

This article was downloaded by:

On: 30 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 IX.<sup>1</sup>

### CYCLOPENTATHIOPHENE AUS 3,5-DI(β-NAPHTHYL) -2,4-THIOPHENDI-CARBONSÄURE-DERIVATEN

Friedrich Boberg<sup>a</sup>; Wolfgang Schmidt<sup>a</sup>; Alfons Garming<sup>a</sup>

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

**To cite this Article** Boberg, Friedrich , Schmidt, Wolfgang and Garming, Alfons(1985) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS IX.<sup>1</sup> CYCLOPENTATHIOPHENE AUS 3,5-DI(β-NAPHTHYL) -2,4-THIOPHENDI-CARBONSÄURE-DERIVATEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 25: 2, 219 — 227

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648508072737

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086648508072737>

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 IX.<sup>1</sup> CYCLOPENTATHIOPHENE AUS 3,5-DI( $\beta$ -NAPHTHYL)-2,4-THIOPHENDI- CARBONSÄURE-DERIVATEN

FRIEDRICH BOBERG,\* WOLFGANG SCHMIDT  
und ALFONS GARMING

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

(Received March 15, 1985)

Ring closure reactions at the 3,5-di( $\beta$ -naphthyl)-2,4-thiophenedicarboxylic acid and its derivatives lead to the *b*- and *c*-annelated cyclopentathiophene systems **2**, **3a** and **3c**. The angular structure of the ring closure products is proved by <sup>1</sup>H-NMR-studies; UV/Vis-spectroscopic studies discriminate between the sides of annellation on the thiophene.

Ringschlußreaktionen bei der 3,5-Di( $\beta$ -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure und ihren Derivaten führen zu den *b*- und *c*-anellierten Cyclopentathiophen-Systemen **2**, **3a** und **3c**. Die angulare Struktur der Ringschlußprodukte wird durch <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen bewiesen, mit UV/Vis-Untersuchungen gelingt die Unterscheidung der Anellierungsseiten am Thiophen.

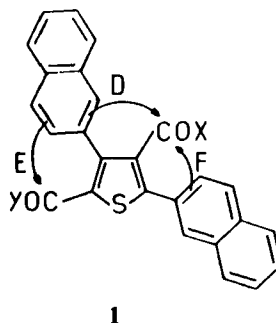
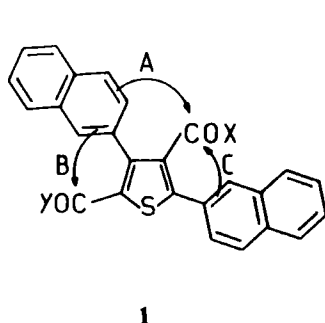
In Weiterführung unserer Untersuchungen zur Darstellung anellierter Thiophene aus 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäure-Derivaten haben wir Ringschlüsse mit 3,5-Di( $\beta$ -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure-Derivaten **1** untersucht und von den möglichen Ringschlüssen A–F die Ringschlüsse B und D nachgewiesen. Ringschluß B zum Cyclopenta[*b*]thiophen **2** tritt mit dem Säurechlorid **1c** mit Aluminiumchlorid als Katalysator ein. Ringschluß D zum Cyclopenta[*c*]thiophen-System **3** erfolgt beim Diester **1a**, der mit Polyphosphorsäure zum Ester **3a** und dem Decarboxylierungsprodukt der zugehörigen Carbonsäure **3c** reagiert. **3c** entsteht auch aus der Dicarbonsäure **1d** mit Polyphosphorsäure.

Danach ist der Ringschluß zu einem  $\alpha$ -C-Atom des Naphthalins bevorzugt, was wir auch bei einem Derivat der 3,5-Di( $\alpha$ -naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure gefunden haben.<sup>1</sup>

Die Ergebnisse bestätigen Ringschlüsse mit anderen 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuren und deren Derivaten:<sup>1–3</sup> *c*-anellierte Thiophene werden aus 3,5-Diarylthiophenen mit zwei gleichen funktionellen Gruppen in 2,4-Stellung, *b*-anellierte Thiophene aus solchen mit einer Chlorcarbonylgruppe in 2- und einer Alkoxycarbonylgruppe in 4-Stellung dargestellt.

---

\*Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

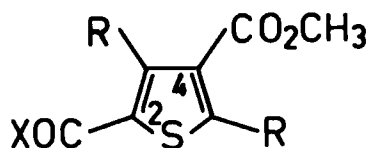


1	X	Y
a	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
b	OCH <sub>3</sub>	OH
c	OCH <sub>3</sub>	Cl
d	OH	OH

### KONSTITUTIONSBEWEIFE

**Halbester 1b.** Nach unseren Untersuchungen zur alkalischen Verseifung der 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester **8a–10a** wird die Methoxycarbonylgruppe in 2-Stellung am Thiophenring schneller verseift als diejenige in 4-Stellung.<sup>1–3</sup> Die gleiche Reaktivitätsabstufung zeigt der 3,5-Di(β-naphthyl)-2,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester **1a**.

Konstitutionsbeweisend für **1b** ist die Gegenüberstellung der <sup>1</sup>H-NMR-Daten in Tabelle I: Die δ-Werte der Dimethylester **1a** und **8a–10a** sowie der Halbester **1b** und **8b–10b** liegen jeweils in den gleichen Bereichen.

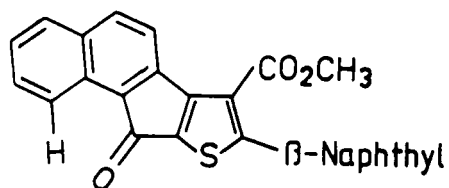
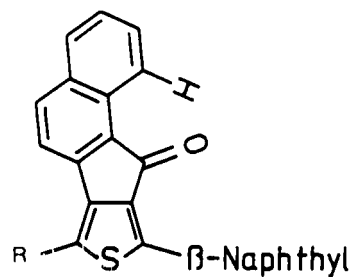


**1,8–10**

**a:** X = OCH<sub>3</sub>

**b:** X = OH

**a,b:** R in Tab. 1

**2** (Ringschluß B)

(D)

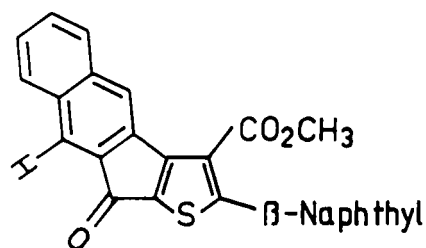
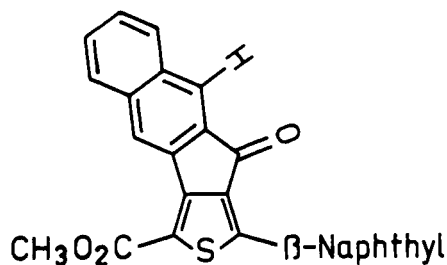
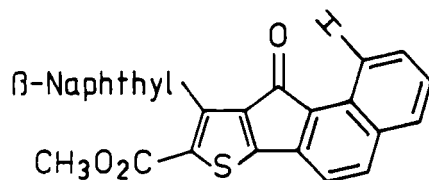
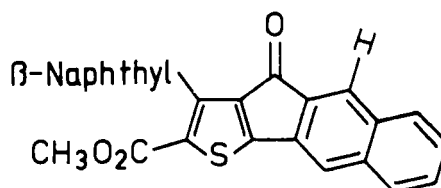
**3a** R = CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>**3b** R = CO<sub>2</sub>H**3c** R = H**4** (E)**5** (A)**6** (C)**7** (F)

TABELLE I

Reste R und  $\delta$ -Werte [ppm] der Methoxycarbonylprotonen der 3,5-Diaryl-2,4-thiophendicarbonsäuredimethylester **1a**, **8a–10a** und der 3,5-Diaryl-4-methoxycarbonyl-2-thiophencarbonsäuren **1b**, **8b–10b**

1, 8–10	R	2-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Lösungsmittel	Lit.
<b>1a</b>	$\beta$ -Naphthyl	3.70	3.39	CDCl <sub>3</sub>	
<b>1b</b>	$\beta$ -Naphthyl	—	3.40	[D <sub>6</sub> ]DMSO	
<b>8a</b>	$\alpha$ -Naphthyl	3.55	2.85	CDCl <sub>3</sub>	1
<b>8b</b>	$\alpha$ -Naphthyl	—	2.85	[D <sub>6</sub> ]Aceton	1
<b>9a</b>	Phenyl	3.63	3.40	CDCl <sub>3</sub>	2
<b>9b</b>	Phenyl	—	3.39	CDCl <sub>3</sub>	2
<b>10a</b>	$\alpha$ -Thienyl	3.75	3.60	CDCl <sub>3</sub>	3
<b>10b</b>	$\alpha$ -Thienyl	—	3.61	[D <sub>6</sub> ]DMSO	3

**Ringschlußprodukte.** Unter sterischen Gesichtspunkten sind als Reaktionsprodukte von **1a**, **1c** und **1d** nur die cyclopentaaellierte Thiophene **2–7** zu diskutieren.

Nach den Analysedaten stehen für das Ringschlußprodukt aus **1c** die Konstitutionen **2** und **4** zur Diskussion. **4** wird nach <sup>1</sup>H-NMR-Befunden (siehe unten) ausgeschlossen, die kein linear anelliertes System zulassen; das UV/Vis-Spektrum ist ein zusätzlicher Beweis für **2**.

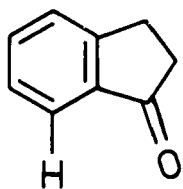
Die Ringschlußprodukte aus **1a** und **1c**, beide mit einer Methoxycarbonylgruppe, sind nicht identisch; **2** scheidet damit als Ringschlußprodukt von **1a** aus. **4**, **5** und **7** werden nach <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen zur angularen beziehungsweise linearen Anellierung (siehe unten) ausgeschlossen. Das Elektronen Anregungsspektrum entscheidet zwischen **3a** und **6** für **3a**.

Der Ringschluß bei der Thiophendicarbonsäure **1d** zur nicht isolierten Cyclopenta[c]thiophencarbonsäure **3b** folgt aus dem isolierten Decarboxylierungsprodukt **3c**. **3c** wird auch aus dem Monocarbonsäureester **3a** über die Carbonsäure **3b** dargestellt. <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen belegen die angular Anellierung bei **3c**.

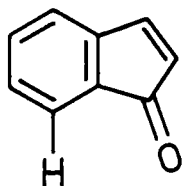
**<sup>1</sup>H-NMR-Befunde zur linearen und angularen Anellierung.** Nach <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen von Martin und Mitarbeitern<sup>4</sup> über linear und angular anellierte aromatische Systeme mit einer Carbonylgruppe in einem Fünf- oder Sechsring tritt der abschirmende Effekt der Carbonylgruppe für ein Proton auf, das an einem aromatischen Sechsring in  $\beta$ - oder in  $\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe steht. Der Abschirmungseffekt hängt ab von der Größe des Ringes mit der Carbonylgruppe und des daran anellierten Ringes beziehungsweise der daran anellierten Ringe und von der Art der Anellierung; beim Proton in  $\gamma$ -Stellung muß dessen Bindung zum Carbonylsauerstoff zeigen. Der Abschirmungseffekt ist dann für ein  $\gamma$ -Proton größer als für ein  $\beta$ -Proton.

Unter diesen Gesichtspunkten sind die Cyclopenta-Systeme **11–22** Modellsysteme für die Ringschlußprodukte aus **1c**, **1a** und **1d**, die nach folgenden Befunden die Konstitutionen **2**, **3a** und **3c** haben.

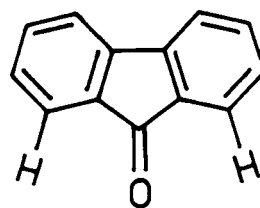
Wie bei unseren Untersuchungen über anellierte Fünf- und Sechsringketone<sup>1</sup> bezeichnen wir die chemische Verschiebung für das abgeschirmte Proton mit  $\delta_1$  und den Schwerpunkt des Multipletts für die anderen aromatischen Protonen mit  $\delta_2$ . Der  $(\delta_1 - \delta_2)$ -Wert ist hier ein Maß für die Stärke der Abschirmung der  $\beta$ -Protonen bei

H IN  $\beta$ -STELLUNG ZUR CARBONYLGRUPPE

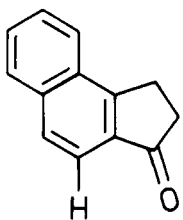
11



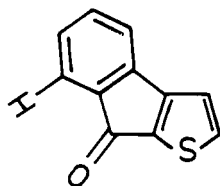
12



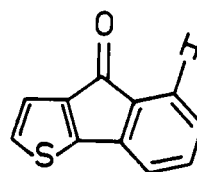
13



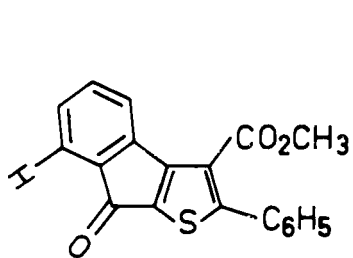
14



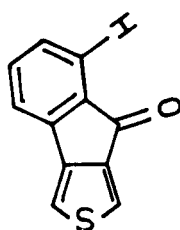
15



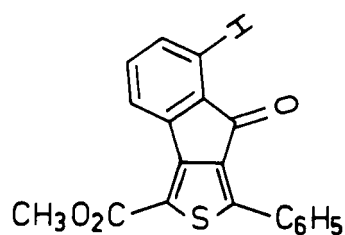
16



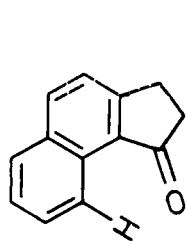
17



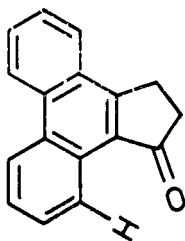
18



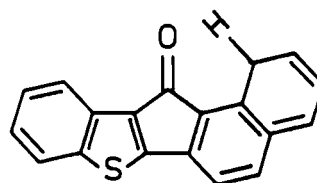
19

H IN  $\gamma$ -STELLUNG ZUR CARBONYLGRUPPE

20



21



22

2, 3a, 3c

TABELLE II

 $(\delta_1 - \delta_2)$ -Werte für  $\beta$ - und  $\gamma$ -Protonen, Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ 

Stellung $\beta$ oder $\gamma$	Verbindung	$\delta_1 - \delta_2$ [ppm]	Lit.
$\beta$	<b>11</b>	0.33	4
	<b>12</b>	0.27	5
	<b>13</b>	0.32	4
	<b>14</b>	<sup>a</sup>	4
	<b>15</b>	<sup>a</sup>	6
	<b>16</b>	<sup>a</sup>	7
	<b>17</b>	0.37	—
	<b>18</b>	<sup>b</sup>	7
	<b>19</b>	0.81	—
$\gamma$	<b>20</b>	1.26	4
	<b>21</b>	1.35	4
	<b>22</b>	1.17	8
	<b>2</b>	1.19	—
	<b>3a</b>	1.26	—
	<b>3c</b>	1.32	—

<sup>a</sup> Multipllett ohne abgesetztes Signal für ein Proton.<sup>b</sup> Multipllett mit abgesetztem Signal bei 7.65 ppm, das aber zu einem Thiophenproton gehört.

linearer und der  $\gamma$ -Protonen bei angularer Anellierung des Fünfrings mit der Ketogruppe.

Nach Tabelle II liegen die  $(\delta_1 - \delta_2)$ -Werte für die linear anellierten Fünfringketone unter 1 ppm und diejenigen für die angular anellierten über 1 ppm. Bei den Ringschlußprodukten aus **1c**, **1a** und **1d** handelt es sich danach um die angular anellierten Verbindungen **2**, **3a** und **3c**. Die Kopplungsmuster der entschirmten Protonen bestätigen die Konstitutionen: Das entschirmte Proton gehört bei **4**, **5** und **7**, mit linearer Anellierung, zu einem AX-System, bei **2**, **3** und **6**, mit angularer Anellierung, zu einem ABCD-System. Das AX-System läßt ein Dublett mit kleiner Kopplungskonstante, das ABCD-System dagegen ein Multipllett mit einer größeren Kopplungskonstanten erwarten.<sup>9</sup> In Übereinstimmung mit **2**, **3a** und **3c** werden Multipletts gefunden.

**UV/Vis-Untersuchungen.** Nach den UV/Vis-Spektren *b*- und *c*-anellierter Thiophene in den Abbildungen 1 und 2 treten bei den *b*-anellierten Thiophenen oberhalb von 400 nm schwache Maxima auf, die in Abbildung 1 durch senkrechte Pfeile gekennzeichnet sind. Entsprechende Maxima fehlen bei den *c*-anellierten Thiophenen in Abbildung 2. Das Auftreten einer längerwelligen Bande oberhalb von 400 nm bei den *b*-anellierten Thiophenen **2**, **17** und **23** und das Fehlen dieser Bande bei den *c*-anellierten Thiophenen **3a**, **19** und **24** steht in Übereinstimmung zu den UV/Vis-Spektren der Grundkörper zu **17** (**15**),<sup>6</sup> **19** (**18**),<sup>7</sup> **23**<sup>10,11</sup> und **24**<sup>10,11</sup> (jeweils anelliertes Thiophensystem ohne  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  und ohne Aryl- bzw. Heteroarylrest). Das UV/Vis-Spektrum des Ringschlußproduktes aus **1a** hat oberhalb 400 nm kein Maximum und damit Konstitution **3a**. Das Maximum im UV/Vis-Spektrum von **2** ist ein weiterer Konstitutionsbeweis zu den  $^1\text{H}$ -NMR-Befunden.

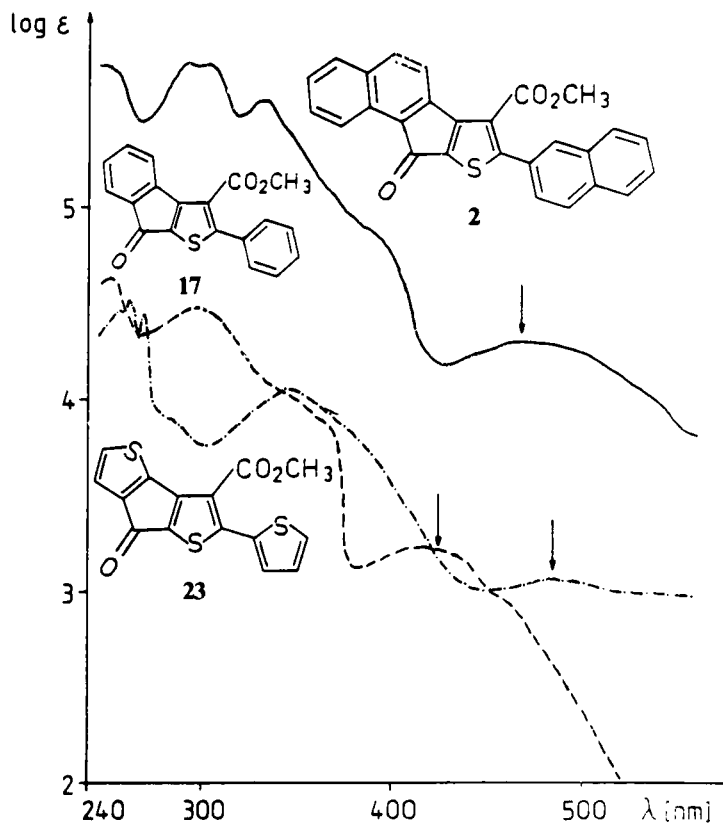


ABBILDUNG 1 UV/Vis-Spektren der *b*-anellierten Thiophene **2**, **17** und **23**, Aufnahmebedingungen im experimentellen Teil.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden bei 12 Torr im Rotationsverdampfer auf dem Wasserbad abdestilliert. Schmelzpunkte werden nach Tottoli (Apparatur der Fa. Büchi) bestimmt und gelten für die Analysensubstanzen. Temperaturangaben sind nicht korrigiert. Säulen-chromatographie: 2.0 × 100 cm Säule, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Dünnschichtchromatographie: Fertigfolien Alugram SiL G/UV<sub>254</sub> der Fa. Macherey-Nagel und UV-Lampe Min UVIS der Fa. Desaga. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Fa. Beller. UV/Vis-Spektren: Perkin-Elmer Double Beam Spectrophotometer 124, Meßbereiche 190–370 nm (UV) und 370–800 nm (Vis). Weitere Angaben siehe Tabelle III. IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät Modell 157, KBr-Preßlinge mit 1–4 mg Substanz pro 100–300 mg KBr. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer Varian EM-360 A; FT-NMR-Spektrometer Varian XL 200 für **2** und **3a**; TMS als innerer Standard. Massenspektren: CH 5-Massenspektrometer der Firma Varian-MAT, in direkter Kopplung mit einem Prozeßrechner der Fa. Dietz, Typ 621.

8-(*β*-Naphthyl)-10-oxo-10H-benz[4,5]indeno[1,2-*b*]thiophen-7-carbonsäure-methylester **2**. 2 g (4.5 mmol) **1b**<sup>12</sup> werden mit 30 ml Thionylchlorid 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, der rohe 2-Chlorformyl-3,5-di(*β*-naphthyl)-thiophen-4-carbonsäure-methylester **1c** mit 100 ml Dichlorethan und 3 g Aluminiumchlorid versetzt, 1 h gerührt und über Nacht stehen gelassen.

Man gießt die Reaktionsmischung auf Eis und gibt 5 ml konzentrierte Salzsäure zu, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit je 25 ml Dichlorethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 200 ml Wasser, 200 ml 2proz. Natronlauge und wieder mit 200 ml Wasser gewaschen. Die Lösung wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der



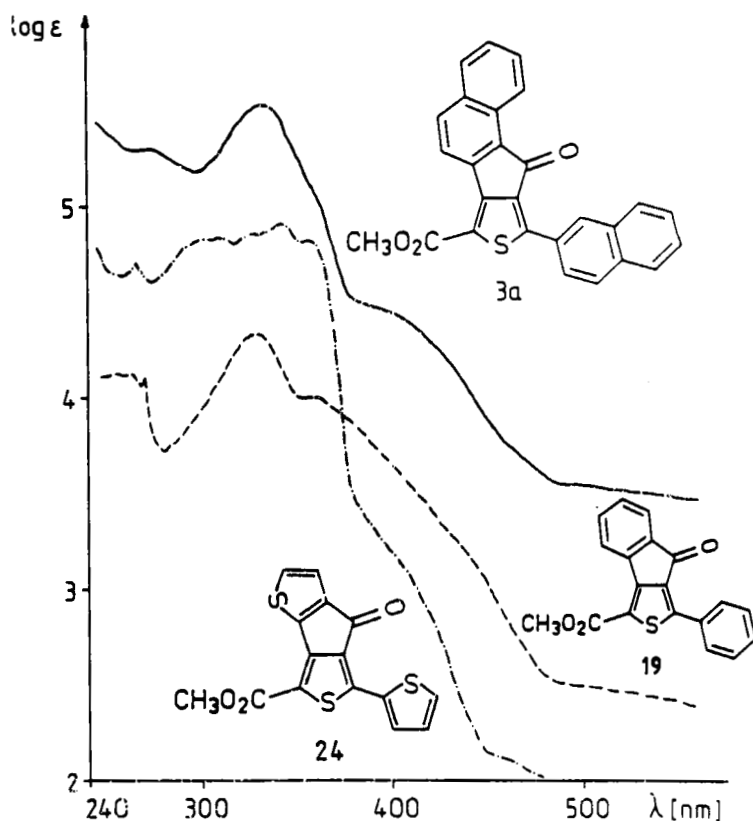


ABBILDUNG 2 UV/Vis-Spektren der c-anellierten Thiophene **3a**, **19** und **24**, Aufnahmebedingungen im experimentellen Teil.

TABELLE III

Angaben zu den UV/Vis-Spektren in olen Abbildungen 1 und 2

Verbindung	Lösungsmittel	Konzentrationen [mol/l]		$\lambda_{\max}$ (log $\epsilon$ ) <sup>a</sup>
		245–370 nm	370–800 nm	
<b>2</b>	CHCl <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	293 (5.75), 304 (5.74), 325 sh <sup>b</sup> (5.49), 330 (5.52), 390 sh (4.88), 468 (4.30)
<b>3a</b>	CHCl <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	272 (5.30), 333.5 (5.53), 410 sh (4.39)
<b>17<sup>c</sup></b>	CHCl <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	253 (4.62), 298 (4.47), 350 sh (4.00), 416 (3.22)
<b>19<sup>c</sup></b>	CHCl <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	265.5 (4.70), 300 sh (4.82), 310 (4.84), 327.5 (4.86), 343.2 (4.91), 356.5 (4.82)
<b>23<sup>d</sup></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.92 \times 10^{-5}$	$0.96 \times 10^{-4}$	240 sh (4.27), 245 sh (4.31), 250 sh (4.38), 257 sh (4.47), 262 (4.52), 270 (4.45), 283 sh (3.42), 347 (4.04), 485 (2.97)
<b>24<sup>d</sup></b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.92 \times 10^{-5}$	$0.96 \times 10^{-4}$	245 sh (4.14), 251 sh (4.19), 256 sh (4.22), 263 (4.22), 270 (4.12), 318 sh (4.24), 330 (4.33)

<sup>a</sup> Schichtdicke 1.0 cm.

<sup>b</sup> sh = Schulter.

<sup>c</sup> Präparat von C.-D. Czogalla.

<sup>d</sup> Spektrum von U. Puttins.

Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Chloroform oder Methylenchlorid als Laufmittel chromatographiert. Auch Benzol und Toluol können als Laufmittel verwendet werden. Ausbeute 70%; Schmp. 188°C (dunkelrotes Pulver), in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. IR (KBr):  $\nu = 1720, 1680 \text{ cm}^{-1}$  (CO). UV/Vis: Abbildung 1, Tabelle III.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.72$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.33–7.96 (m; 12  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.83 (m; 1  $\text{H}_{\text{arom.}}$  am C-1).  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (420.5): Ber.: C, 77.13; H, 3.83; S, 7.62. Gef.: C, 77.07; H, 4.16; S, 7.78. Molmasse 420 (MS).

9-( $\beta$ -Naphthyl)-10-oxo-10H-benz[4,5]indeno[1,2-c]thiophen-7-carbonsäure-methylester **3a**. 2 g (4.4 mmol) **1a**<sup>12</sup> werden mit 40 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff 6 h im Ölbad auf 220°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 150 ml Eiswasser verrührt, wobei ein schwarzer Feststoff anfällt, der abgesaugt, getrocknet und solange mit 50 ml-Portionen Benzol, Chloroform oder Methylenchlorid extrahiert wird, bis die organische Phase farblos bleibt. Man destilliert von den vereinigten organischen Phasen das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Chloroform als Laufmittel. Es wird zuerst **3c** (1.4% Ausbeute, Daten unten), dann **3a** eluiert. Ausbeute 15%; Schmp. 242°C (gelbe Nadeln aus  $\text{CHCl}_3$ ), in den üblichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich. IR (KBr):  $\nu = 1700, 1695 \text{ cm}^{-1}$  (CO). UV/Vis: Abbildung 2, Tabelle III.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.95$  (s; 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.60–8.18 (m; 10  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.64–8.80 (m; 2  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 9.15 (m; 1  $\text{H}_{\text{arom.}}$  am C-1).  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (420.5): Ber.: C, 77.13; H, 3.83; S, 7.62. Gef.: C, 77.05; H, 3.85; S, 7.63. Molmasse 420 (MS).

9-( $\beta$ -Naphthyl)-10-oxo-10H-benz[4,5]indeno[1,2-c]thiophen **3c**. a) Darstellung aus **1d**<sup>12</sup>. 0.8 g (1.9 mmol) **1d**<sup>12</sup> werden mit 20 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff bei 220°C umgesetzt und aufgearbeitet wie für **3a** beschrieben ist. Laufmittel für die Chromatographie ist hier Benzol. Ausbeute 23%; Schmp. 188°C (rötlich goldene Blättchen aus Benzol). IR (KBr):  $\nu = 1680 \text{ cm}^{-1}$  (CO).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.05$  (s; 1  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 7.45–8.35 (m; 11  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 8.82 (m; 1  $\text{H}_{\text{arom.}}$ ), 9.22 (m; 1  $\text{H}_{\text{arom.}}$  am C-1).  $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{OS}$  (317.5): Ber.: C, 82.86; H, 3.89; S, 8.84. Gef.: C, 82.35; H, 3.76; S, 8.58.

b) Darstellung aus **3a**. 0.6 g (1.4 mmol) **3a** werden in 15 ml Methanol und 3 ml Wasser mit 0.08 g KOH 3 h unter Rückfluß gekocht. Man gibt 30 ml Wasser zu, läßt abkühlen, filtriert, extrahiert das Filtrat mit 50 ml Ether, säuert die wäßrige Phase mit 2N Schwefelsäure an, filtriert und trocknet das rohe **3b** an der Luft.

Das Rohprodukt wird in einem Metallbad 30 min auf 280–300°C erhitzt. Man extrahiert das schwarze Reaktionsprodukt mit Methylenchlorid, destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an einer Kieselgelsäule mit Benzol oder Methylenchlorid als Laufmittel. Ausbeute 20%; nach IR und Mischschmelzpunkt identisch mit **3c** nach a).

## DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Prof. Dr. D. Severin für zwei Massenspektren, Dr. C.-D. Czogalla für die Überlassung von zwei Präparaten, Dr. U. Puttins für die UV/Vis-Daten von zwei Verbindungen.

## LITERATUR

- VIII. Mitteilung: F. Boberg, W. Schmidt und A. Garming, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 315 (1985).
- F. Boberg, C.-D. Czogalla und J. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.*, **1983**, 1588.
- F. Boberg und U. Puttins, *Phosphorus and Sulfur*, **20**, 121 (1984).
- R. H. Martin, N. Defay und F. Geerts-Evrard, *Tetrahedron*, **20**, 1505 (1964).
- P. H. Lacey und D. C. Smith, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 41.
- D. W. H. MacDowell und T. B. Patrick, *J. Org. Chem.*, **32**, 2441 (1967).
- D. W. H. MacDowell und A. T. Jeffries, *J. Org. Chem.*, **35**, 871 (1970).
- A. H. Lamberton und R. E. Paine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1976**, 683.
- M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie," 2. Aufl., S. 152, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York (1984); siehe auch E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden," S. H 245, H 250, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1976).
- P. Jordens, G. Rawson und H. Wynberg, *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 273.
- P. B. Koster, J. Runsink und M. J. Janssen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1979**, 393.
- F. Boberg, U. Puttins, W. Schmidt und K.-F. Torges, *Phosphorus and Sulfur*, **17**, 135 (1983).