

This article was downloaded by:  
On: 29 January 2011  
Access details: Access Details: Free Access  
Publisher Taylor & Francis  
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XIII.<sup>1</sup> 2,11-DIALKYLDINAPHTHO-[1,2-B: 2',1'-D]-THIOPHENE UND 2,12-DIALKYLDINAPHTHO-[1,2-B: 2',1'-E]-1,4-DITHIINE

Gunter Nink<sup>a</sup>; Friedrich Boberg<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal, Erdöltechnik, Erdölchemie

**To cite this Article** Nink, Gunter and Boberg, Friedrich(1991) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XIII.<sup>1</sup> 2,11-DIALKYLDINAPHTHO-[1,2-B: 2',1'-D]-THIOPHENE UND 2,12-DIALKYLDINAPHTHO-[1,2-B: 2',1'-E]-1,4-DITHIINE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 57: 3, 227 – 233

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509108038854

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038854>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XIII.<sup>1</sup>

## 2,11-DIALKYLDINAPHTHO-[1,2-B: 2',1'-D]- THIOPHENE UND 2,12-DIALKYLDINAPHTHO- [1,2-B: 2',1'-E]-1,4-DITHIINE

GUNTER NINK und FRIEDRICH BOBERG\*

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal,  
Leibnizstraße 6, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Sonderforschungsbereich 134  
Erdöltechnik-Erdölchemie*

(Received August 14, 1990)

Starting with 7-alkyl-2-bromo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ones **1**, 2,11-dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes **9** and 2,12-dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiines **8** are synthesized according to Scheme 2. The annellation on **9** is proved by nmr-data.

Ausgehend von 7-Alkyl-2-brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen **1** werden nach Schema 2 2,11-Dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **9** und 2,12-Dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiine **8** synthetisiert. NMR-Daten beweisen die Anellierung bei **9**.

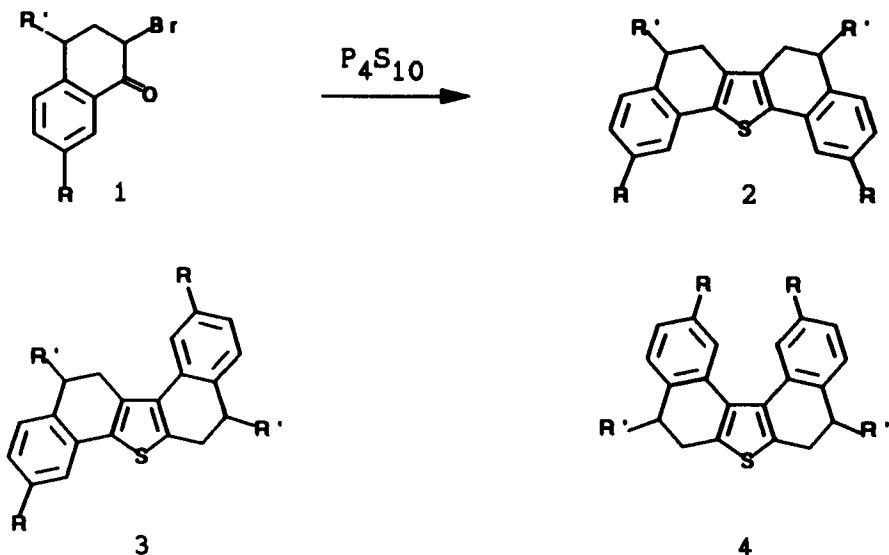
**Key words:** 7-Alkyl-2-bromo-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ones; 2,11-dialkyl-5,6,7,8-tetrahydro-dinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes; 2,11-dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes; 2,2'-thiobis(1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ones); 2,12-dialkyl-5,6,8,9-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiines; 2,12-dialkyldinaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiines; sulfurization; dehydrogenation.

Czogalla und Boberg<sup>2</sup> haben berichtet über die selektive Schwefelung der 2-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-one **1a** und **1b** mit Diphosphorpentasulfid zu den Tetrahydronaphthothiophenen **2a** und **2b**. Nach mechanistischen Überlegungen könnten Anellierungsomere **3** und **4** entstehen.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Schwefelung von 2-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen (**1**) mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> zu Tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenen (**2**) ein allgemeines Syntheseprinzip ist, haben wir die Schwefelung von **1c** und **1d** untersucht, die im Gegensatz zu **1b** an Benzolringen substituiert sind. **1c**, **1d** liefern mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in siedendem Toluol die Tetrahydronaphthothiophene **2c**, **2d** und als Nebensprodukte deren Dehydrierungsprodukte **7c**, **7d** und **9c**, **9d**. Als Dehydrierungsmittel bietet sich Schwefel an.

Auf diesem Wege sind chromatographisch gereinigtes **2c** und **2d** in einfacher Weise aus den Bromketonen **1c** und **1d** in Ausbeuten um 40% zugänglich. Dagegen ist die thermische Entschwefelung<sup>3</sup> der 1,4-Dithiine **6c**, **6d**, die aus **1c**, **1d** nach der Methode von Nakayama und Mitarbeitern<sup>4</sup> über **5c**, **5d** dargestellt werden, kein präparatives Verfahren für die Darstellung von **2c** und **2d**. **6c**, **6d** bleiben nach fünf Stunden in siedendem Xylool weitgehend unverändert. Die Thiophene **2c**, **2d** konnten wir dünnenschichtchromatographisch nachweisen. Der Ort der Schwefelabspaltung steht in Übereinstimmung mit experimentellen Befunden und mechanistischen Vorstellungen von Nakayama und Mitarbeitern,<sup>4</sup> wonach bei der thermischen Ent-

\* Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.



Schema 1

TABELLE I  
Reste für Schema 1 und 2

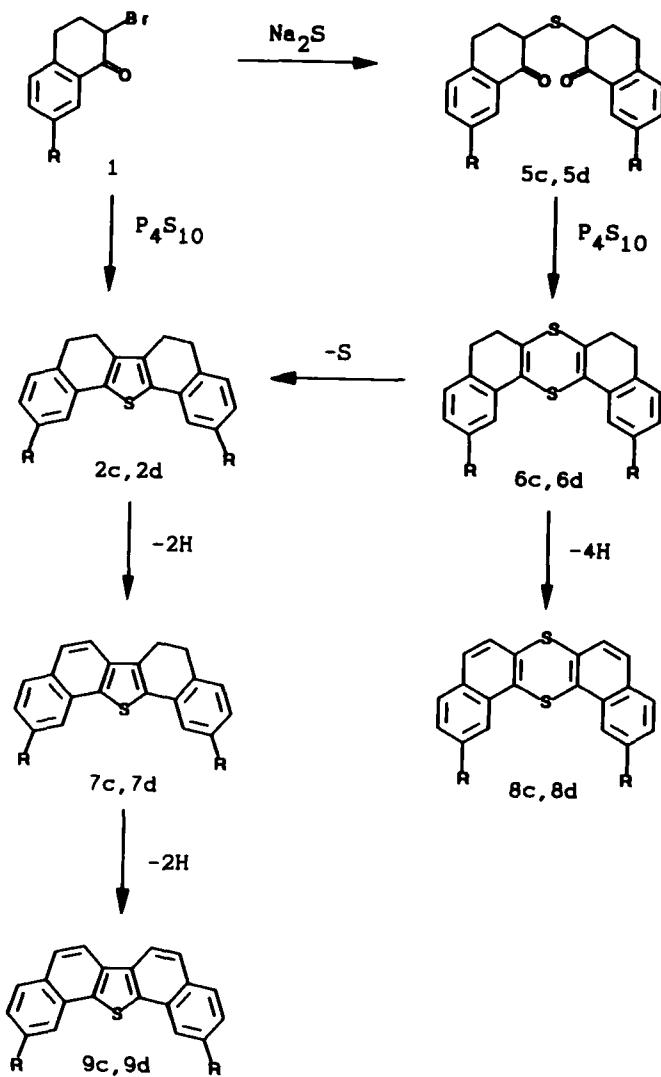
1 - 9	R	R'
a	H	H
b	H	CH <sub>3</sub>
c	CH <sub>3</sub>	H
d	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H

schwefelung von 2,6-Diaryl-1,4-dithiinen 2,5-Diarylthiophene als Reaktionsprodukte dominieren.

Die thermische Zersetzung von **6d** ohne Lösungsmittel bei 250°C liefert ein komplexes Gemisch, in dem nach 30 Minuten **6d** nicht mehr nachweisbar ist. Nach GC/MS-Studien enthält das Zersetzungsgemisch insgesamt fünf Dehydrierungsprodukte, die aus **6d**, auch über **2d** entstanden sind. Für die Stabilität des Tetrahydrodinaphtho-1,4-dithiin-Systems **6** bei den Bedingungen im Massenspektrometer spricht das Auftreten des Molekülionenpeaks im Massenspektrum von **6d**.

Charakteristisch für die Tetrahydro-Verbindungen **2a**-**2d** ist die bei UV-Bestrahlung auftretende blaue Fluoreszenz, die die zugehörigen Dehydrierungsprodukte **7** und **9** nicht zeigen.

Die Tetrahydrodinaphtho-Systeme **2c**, **2d** und **6c**, **6d** werden mit o-Chloranil zu den Dinaphtho-Systemen **9c**, **9d** und **8c**, **8d** dehydriert.



Schema 2

Beweise für die Anellierungen bei den Tetrahydronaphthothiophenen **2** und den zugehörigen Dinaphthothiophenen **9** sind folgende NMR-Befunde.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2c**, **2d**, **9c**, **9d** und das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2c** schließen [1,2-b:1',2'-d]-Anellierungen (Typ 3) aus, da die unsymmetrischeren Verbindungen mehr Signale zeigen müssten. [2,1-b:1',2'-d]-Anellierungen (Typ 4) werden ausgeschlossen mit  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **9c**, **9d** und den Vergleichssubstanzen **9a**,<sup>2,6</sup> **10**,<sup>7</sup> die wir nach Literaturangaben synthetisiert haben. Tabelle II bringt die Zusammenstellung, Zuordnungen der  $\delta$ -Werte resultieren aus den Multiplizitäten.

Unsere Daten von **9a** und **10** sind die Basis für die Festlegung der [1,2-b:2',1'-d]- oder [2,1-b:1',2'-d]-Anellierung. Besonders groß sind die Unterschiede der  $\delta$ -Werte für H-1/H-12 von **9a** gegenüber H-1/H-13 von **10**. Die  $\delta$ -Werte von **9c** und

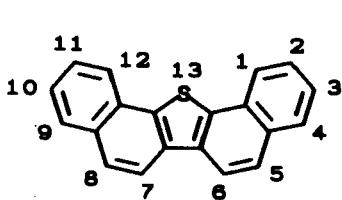
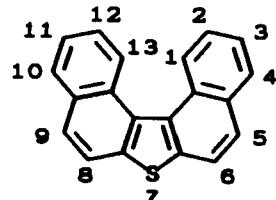
TABELLE II

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Dinaphthothiophene, **9a**, **9c**, **9d** und **10**;  $\delta$ -Werte und Kopplungskonstanten;  
Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$

H-Atome	<b>9a</b>	<b>9c</b>	<b>9d</b>	H-Atome	<b>10</b>
1/12	8.28 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	8.00 (s; 2H)	7.98 (s; 2H)	1/13	8.77-8.93 (m; 2H)
6/7	8.26 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	8.14 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	8.14 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	6/8	7.91 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)
4/9	8.03 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	7.88 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	7.88 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	4/10	8.03 (d, $J=8\text{Hz}$ ; H)
5/8	7.93 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	7.82 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	7.76 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	5/9	7.97 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)
2/11		siehe <sup>b</sup>	siehe <sup>c</sup>	2/12	
	7.53-7.74 (m; 4H)				7.51-7.64 (m; 4H)
3/10		7.38 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	7.38 (d, $J=8\text{Hz}$ ; 2H)	3/11	

<sup>a</sup>Dublett mit Feinaufspaltung aufgrund von Fernkopplung.

<sup>b</sup>Alkylsubstituiert: 2.60 (s; 6H,  $2\text{CH}_3$ ). <sup>c</sup>Alkylsubstituiert:  
1.38 (t,  $J=7\text{Hz}$ ; 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 2.86 (quart,  $J=7\text{Hz}$ ; 4H,  $2\text{CH}_2$ ).

**9a****10**

**9d** sprechen eindeutig für die [1,2-b:2',1'-d]-Anellierung: Bei Verwendung der Inkremente für Alkylgruppen am Benzolsystem<sup>9</sup> sind die berechneten  $\delta$ -Werte für H-1/H-12 von **9c** 8.08 und für **9d** 8.14, gefunden wurden 8.00 und 7.98.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: PYE UNICAM Infrared Spectrophotometer Sp 3-200, KBr-Preßlinge mit 1-4 mg Substanz pro 200-300 mg KBr. NMR-Spektren: NMR-Spektrometer Varian EM 360 A und FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200. Die Lösungsmittel stehen bei den Verbindungen, innerer Standard ist Tetramethylsilan.-Säulenchromatographie an Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm der Fa. Merck,

Darmstadt: Säule I 2.0 × 40 cm, Säule II 2.0 × 100 cm.-Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS): Perkin-Elmer Sigma-1-Gaschromatograph mit Perkin-Elmer Sigma-10-Datensystem; J. & W. Scientific "fused silica"-Kapillare, Länge 30 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Trennmateriale DB 5, Filmdicke 0.25 µm, max. Temperatur 325°C, Trägergas He; Hewlett Packard 5979 Series Mass Selektive Detector; Hewlett Packard 9133 Rechner.-Weitere allgemeine Angaben siehe Lit.<sup>2</sup>

**7-Alkyl-2-brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-one 1c und 1d.** Darstellung aus entsprechenden 7-Alkyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen, die ausgehend von entsprechenden Alkylbenzolen dargestellt werden.

**2-Brom-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1c).** Darstellung nach Krollpfeiffer und Schäfer<sup>10</sup> aus Toluol über  $\beta$ -(p-Methylphenylcarbonyl)propionsäure (11a),  $\gamma$ -(p-Methylphenyl)buttersäure (12a) und 7-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (13a). Wir haben 11a zu 12a nicht nach Lit.<sup>10</sup> nach Clemmensen, sondern nach Huang-Minlon (Allgemeine Arbeitsvorschrift Lit.<sup>11</sup>) reduziert. Ausbeuten: 11a 40% (Lit.<sup>10</sup> keine Angabe), 12a 90% (Lit.<sup>10</sup> 80%), 13a 60% (Lit.<sup>10</sup> 67%).

**1c. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch mit Toluol als Elutionsmittel.** Ausbeute 66% (Lit.<sup>10</sup> keine Angabe). Schmp. 81°C (Lit.<sup>10</sup> 80.5°C).-<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.28–3.64 (m; 7H, 2CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 4.70 (t, J = 4Hz; 1H, CHBr), 7.04–7.51 (m; C-5- und C-6-Aromaten-H), 7.91 (s; 1H, C-8-Aromaten-H).

**2-Brom-7-ethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1d).** Darstellung aus 7-Ethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (13b), das nach Krollpfeiffer und Schäfer<sup>10</sup> aus Ethylbenzol über  $\beta$ -(p-Ethylphenylcarbonyl)propionsäure (11b) und  $\gamma$ -(p-Ethylphenyl)buttersäure (12b) hergestellt wird, mit der Variante, daß 11b zu 12b nach Huang-Minlon reduziert wird (Allgemeine Arbeitsvorschrift Lit.<sup>11</sup>). Ausbeuten: 11b 45% (Lit.<sup>10</sup> 43%), 12b 90% (Lit.<sup>10</sup> keine Angabe), 13b 72% (Lit.<sup>10</sup> 50–55%).

**(1d).** Zu einer Lösung von 3.4 g (20 mmol) 13b in 40 ml abs. Ether wird bei Raumtemperatur ein Tropfen Brom gegeben. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, wird auf 10°C gekühlt und 1 ml (19 mmol) Brom in 10 ml Ether innerhalb von 10 min zugetropft. Man läßt die Mischung noch 1 h bei Raumtemperatur röhren, gießt sie dann in Eiswasser, trennt die Etherschicht ab und wäscht sie mit Wasser und verd. Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Ether abdestilliert. Der Rückstand (braunes Öl) wird ohne Reinigung zu 2d oder 5d weiterverarbeitet. Ausb. 95% instabiles Rohprodukt 1d.-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.23 (t, J = 8Hz; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.29–3.51 (m; 6H, 3CH<sub>2</sub>), 4.70 (t, J = 4Hz; 1H, CHBr), 7.05–7.51 (m; 2H, C-5-, C-6-Aromaten-H), 7.94 (s; 1H, C-8-Aromaten-H).

**2,2'-Thiobis(7-alkyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-one) 5c, 5d.** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zur eisgekühlten, gerührten Lösung von 8mmol 1c oder 1d in 20 ml Aceton wird innerhalb von 15 min die Lösung von 8 mmol Na<sub>2</sub>S in 4 ml Wasser getropft. Dann wird 2h bei Raumtemperatur weitergerührt, anschließend das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 2 × 15 ml Wasser und 2 × 15 ml Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**2,2'-Thiobis(7-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on) (5c).** Ausbeute 0.53 g (38%). Schmp. 148°C.-IR(KBr): 2960, 2910, 2900, 2840 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1660 (CO), 1500, 1440, 1410 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).-<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.50–3.36 (m; 14H, 2CH<sub>3</sub>, 4CH<sub>2</sub>), 4.50 (t, J = 5Hz; 2H, CHSCH), 7.10 (d, J = 8Hz; 2H, C-5-, C-5'-Aromaten-H), 7.35 (d, J = 8Hz; 2H, C-6-, C-6'-Aromaten-H), 7.90 (s; 2H, C-8-, C-8'-Aromaten-H).-C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>S (350.49): Ber.: C, 75.40; H, 6.33; S, 9.15. Gef.: C, 75.29; H, 6.20; S, 9.22.

**2,2'-Thiobis(7-ethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-on) (5d).** Ausbeute 0.45 g (30%). Schmp. 127°C.-IR(KBr): 2940, 2895, 2850, 2830 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1660 (CO), 1490, 1415 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).-<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21 (t, J = 7Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.90–3.20 (m; 12H, 6CH<sub>2</sub>), 4.05 (t, J = 5Hz; 2H, CHSCH), 7.13 (d, J = 8Hz; 2H, C-5-, C-5'-Aromaten-H), 7.36 (d, J = 8Hz; 2H, C-6-, C-6'-Aromaten-H), 8.01 (s; 2H, C-8-, C-8'-Aromaten-H).-C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S (378.55): Ber.: C, 76.15; H, 6.92; S, 8.47. Gef.: C, 76.08; H, 7.13; S, 8.55.

**2,12-Dialkyl-5,6,8,9-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-e]-1,4-dithiine 6c, 6d.** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Lösung von 25 mmol 5c oder 5d in 100 ml trockenem Benzol wird mit 3.6 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 2 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird heiß filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird säulenchromatographisch mit Benzin als Elutionsmittel gereinigt. Für die Elementaranalysen wurden 6c und 6d aus Petrolether umkristallisiert.

**2,12-Dimethyl-5,6,8,9-tetrahydronaphthalen-1,2-b:2',1'-el-1,4-dithiin (6c).** Ausbeute 1.74 g (20%). Schmp. 165°C (Zers.). -IR(KBr): 2805, 2865, 2910 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1600 (C=C), 1480, 1450, 1415 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.44 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.53 (t, J = 8Hz; 4H, C-6-, C-8-Methylen-H), 2.86 (t, J = 8Hz; 4H, C-5-, C-9-Methylen-H), 7.06 (s; 4H, C-3-, C-4-, C-10-, C-11-Aromaten-H), 7.76 (s; 2H, C-1-, C-13-Aromaten-H). -C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (348.54): Ber.: C, 75.82; H, 5.78; S, 18.40. Gef.: C, 75.80; H, 5.54; S, 18.69.

**2,12-Diethyl-5,6,8,9-tetrahydronaphthalen-1,2-b:2',1'-el-1,4-dithiin (6d).** Ausbeute 4.71 g (50%). Schmp. 94°C (Zers.). -IR(KBr): 2950, 2920, 2870, 2810 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1600 (C=C), 1480, 1450, 1415 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (t, J = 7Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.30–3.08 (m; 12H, 6CH<sub>2</sub>), 7.05 (s; 4H, C-3-, C-4-, C-10-, C-11-Aromaten-H), 7.83 (s; 2H, C-1-, C-13-Aromaten-H). -C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (376.60): Ber.: C, 76.55; H, 6.42; S, 17.03. Gef.: C, 76.12; H, 6.61; S, 17.32. Molmasse 376 (MS).

**2,11-Dialkyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophene 2c, 2d.** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Lösung von 16 mmol **1c** oder **1d** in 100 ml trockenem Toluol wird mit 4.1 g P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> 72 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird heiß filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird säulenchromatographisch mit Benzin als Elutionsmittel in die Fraktionen A und B aufgetrennt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels werden in den Rückständen von A mittels <sup>1</sup>H-NMR und GC/MS **7c** und **9c** oder **7d** und **9d** nachgewiesen. Die Rückstände von B sind **2c** oder **2d**, die für die Elementaranalysen aus Petrolether umkristallisiert wurden.

**2,11-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophen (2c).** Ausbeute 1.92 g (38%). Schmp. 147°C. -IR(KBr): 2980, 2910, 2870, 2810 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1600 (C=C), 1480, 1450, 1415 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.52–3.12 (m; 8H, 4CH<sub>2</sub>), 6.97 (d, J = 8Hz; 2H, C-4-, C-9-Aromaten-H), 7.13 (d, J = 8Hz; 2H, C-3-, C-10-Aromaten-H), 7.23 (s; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). -<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 136.46, \* 136.43\* (C-2/C-11, C-12b/C-13a), 134.48\* (C-6a/C-6b), 131.70, \* 131.64\* (C-4a/C-8a, C-12a/C-13b), 127.75, 127.23 (C-3/C-10, C-4/C-9), 123.54 (C-1/C-12), 28.48\* (C-5/C-8), 22.65\* (C-6/C-7), 21.15 (2CH<sub>3</sub>). -C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>S (316.48): Ber.: C, 83.50, H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.70; H, 6.24; S, 10.23. Molmasse 316 (MS).

**2,11-Diethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophen (2d).** Ausbeute 2.48 g (45%). Schmp. 80°C. -IR(KBr): 2950, 2910, 2865, 2850, 2805 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1600 (C=C), 1480, 1435, 1420 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, J = 7Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3.45–3.20 (m; 12H, 6CH<sub>2</sub>), 7.00 (d, J = 8Hz; 2H, C-4-, C-9-Aromaten-H), 7.38 (s; 2H, C-1-, C-12-Aromaten-H). -C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>S (344.53): Ber.: C, 83.67; H, 7.02; S, 9.31. Gef.: C, 83.23; H, 6.98; S, 9.18. Molmasse 344 (MS).

**Nachweis von 7c, 9c und 7d, 9d in den Fraktionen A der Allgemeinen Arbeitsvorschrift für 2c, 2d, 7c, 9c.** <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.40, 2.57, 3.03 (s; Alkyl-H), 7.00–8.13 (m; Aromaten-H). Alkyl-H: Aromaten-H = 37: 33. -GC/MS: m/z = 314 [M<sup>+</sup> **7c**], m/z = 312 [M<sup>+</sup> **9c**].

**7d, 9d.** <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10–1.60, 2.57–3.16 (m; Alkyl-H), 7.01–8.17 (m; Aromaten-H). Alkyl-H: Aromaten-H = 16: 11. -GC/MS: m/z = 342 [M<sup>+</sup> **7d**], m/z = 340 [M<sup>+</sup> **9d**].

**2,11-Dialkyldinaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophene 9c, 9d.** Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Lösung von 1 mmol **2c** oder **2d** in 15 ml trockenem Dioxan wird mit 0.50 g o-Chloranil 8 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird säulenchromatographisch mit Benzin als Elutionsmittel gereinigt. Für die Elementaranalysen wurden **9c** und **9d** aus Petrolether umkristallisiert.

**2,11-Dimethyldinaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophen (9c).** Ausbeute 0.23 g (74%). Schmp. 211°C. -IR(KBr): 3010, 2900 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR siehe Tabelle II. -<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 136.70\*, 136.01\* (C-2/C-11, C-12b/C-13a), 133.88\* (C-6a/C-6b), 130.12, \* 129.18\* (C-4a/C-8a, C-12a/C-13b), 128.73, 128.18, 125.32, 123.50 (C-1/C-12, C-3/C-10, C-4/C-9, C-5/C-8), 118.88 (C-6/C-7), 21.91 (CH<sub>3</sub>). -C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>S (312.45): Ber.: C, 84.58; H, 5.16; S, 10.26. Gef.: C, 84.43; H, 5.54; S, 10.34.

**2,11-Diethyldinaphthalen-1,2-b:2',1'-dl-thiophen (9d).** Ausbeute 0.10 g (30%). Schmp. 140°C. -IR(KBr): 2960, 2920, 2860 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). -<sup>1</sup>H-NMR siehe Tabelle II. -C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>S (340.50): Ber.: C, 84.66; H, 5.92; S, 9.42. Gef.: C, 84.75; H, 5.90; S, 9.40.

**2,12-Dialkyldinaphthalen-1,2-b:2',1'-el-1,4-dithiine 8c, 8d.** Allgemeine Arbeitsvorschrift entsprechend der Vorschrift für **9c** und **9d**. Für die Elementaranalysen wurden **8c** und **8d** aus Petrolether umkristallisiert.

**2,12-Dimethyldinaphthal 1,2-b:2',1'-el-1,4-dithiin (8c).** Ausbeute 0.28 g (80%). Schmp. 193°C.-IR(KBr): 3030, 2900, 2840 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>).-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.63 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 7.18–7.87 (m; 8H, Aromaten-H), 8.48 (s; 2H, C-1-, C-13-Aromaten-H).-C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (344.51): Ber. C, 76.70; H, 4.68; S, 18.61. Gef. C, 76.64; H, 4.94; S, 18.65.

**2,12-Diethyltinaphthal 1,2-b:2',1'-el-1,4-dithiin (8d).** Ausbeute 0.25 g (66%). Schmp. 146°C.-IR(KBr): 3030, 2950, 2910, 2860 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>).-<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (t, J = 8Hz; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.94 (quart, J = 8Hz; 4H, 2CH<sub>2</sub>), 7.23–7.97 (m; Aromaten-H), 8.52 (s; C-1-, C-13-Aromaten-H).-C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>S<sub>2</sub> (372.50): Ber. C, 77.38; H, 5.41; S, 17.21. Gef. C, 77.40; H, 5.44; S, 17.31.

## DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. A. Garming für NMR-Spektren, Frau Dr. U. Kollmeier, Institut für Erdölforschung, Clausthal-Zellerfeld, für Massenspektren, Herrn Dipl. Chem. K. Voß für die GC-MS-Untersuchungen. Die Arbeiten wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt; dafür wird auch an dieser Stelle gedankt.

## LITERATUR

1. G. Nink, F. Boberg und A. Garming, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, im Druck.
2. C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 127 (1988).
3. siehe dazu W. E. Parham in N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, Vol 1, S.248, Pergamon Press S.A.R.L., Frankfurt 1961; K. Kobayashi, M. Takahashi und H. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 427 (1988); Lit.<sup>5</sup>
4. J. Nakayama, H. Motoyama, H. Machida, M. Shimomura und M. Hoshino, *Heterocycles*, **22**, 1527 (1984). J. Nakayama, K. S. Choi, S. Yamaoka und M. Hoshino, *Heterocycles*, **29**, 391 (1989).
5. J. Nakayama, M. Shimomura, M. Iwamoto und M. Hoshino, *Heterocycles*, **23**, 1907 (1985).
6. R. Willputte und R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **65**, 874 (1956).
7. K. Rabindran und B. D. Tilak, *Proc. Indian Acad. Sci., Sec. A*, **38**, 271 (1953).
8. siehe dazu M. L. Tedjamulia, Y. Tominaga, R. N. Castle und M. L. Lee, *J. Heterocycl. Chem.*, **20**, 1143 (1983).
9. E. Preisch, J. Seible, W. Simon und T. Clerc, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, 3. Aufl., S. H255, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1986.
10. F. Krollpfeiffer und W. Schäfer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **56**, 620 (1923).
11. Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, S. 440, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.

\* Nach APT quartäres C oder CH<sub>2</sub>.