung 5 entstanden sein könnten, waren nicht nachzuweisen; es traten in allen untersuchten Fällen Produkte auf, welche auch über einen Additions-Eliminierungsmechanismus durch das *N*-Nukleophil bei gleichzeitiger Rearomatisierung des Naphthalinteils des Moleküls entstanden waren; wurde als bifunktionelles *N*-Nukleophil Hydrazin als Reaktant mit **2** eingesetzt, so resultierte in günstiger Ausbeute das Azin **12** in Form von violetten Kristallen.



Malonitril (**13**) als *C*-Nukleophil führte in analoger Weise in Gegenwart der Hilfsbase Ethyldiisopropylamin zum 5-Ethoxythiaphseudophenafulven **14**.

Der *Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG.*, Ludwigshafen/Rhein, dem *Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie*-, Frankfurt/Main, sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bon-Bad-Godesberg, danken wir für die stete und besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, Herrn W. Schubert (+) für die <sup>1</sup>H-NMR - und <sup>13</sup>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; sie wurden in der Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Zürich, bestimmt, die Massenspektren durch das Gerät Varian MAT 311; die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mit Bruker HX-90E, teilweise auch mit dem Gerät Varian T-60A. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gerät 321 hergestellt, die UV-Spektren mit dem DMR 10 der Fa. Zeiss, Oberkochen. Die Elementaranalysen wurden mit dem automatisch arbeitenden C,H,N - Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, durchgeführt.

### 5-Hydroxy-2-(tolylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**4a**).

Zu einer heißen Lösung von 500 mg (1,89 mmol) 2-Brom-5-oxo-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**1**) in 20 ml wasserfreiem Ethanol werden unter Rühren 406 mg (4,78 mmol) *p*-Toluidin gegeben. Die Lösung wird 15 min. unter Rückfluss erhitzt, der nach dem Erkalten ausgefallene Niederschlag abgesaugt und die nach Zugabe von Wasser ebenfalls gebildete Kristallfällung entfernt. Die gelben Kristalle wurden aus Ethanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 282-283°; Ausb. 506 mg (92% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 384 \text{ nm (16,510)}$ ; IR (Kalium-bromid): C = N 1625 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 291 (100, M<sup>+</sup>), 276 (13,5), 262 (8,3), 247 (8,4), 186 (16,5), 173 (6,0), 158 (16,5), 145 (14,3), 140 (22,6), 113 (15,1), 91 (45,8).

Anal. Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NOS (291,37): C, 74,20; H, 4,50; N, 4,91. Gef: C, 73,91; H, 4,42; N, 5,01.

### 5-Hydroxy-2-(phenylimin)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**4b**).

Verbindung **4b** wird erhalten aus 500 mg (1,89 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 351,6 mg (3,78 mmol) *p*-Carbethoxy-anilin analog **3a**; durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser waren gelbe Nadeln erhalten worden, Schmp. 259-260°; Ausb. 500 mg (95% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 382 \text{ nm (13,580)}$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3000-2500; C=N 1625; C-C aromat. = 1575, 1515 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 277 (100, M<sup>+</sup>), 248 (8,1), 186 (32,9), 172 (3,9), 158 (15,0), 156 (14,5), 145 (16,7), 140 (11,1), 113 (8,1), 102 (18,8), 77 (32,9).

Anal. Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NOS (277,34): C, 73,62; H, 4,00; N, 5,05. Gef: C, 73,89; H, 3,89; N, 5,13.

### 5-Hydroxy-2-(4'-carbethoxyphenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**4c**).

Verbindung **4c** wird erhalten aus 500 mg (1,89 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 578 mg (3,78 mmol) *p*-Carbethoxy-anilin analog **3a**; durch Umkristallisation aus Ethanol waren gelbe Nadeln erhalten worden, Schmp. 245-246°; Ausb. 586 mg (89%

d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 389 \text{ nm} (20,710)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3350; C=C 1690; C=N 1620; C-C aromat. 1575, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 349 (100, M<sup>+</sup>), 321 (50,0), 304 (57,3), 276 (29,5), 275 (14,0), 247 (14,1), 246 (13,2), 186 (15,1), 172 (3,2), 158 (13,4), 145 (5,7), 140 (5,3), 114 (7,0), 102 (9,6).

*Anal.* Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S (349,41): C, 68,75; H, 4,33; N, 4,01. Gef: C, 68,50; H, 4,28; N, 4,23.

5-Hydroxy-2-(4'-Chlorophenylimino)-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**4d**).

Verbindung **4d** wird erhalten aus 500 mg (1,89 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 480 mg (3,78 mmol) *p*-Chloranilin analog **3a**; durch Umkristallisation aus Ethanol werden gelbe Nadeln erhalten worden, Schmp. 271-272°; Ausb. 545 mg (92% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 380 \text{ nm} (17,500)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3000-2500; C=N 1615; C-C aromat. 1570, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 311 (100, M<sup>+</sup>), 275 (24,1), 246 (15,0), 176 (15,9), 172 (6,5), 158 (13,8), 145 (19,8), 140 (16,9), 113 (12,2), 102 (26,1).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>CINOS (311,79): C, 65,49; H, 3,23; N, 4,50. Gef: C, 65,22; H, 3,20; N, 4,34.

5-Hydroxy-2-(4'-bromphenylimino)-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**4e**).

Verbindung **4e** wird erhalten aus 500 mg (1,89 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 650 mg (3,78 mmol) *p*-Bromanilin analog **3a**; durch Umkristallisation aus Ethanol werden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 258-259°; Ausb. 612 mg (91% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 384 \text{ nm} (18,030)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3000-2500; C=N 1620; C-C aromat. 1575, 1610  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 358 (100), 356 (95,5), 329 (3,0), 327 (2,5), 275 (23,1), 246 (10,3), 186 (5,8), 172 (2,5), 158 (5,8), 145 (5,1), 140 (5,1), 113 (3,5), 102 (8,3).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>BrNOS (355,24): C, 57,48; H, 2,84; N, 3,94. Gef: C, 57,32; H, 2,61; N, 4,00.

5-Hydroxy-2-(4'-cyanophenylimino)-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**4f**).

Verbindung **4f** wird erhalten aus 500 mg (1,89 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Ethanol und 484 mg (3,78 mmol) *p*-Aminobenzonitril analog **3a**; durch Umkristallisation aus Ethanol werden orange-gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 315° (Zers.); Ausb. 500 mg (87% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 396 \text{ nm} (18,050)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3300; C≡N 2240; C=N 1630; C-C aromat. 1580, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 302 (100, M<sup>+</sup>), 275 (7,2), 246 (6,8), 186 (25,2), 173 (9,5), 158 (14,3), 145 (21,1), 140 (17,0), 115 (21,8), 102 (64,0).

*Anal.* Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS (302,35): C, 71,50; H, 3,33; N, 9,27. Gef: C, 71,31; H, 3,20; N, 9,31.

5-Hydroxy-2-(4'-nitrophenylimino)-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**4g**).

Zu einer Lösung von 500 mg (1,89 mmol) **1** in einem Gemisch aus 10 ml wasserfreiem Ethanol und 8 ml wasserfreiem Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur unter Röhern 261 mg (1,89 mmol) *p*-Nitranilin gegeben. Nach 10 Minuten fällt ein flockiger, gelber Niederschlag aus und nach 24 stdgm Stehen wird der Niederschlag abfiltriert. Durch Umkristallisation aus Dimethylformamid/Wasser wurden orange-rote Nadeln erhalten, Schmp. 271-272°; Ausb. 569 mg (93% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 392 \text{ nm} (12,900)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3400; C=N 1625; C-C aromat. 1580, 1520  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 322 (100, M<sup>+</sup>), 292 (45,5), 276 (31,8), 275 (15,5), 247 (15,9),

246 (18,2), 173 (31,1), 158 (17,4), 145 (13,6), 102 (19,6).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (322,34): C, 63,34; H, 3,13; N, 8,69. Gef: C, 63,29; H, 3,03; N, 8,71.

5-Hydroxy-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-2-on (**5**).

Verbindung **1** (500 mg, 1,89 mmol) werden in 16 ml wasserhaltigem Ethanol 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt, erkalten gelassen und nach wenigen Minuten fällt ein Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser werden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 256-257°; Ausb. 346 mg (90% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 356 \text{ nm} (12,040)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3150; C=O 1635; C-C aromat. 1580, 1500, 1410, 1360, 1290  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 202 (100, M<sup>+</sup>), 174 (38,5), 146 (32,7), 145 (29,8), 113 (3,8), 102 (34,0), 101 (12,4).

*Anal.* Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S (202,23): C, 65,32; H, 2,99; S, 15,85. Gef: 65,30; H, 2,98; S, 15,86.

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

Zu einer Lösung von 500 mg (1,89 mmol) **1** in einem Gemisch aus 10 ml wasserfreiem Ethanol und 10 ml wasserfreiem Chloroform werden 501,6 mg (3,78 mmol) *N*-Benzoylhydrazid und 4 Tropfen konz. Salzsäure gegeben, die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der ausgefallene flockige Niederschlag wird abgesaugt, aus Dioxan/Ethanol umkristallisiert; es bildeten sich hellgelbe Nadeln, Schmp. 279-280°; Ausb. 450 mg (74% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 402 (18,380)$ , 385 nm (22,500); IR (Kalium-bromid): OH und NH breit 3300-3000; C=O 1660, C=N 1625, C-C aromat. 1580, 1510  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 320 (32,0, M<sup>+</sup>), 291 (5,8), 215 (31,1), 201 (26,2), 186 (11,7), 173 (8,7), 158 (9,7), 146 (6,3), 145 (4,9), 115 (27,2), 105 (100), 101 (6,8), 77 (58,3).

*Anal.* Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (320,37): C, 67,48; H, 3,78; N, 8,74. Gef: C, 67,15; H, 3,71; N, 8,67.

5-Hydroxy-2-nicotinoylhydrazone-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**6b**).

Verbindung **6b** ist zugänglich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 259 mg (1,89 mmol) Nicotinsäurehydrazid analog **6a**. Durch Umkristallisation aus wässrigem Ethanol gelbe Nadeln, Schmp. 259-260°; Ausb. 555 mg (91% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 388 \text{ nm} (19,510)$ ; IR (Kalium-bromid): OII, NH 3300-3000; C=N 1625; C-C aromat. 1580, 1500; C=O 1660  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 321 (55,5, M<sup>+</sup>), 292 (5,0), 243 (22,0), 229 (8,8), 215 (100), 201 (67,3), 186 (33,5), 173 (18,3), 158 (24,2), 146 (12,4), 140 (19,7), 115 (43,8), 106 (43,8), 102 (8,7), 78 (51,0).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (321,36): C, 63,54; H, 3,45; N, 13,08. Gef: C, 63,29; H, 3,34; N, 13,08.

5-Hydroxy-2-(*p*-toluolsulfonsäurehydrazonyl)-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen (**6c**).

Verbindung **6c** ist zugänglich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 353 mg (1,89 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid analog **6a**. Durch Umkristallisation aus Ethanol/Wasser bildeten sich gelbe Nadeln, Schmp. 178-179°; Ausb. 608 mg (87% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 374 \text{ nm} (16,530)$ ; IR (Kalium-bromid): OH 3300, NH 3200, C=N 1620, C-C aromat. 1590, 1500, SO<sub>2</sub> 1340, 1170  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 370 (7,1, M<sup>+</sup>), 306 (10,6), 215 (21,9), 185 (40,8), 172 (31,0), 158 (29,6), 145 (15,5), 113 (36,6), 91 (100).

*Anal.* Ber. für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (370,45): C, 58,36; H, 3,81; N, 7,56. Gef: C, 58,02; H, 3,56; N, 7,46.

**5-Hydroxy-2-(phenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (6d).**

Verbindung **6d** ist zugänglich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 110,4 mg (3,78 mmol) frisch dest. Phenylhydrazin analog **6a**. Es bildeten sich orange-gelbe Kristalle, Schmp. 204–205°; Ausb. 330 mg (59% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 434$  nm (20 000); IR (Kalium-bromid): OH 3300, NH 3160, C=N 1640, C-C aromat. 1590, 1500 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 292 (16,0, M<sup>+</sup>), 277 (100), 248 (11,6), 201 (3,4), 186 (16,0), 173 (7,3), 158 (11,6), 145 (13,0), 140 (10,1), 113 (10,1), 102 (11,3).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS (292,36): C, 69,84; H, 4,14; N, 9,68. Gef.: C, 69,58; H, 3,99; N, 9,86.

**5-Hydroxy-2-(*p*-nitrophenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (6e).**

Verbindung **6e** bildete sich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 353 mg (3,78 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin analog **6a**. Violette Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Dimethylformamid/Ethylchlorid erhalten, Schmp. 304–305°; Ausb. 564 mg (88% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 430$  nm (18 210); IR (Kalium-bromid): OH 3450, NH 3300, C-C aromat. 1600, 1500 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 337 (15,2, M<sup>+</sup>), 321 (9,8), 307 (16,3), 291 (14,1), 275 (10,9), 247 (5,4), 201 (60,9), 185 (100), 173 (26,1), 173 (26,1), 157 (43,5), 145 (13,0), 140 (10,9), 113 (45,7), 102 (10,9).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S (337,36): C, 60,53; H, 3,29; N, 12,46. Gef.: C, 60,29; H, 3,23; N, 12,35.

**5-Hydroxy-2(2',4'-dinitrophenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (6f).**

Verbindung **6f** bildete sich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 374,5 mg (1,89 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin analog **6a**. Violett-rote Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Dimethylformamid/Ethylchlorid erhalten, Schmp. 282–283°; Ausb. 630 mg (87% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 430$  nm (16 470); IR (Kalium-bromid): OH 3300, NH 3100, C=N 1610, C-C aromat. 1490, 1500 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 382 (60,5, M<sup>+</sup>), 365 (10,3), 348 (100), 336 (5,3), 290 (11,3), 274

(22,0), 246 (13,1), 201 (31,7), 185 (88,4), 171 (30,8), 157 (52,5), 145 (19,0), 140 (9,5), 113 (35,3), 101 (8,0).

*Anal.* Ber. für C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S (382,36): C, 53,40; H, 2,64; N, 14,65. Gef.: C, 53,29; H, 2,97; N, 14,51.

**5-Hydroxy-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2-hydrazen (6g).**

Verbindung **6g** bildete sich aus 500 mg (1,89 mmol) **1** und 189 mg (3,78 mmol) 100 proz. Hydrazinhydrat analog **4a**. Schwach gelbe Nadeln wurden durch Umkristallisation aus Dioxan/Wasser erhalten, Schmp. 279–280°; Ausb. 350 mg (85% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 373$  nm (17 940); IR (Kalium-bromid): OH 3000–2500 (breit), NH<sub>2</sub> 3300, 3180, C=N 1635, C-C aromat. 1600, 1570, 1510 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 216 (100, M<sup>+</sup>), 201 (32,3), 186 (56,5), 173 (16,1), 158 (55,0), 146 (12,9), 140 (19,3), 113 (44,6), 101 (21,0).

*Anal.* Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS (216,26): C, 61,09; H, 3,73; N, 12,95. Gef.: C, 61,08; H, 3,56; N, 12,86.

**5,5'-Dihydroxy-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2,2'azin (7).**

Verbindung **1** (425 mg, 1,6 mmol) und 350 mg (1,6 mmol) 5-Hydroxy-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2-hydrazen (**6g**) werden in einem Gemisch aus 9 ml wasserfreiem Ethanol und 8 ml wasserfreiem Methylenchlorid suspendiert. Zur Suspension werden 3 Tropfen konz. Salzsäure gegeben und die Reaktionsmischung

1 Woche bei Raumtemp. gerührt; der dunkelviolette Niederschlag wird abgesaugt und mit Ethanol sowie Methylenchlorid gut gewaschen. Das Rohprodukt wird dickschichtchromatographisch an Kieselgel GF<sub>254</sub> "Merck" gereinigt; zum Auftragen wird die Substanz in Dimethylformamid gelöst, als Laufmittel wird Chloroform/Essigester 1:1 verwendet. Es bilden sich violette Kristalle, Schmp. 349–350° (Zers.); Ausb. 420 mg (70% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 495$  (19 740), 464 (21 920), 440 nm (14 100); IR (Kalium-bromid): OH 3400, C=N 1620, C-C aromat. 1580, 1510 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 400 (41,3, M<sup>+</sup>), 201 (100), 185 (9,8), 173 (22,3), 156 (10,8), 146 (15,2), 140 (21,4), 113 (6,5), 102 (9,8).

*Anal.* Ber. für C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (400,28): C, 65,98; H, 3,02; N, 6,00. Gef.: C, 65,64; H, 3,98; N, 6,25.

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

Zu einer Lösung von 500 mg (1,89 mmol) **1** und 124,5 mg (1,89 mmol) Malodinitril in 8 ml wasserfreiem Ethylenchlorid werden 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin ("Hünig-Base") gegeben. Die sofort tiefrot gewordene Lösung wird 30 min unter Rückfluss erhitzt, erkalten gelassen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt; anschliessend wird der Rückstand in 10 ml Methanol gelöst, langsam mit Wasser versetzt. Der rote Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; es bildeten sich rote Kristalle, Schmp. 294–295° (Zers.); Ausb. 360 mg (76% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 492$  nm (22 900); IR (Kalium-bromid): OH 3450, C≡N 2220, C=N 1620, C-C aromat. 1590, 1500 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e = 250 (100, M<sup>+</sup>), 221 (30,3), 195 (19,1), 169 (10,3), 151 (11,8), 125 (10,3).

*Anal.* Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS (250,26): C, 67,19; H, 2,41; N, 11,19. Gef.: C, 66,95; H, 2,33; N, 11,07.

**5-Hydroxy-2(5'-methylene-barbitursäure)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (9).**

Verbindung **1** (500 mg, 1,89 mmol) und 230 mg (1,8 mmol) Barbitursäure werden in einem Gemisch aus 3,85 ml Acetanhydrid und 1,9 ml Eisessig langsam zum Sieden erhitzt; ab 80° wird die Lösung schnell dunkelrot, ein Niederschlag fällt aus. Nach weiteren 10 min wird erkalten gelassen, das Rohprodukt abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es waren dunkelrote Kristalle entstanden, Schmp. 350° (Zers.): Ausb. 496 mg (84% d. Th.); IR (Kalium-bromid): NH 3200, 3050, C=O 1725 cm<sup>-1</sup>; MS (80 eV): m/e (%) = 312 (100, M<sup>+</sup>), 268 (20,0), 240 (5,9), 226 (4,7), 198 (20,0), 169 (10,6).

*Anal.* Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (312,23): C, 57,68; H, 2,58; N, 8,96. Gef.: C, 57,28; H, 2,78; N, 8,78.

**5-Ethoxy-2-(tolylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11a).**

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren bei Raumtemp. 203 mg (1,89 mmol) *p*-Toluidin eingetragen, anschliessend tropfenweise noch 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin und röhrt noch 10 min. Der braungelbe Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Nach Entfärben des dunkelbraun gefärbten Filtrats mit Aktivkohle wird unter Zusatz von Wasser weiterer Niederschlag gefällt; durch Umkristallisation aus Ethanol werden hellgelbe Nadeln erhalten, Schmp. 158–159°; Ausb. 110 mg (18% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 376$  nm (12 090); IR (Kalium-bromid): C=N 1617, C-C aromat. 1580, 1490 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,73 (t, CH<sub>3</sub>, J = 7 Hz), 4,57 (q, -CH<sub>2</sub>-J = 7 Hz), 2,50 (s, CH<sub>3</sub>), 7,29–8,89 ppm (m, Aromaten-II); MS (80 eV): m/e (%) = 319 (100, M<sup>+</sup>), 291 (55,3), 290 (66,7), 275 (16,4), 262 (10,1), 247 (10,5), 186 (9,1), 173 (6,9), 158 (6,4), 145 (19,2), 140 (9,2), 113 (11,9), 101 (8,2).

91 (24,7).

*Anal.* Ber. für  $C_{20}H_{17}NOS$  (319,43): C, 75,20; H, 5,37; N, 4,39. Gef: C, 75,27; H, 5,39; N, 4,31.

5-Ethoxy-2-(phenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11b**).

Verbindung **11b** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 93 mg (1,89 mmol) frisch destilliertem Anilin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**. Es wurden hellgelbe Nadeln erhalten, Schmp. 119-120°; Ausb. 100 mg (17% d. Th.); IR (Kalium-bromid): C=N 1630, C-C aromat. 1580, 1490  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,73 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7 Hz), 4,57 (q, -OCH<sub>2</sub>-,  $J$  = 7 Hz), 8,25 (s, Phenyl-H), 8,92 (d, H<sup>3</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,57 (d, H<sup>4</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,61-8,09 (m, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 8,52 (dd, *J*<sub>ortho</sub> = 8 Hz, *J*<sub>meta</sub> = 1 Hz); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 372 nm (20 850); MS (80 eV): m/e (%) = 305 (100, M<sup>+</sup>), 277 (61,3), 248 (8,5), 173 (10,6), 158 (3,4), 145 (11,9), 140 (3,0), 113 (3,0), 102 (3,0), 77 (13,6).

*Anal.* Ber. für  $C_{19}H_{15}NOS$  (305,40): C, 74,72; H, 4,95; N, 4,59. Gef: 74,60; H, 5,04; N, 4,44.

5-Ethoxy-2-(4'-carbethoxy-phenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11c**).

Verbindung **11c** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 312 mg (1,89 mmol) *p*-Carbethoxy-anilin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**. Es entstanden durch Umkristallisation aus Ethanol hellgelbe Nadeln, Schmp. 182-183°; Ausb. 220 mg (34% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 381 nm (11 530); MS (80 eV): m/e (%) = 377 (100, M<sup>+</sup>), 349 (49,52), 332 (13,1), 321 (41,85), 304 (39,3), 292 (1,92), 276 (34,19), 246 (20,13), 189 (7,99), 173 (3,2), 158 (6,07), 145 (7,99), 140 (4,5), 113 (4,47), 102 (11,0).

*Anal.* Ber. für  $C_{22}H_{19}NO_3S$  (377,46): C, 70,01; H, 5,07; N, 3,71. Gef: 69,99; H, 4,98; N, 3,75.

5-Ethoxy-2-(4'-chlorphenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11d**).

Verbindung **11d** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 240 mg (1,89 mmol) *p*-Chloranilin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**; durch Umkristallisation aus Ethanol waren gelbe Nadeln entstanden, Schmp. 184-185°; Ausb. 310 mg (48% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 383 nm (15 260); IR (Kalium-bromid): C=N 1625, C-C aromat. 1585, 1490  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 399 (100, M<sup>+</sup>), 313 (79,0), 311 (96,0), 282 (17,0), 275 (85,0), 246 (44,0), 186 (18,5), 173 (19,5), 156 (34,5), 145 (42,0), 140 (11,0), 113 (17,5), 101 (23,5).

*Anal.* Ber. für  $C_{19}H_{14}ClNOS$  (339,84): C, 67,15; H, 4,15; N, 4,14. Gef: C, 67,15; H, 4,18; N, 4,17.

5-Ethoxy-2-(4'-bromphenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11e**).

Verbindung **11e** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 325 mg (1,89 mmol) *o*-Bromanilin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**. Durch Umkristallisation aus Ethanol waren gelbe Nadeln entstanden, Schmp. 204-205°; Ausb. 250 mg (36% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 383 nm (13 520),  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,77, (1,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7 Hz), 4,64 (q, -OCH<sub>2</sub>-,  $J$  = 7 Hz), 7,8 (d, H<sup>2</sup>', H<sup>6</sup>,  $J$  = 9 Hz), 6,75 (d, H<sup>3</sup>', H<sup>5</sup>',  $J$  = 9 Hz), 8,80 (d, H<sup>3</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,44 (d, H<sup>4</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,67-8,24 (m, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 8,51 ppm (dd,  $J_O$  = 8 Hz,  $J_M$  = 1 Hz); MS (80 eV): m/e (%) = 385 (100, M<sup>+</sup>), 383 (94,5), 357 (53,5), 355 (52,8), 275 (41,7), 246 (26,0), 186 (9,4), 173 (11,0), 158 (7,1), 145 (18,1), 140 (4,7), 113 (4,7), 102 (6,3).

*Anal.* Ber. für  $C_{19}H_{14}BrNOS$  (384,30): C, 59,38; H, 3,67; N, 3,64. Gef: C, 59,21; H, 3,91; N, 3,80.

5-Ethoxy-2-(4'-cyanophenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11f**).

Verbindung **11f** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 283 mg (1,89 mmol) *p*-Cyanoanilin und 448 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**. Aus Dioxan/Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 184-185°; Ausb. 220 mg (35% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 382 nm (15 160);  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,77 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7 Hz), 4,68 (q, -OCH<sub>2</sub>,  $J$  = 7 Hz), 8,30 (d, H<sup>2</sup>', H<sup>6</sup>',  $J$  = 9 Hz), 7,62 (d, H<sup>3</sup>', H<sup>5</sup>,  $J$  = 9 Hz), 8,91 (d, H<sup>3</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,53 (d, H<sup>4</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,76-8,34 (m, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>), 8,6 ppm (dd, H<sup>6</sup>,  $J_O$  = 9 Hz,  $J_M$  = 1 Hz); IR (Kalium-bromid): C≡N 2240, C=N 1630, C-C aromat. 1580, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 330 (52,5, M<sup>+</sup>), 302 (84,9), 301 (100), 273 (33,8), 246 (16,5), 186 (7,9), 173 (12,9), 158 (10,8), 145 (35,3), 140 (7,9), 113 (11,5), 101 (13,7).

*Anal.* Ber. für  $C_{20}H_{14}N_2OS$  (330,41): C, 72,70; H, 4,27; N, 8,48. Gef: C, 72,91; H, 4,09; N, 8,34.

5-Ethoxy-2-(4'-nitrophenylimino)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11g**).

Verbindung **11g** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2**, 260 mg (1,89 mmol) *p*-Nitranilin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog **11a**. Durch Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 203-204°; Ausb. 350 mg (52% d.Th.). UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 390 nm (17 360); IR (Kalium-bromid): C=N 1615, C-C aromat. 1580, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,77 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7 Hz), 4,7 (q, -OCH<sub>2</sub>,  $J$  = 7 Hz), 8,62 (d, H<sup>2</sup>', H<sup>6</sup>'), 7,98 (d, H<sup>3</sup>', H<sup>5</sup>',  $J$  = 9 Hz), 8,94 (d, H<sup>3</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,54 (d, H<sup>4</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,73-8,78 ppm (m, H<sup>5</sup>, H<sup>6</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>); MS (80 eV): m/e (%) = 350 (82,0, M<sup>+</sup>), 322 (65,6), 320 (71,6), 291 (100), 276 (43,2), 264 (13,0), 246 (59,7), 186 (26,8), 173 (6,0), 158 (29,8), 146 (44,7), 140 (22,3), 113 (34,3), 101 (20,0).

*Anal.* Ber. für  $C_{19}H_{14}N_2O_3S$  (350,40): C, 65,13; H, 4,03; N, 8,00. Gef: C, 64,97; H, 4,04; N, 7,77.

5-Ethoxy-2-benzoylhydrazone-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11h**).

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) **2** in 25 ml wasserfreiem Ethanol werden 501,6 mg (3,78 mmol) *N*-Benzoylhydrazid gegeben; nach 20 min fällt ein gelber voluminöser Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Durch Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 237-238°; Ausb. 348 mg (54% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 382 nm (19 220); IR (Kalium-bromid):  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz, Perfluor-essigsäure):  $\delta$  = 1,75 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $J$  = 7 Hz), 4,64 (q, -OCH<sub>2</sub>-,  $J$  = 7 Hz), 8,87 (d, H<sup>3</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,43 (d, H<sup>4</sup>,  $J$  = 9 Hz), 7,75-8,22 (m, H<sup>5</sup>, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>, Aromaten-H), 8,56 (dd, H<sup>6</sup>,  $J_O$  = 9 Hz,  $J_M$  = 1 Hz); MS (80 eV): m/e (%) = 348 (100, M<sup>+</sup>), 319 (23,8), 291 (9,5), 243 (94,1), 229 (27,4), 215 (14,3), 201 (13,0), 187 (7,1), 173 (11,9), 158 (6,0), 145 (6,0), 140 (14,3), 115 (10,7), 104 (33,3), 101 (18,1), 77 (36,9).

*Anal.* Ber. für  $C_{20}H_{16}N_2O_2S$  (348,42): C, 68,95; H, 4,63; N, 8,04. Gef: C, 68,87; H, 4,57; N, 8,05.

5-Ethoxy-2-(nicotinoylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (**11i**).

Verbindung **11i** bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) **2** und 519 mg (3,78 mmol) Nicotinoylhydrazin analog **11h**. Durch Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 226-227°; Ausb. 360 mg (54% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 386 nm (22 350); IR (Kalium-bromid): NH 3130,

$C=O$  1635,  $C=N$  1610, C-C aromat. 1560-1590 und 1510  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 349 (17,1), 321 (39,0), 292 (3,3), 243 (26,2), 229 (14,6), 215 (70,0), 201 (100), 186 (30,1), 173 (20,3), 158 (20,3), 146 (16,3), 140 (29,3), 115 (55,4), 106 (73,2), 102 (13,8) 78 (96,7).

Anal. Ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_2S$  (349,41): C, 65,31; H, 4,33; N, 12,03. Gef: C, 65,31; H, 4,27; N, 12,20.

5-Ethoxy-2-(phenylacetylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11k).

Verbindung 11k bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) 2 und 284 mg (1,89 mmol) Phenylsäurehydrazid analog 11k. Durch Umkristallisation aus Benzol/Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 201-202°; Ausb. 180 mg (26%); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 394 nm (21 090); IR (Kalium-bromid): NH 3155,  $C=O$  1650,  $C=N$  1610, C-C aromat. 1570, 1530 und 1430  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 362 (24,8,  $M^+$ ), 271 (13,5), 243 (15,8), 229 (33,8), 215 (28,1), 202 (39,4), 186 (16,8), 172 (13,5), 158 (10,0), 145 (7,8), 140 (22,5), 115 (33,8), 102 (6,0), 91 (100), 77 (18,0).

Anal. Ber. für  $C_{21}H_{18}N_2O_2S$  (362,45): C, 69,59; H, 5,01; N, 7,73. Gef: C, 69,54; H, 4,82; N, 7,79.

5-Ethoxy-2-(cyanacetylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11l).

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) 2 in 5 ml wasserfreiem Acetonitril wird eine Lösung von 188 mg (1,89 mmol) Cyanessigsäurehydrazid in 5 ml wasserfreiem Acetonitril unter Röhren bei Raumtemp. gegeben, anschliessend 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin. Nach 20 min wird der Niederschlag abgesaugt, durch Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 228-229°: Ausb. 310 mg (53% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 392 nm (20 520); IR (Kalium-bromid): NH 3170,  $C\equiv N$  2260,  $C=O$  1680,  $C=N$  1615, C-C aromat. 1580, 1490  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 311 (100,  $M^+$ ), 282 (11,1), 271 (17,6), 243 (27,8), 229 (54,6), 215 (33,3), 202 (25,8), 186 (25,0), 172 (25,0), 158 (16,7), 145 (14,0), 140 (33,3), 115 (54,6), 101 (50,0).

Anal. Ber. für  $C_{16}H_{13}N_3O_2S$  (311,36): C, 61,72; H, 4,21; N, 13,50. Gef: C, 61,56; H, 4,17; N, 13,50.

5-Ethoxy-2-(phenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11m).

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) 2 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Röhren bei Raumtemp. 206 mg (1,89 mmol) frist dest. Phenylhydrazin getropft, anschliessend ebenfalls tropfenweise 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin, der Niederschlag wird abgesaugt. Das Filtrat wird mit Aktivkohle entfärbt, mit Wasser weiteres Rohprodukt gefällt. Durch Umkristallisation aus Ethanol wurden gelbe Nadeln erhalten, Schmp. 134-135°; Ausb. 294 mg (48% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 414 nm (13 540); IR (Kalium-bromid): NH 3300,  $C=N$  1610, C-C aromat. 1590, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 320 (100,  $M^+$ ), 305 (2,5), 291 (86,8), 229 (17,8), 201 (28,1), 187 (14,8), 172 (11,9), 156 (23,7), 146 (13,4), 140 (9,6), 113 (8,15), 101 (5,2), 77 (96,5).

Anal. Ber. für  $C_{19}H_{16}N_2OS$  (320,41): C, 71,22; H, 5,03; N, 8,74. Gef: 71,08; H, 4,99; N, 8,79.

5-Ethoxy-2-(4'-nitrophenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11n).

Verbindung 11n bildete sich aus 179,9 mg (1,89 mmol) 2, 299 mg (1,89 mmol) *p*-Nitrophenylhydrazin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog 11m. Durch Umkristallisation aus Dioxan/Athlyenchlorid wurden violette Nadeln erhalten, Schmp. 234-235°: Ausb. 250 mg (36% d. Th.). UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 440 nm (34 810); IR (Kalium-bromid): NH 3280,  $C=N$  1610, C-C aromat. 1590, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 365 (100,  $M^+$ ), 349 (5,5), 336 (69,0), 319 (5,8), 304 (10,0),

290 (20,9), 229 (12,2), 200 (36,0), 185 (37,4), 172 (26,6), 156 (46,0), 145 (18,0), 140 (15,8), 113 (29,5), 101 (9,8).

Anal. Ber. für  $C_{19}H_{15}N_3O_3S$  (365,41): C, 62,45; H, 4,14; N, 11,50; S, 8,78. Gef: C, 62,30; H, 4,01; N, 11,66; S, 8,72.

5-Ethoxy-2-(2',4'-dinitrophenylhydrazone)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (11o).

Verbindung 11o bildete sich aus 719,9 mg (1,89 mmol) 2, 374,5 mg (1,89 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin analog 11n. Violette Nadeln wurden durch Umkristallisation aus Dioxan/Wasser erhalten, Schmp. 280-281°; Ausb. 399 mg (51% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 430 nm (15 830); IR (Kalium-bromid): NH 3220,  $C=N$  1610, C-C aromat. 1590, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 410 (100,  $M^+$ ), 393 (15,0), 381 (16,2), 364 (6,3), 348 (6,3), 336 (16,25), 320 (21,3) 318 (13,75), 289 (25,0), 229 (98,8), 200 (70,0), 186 (27,5), 173 (27,5), 156 (32,5), 145 (42,2), 140 (43,8), 113 (25,0), 102 (32,5).

Anal. Ber. für  $C_{19}H_{14}N_4O_5S$  (410,41): C, 55,61; H, 3,44; N, 13,65. Gef: C, 55,51; H, 3,45; N, 13,57.

5,5'-Diethoxy-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen-2,2'-azin (12).

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) 2 in 10 ml wasserfreiem Athlyenchlorid werden 189 mg (3,78 mmol) 100 proz. Hydrazinhydrat gegeben; die Lösung färbt sich sofort tief violett, nach 20 min wird Athlyenchlorid entfernt und Methanol sowie Wasser langsam zugegeben. Die violetten Kristalle werden abgesaugt, Schmp. 133-135°; Ausb. 340 mg (39% d. Th.); UV (Methanol):  $\lambda$  max ( $\epsilon$ ) = 495 (17 500), 464 (19 370), 433 nm (17 500); IR (Kalium-bromid):  $C=N$  1635, C-C aromat. 1580, 1500  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 456 (100,  $M^+$ ), 428 (80,1), 400 (51,8), 229 (14,9), 200 (38,9), 185 (46,5), 156 (16,7), 145 (3,8), 101 (4,0).

Anal. Ber. für  $C_{26}H_{20}N_2O_2S$  (456,59): C, 68,40; H, 4,42; N, 6,14. Gef: C, 68,11; H, 4,18; N, 6,01.

5-Ethoxy-2-(dicyanmethylen)-5*H*-naphtho[1,8-*bc*]thiophen (14).

Zu einer Lösung von 719,9 mg (1,89 mmol) 2 in 10 ml wasserfreiem Acetonitril werden unter Röhren bei Raumtemp. 125 mg (1,89 mmol) Malodinitril gegeben, anschliessend 488 mg (3,78 mmol) Ethyldiisopropylamin; die Reaktionslösung färbt sich sofort dunkelrot. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann über Nacht auf -15° abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, zweimal aus Ethanol umkristallisiert; es bildeten sich tiefrote Kristalle, Schmp. 249-250°; Ausb. 290 mg (55% d. Th.); IR (Kalium-bromid):  $C\equiv N$  2225,  $C=C$  1620, C-C aromat. 1660, 1615  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (80 eV): m/e (%) = 278 (49,6,  $M^+$ ), 250 (100), 221 (28,6), 195 (11,8), 169 (5,8), 151 (5,1).

Anal. Ber. für  $C_{16}H_{10}N_2OS$  (278,33): C, 69,04; H, 3,62; N, 10,06. Gef: C, 68,96; H, 3,24; N, 9,96.

## LITERATURVERZEICHNIS

(1) XII. Mitteilung: "Heterocyclische 12- $\pi$ - und 14- $\pi$ -Systeme" Als XI. Mitteilung gilt: R. Neidlein und A. D. Kraemer, *J. Heterocyclic Chem.*, im Druck.

(2) Nach Vorträgen von R. Neidlein an den Departments of Chemistry und Applied Chemistry der Universitäten London, Salford/Manchester, Konstanz, Marburg/Lahn, Münster, Tel-Aviv, Tokio, Würzburg.

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

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

(5) J. Kelemen und R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 1908 (1962).

(6) F. Eiden, *Arch. Pharm.*, **293**, 404 (1960).

(7) L. L. Woods, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1440 (1958).

(8) S. Hünig und M. Kiessel, *Chem. Ber.*, **91**, 380 (1958).