

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 XV. METHYL-5,6,7,8-TETRAHYDRODINAPHTHO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE UND METHYLDINAPHTHO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE

Friedrich Boberg^a; Adam Jachiewicz^a; Alfons Garming^a

^a Institut für Organische Chemie der Technischen Universität,

To cite this Article Boberg, Friedrich , Jachiewicz, Adam and Garming, Alfons(1992) 'SCHWEFELVERBINDUNGEN DES ERDÖLS XV. METHYL-5,6,7,8-TETRAHYDRODINAPHTHO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE UND METHYLDINAPHTHO-[1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 72: 1, 1 – 11

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509208031535

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509208031535>

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 XV. METHYL-5,6,7,8-TETRAHYDRODINAPHTHO- [1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE UND METHYLDINAPHTHO- [1,2-b:2',1'-d]THIOPHENE¹

FRIEDRICH BOBERG,[†] ADAM JACHIEWICZ und ALFONS GARMING

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

(Received September 6, 1992)

A one pot synthesis gives methyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes (**7**) from methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ones (**1**) by bromination and sulfurization. Tetrahydro compounds **7** have been dehydrogenated to corresponding dinaphtho[b,d]thiophenes **8**. Proofs for the constitutions are nmr data of **7**, **8** and the independent synthesis of one compound **8**. A reaction mechanism with 1,4-dithiine intermediates is discussed.

Eine Eintopfsynthese liefert Methyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene (**7**) aus Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-1-onen (**1**) durch Bromierung und Schwefelung. Tetrahydroverbindungen **7** werden zu entsprechenden Dinaphtho[b,d]thiophenen **8** dehydriert. Konstitutionsbeweise sind NMR-Daten von **7**, **8** und die unabhängige Synthese einer Verbindung **8**. Ein Reaktionsmechanismus mit 1,4-Dithiin-Intermediaten wird diskutiert.

Key words: Alkyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ones; alkyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes; alkylidinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenes; dehydrogenation with *o*-chlorobenzoquinone.

Wir haben über eine Eintopfsynthese für 5,6,7,8-Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene (**7**) aus 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-onen ohne Substituenten an C-2 (**1**) berichtet. Als Beispiele liegen vor die Stammverbindung **7a**² und Alkylverbindungen **7b**², **7c**³, **7d**³. Anellierungsisomere **2** oder **6** wurden nicht gefunden.

Mit den Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen **1e–1q**, bei denen die Methylgruppen am Benzol- und oder am Cyclohexanon-Ring stehen, haben wir die Anwendungsbreite der Eintopfsynthese geprüft. Ein weiterer Gesichtspunkt war die Darstellung von Referenzverbindungen für Untersuchungen über Schwefelverbindungen in höher siedenden Erdölfraktionen.

Bromierung von **1e–1q** und Schwefelung der Reaktionsmischungen mit P₄S₁₀ oder Lawesson Reagenz (LR) führen zu den Tetrahydrodinaphthothiophenen **7e–7q** in Ausbeuten von 11–21%. Mit LR werden schwieriger auftrennbare Reaktionsmischungen erhalten, und die Ausbeuten an reinen Thiophenen **7** sind schlechter. Optimierungsversuche wurden nicht durchgeführt. Angaben zur Darstellung der Ausgangsverbindungen **1** stehen im Versuchssteil; für die Darstellung aus 4-(Methylphenyl)-buttersäuren oder-valeriansäuren hat sich 80 proz. Schwefelsäure als Ringschlußmittel bewährt.

[†]Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

TABELLE I
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-one **1** und 5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]-
thiophene **7**

<u>1, 7</u>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
a	H	H	H	H	H	H
b	H	CH ₃	H	H	H	H
c	H	H	H	H	CH ₃	H
d	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H
e	CH ₃	H	H	H	H	H
f	H	H	CH ₃	H	H	H
g	H	H	H	H	H	CH ₃
h	H	H	CH ₃	H	H	CH ₃
i	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
j	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H
k	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
l	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
m	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
n	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
o	H	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
p	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
q	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃

Die in Tabelle II genannten Di-, Tetra- und Hexamethyltetrahydrodinaphthothiophene **7** haben wir mit *o*-Chloranil zu den entsprechenden Dinaphthothiophenen **8** in Ausbeuten von 14–60% dehydriert.

Für die Identifizierung von Alkyldibenzothiophenen im Erdöl sind folgende Befunde von Bedeutung. Im Gegensatz zu den Tetrahydroverbindungen **7** werden die Dinaphthothiophene **8** bei GC-Bedingungen nicht zersetzt. Die Massenspek-

TABELLE II

Methyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **7** und Methylidinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **8**

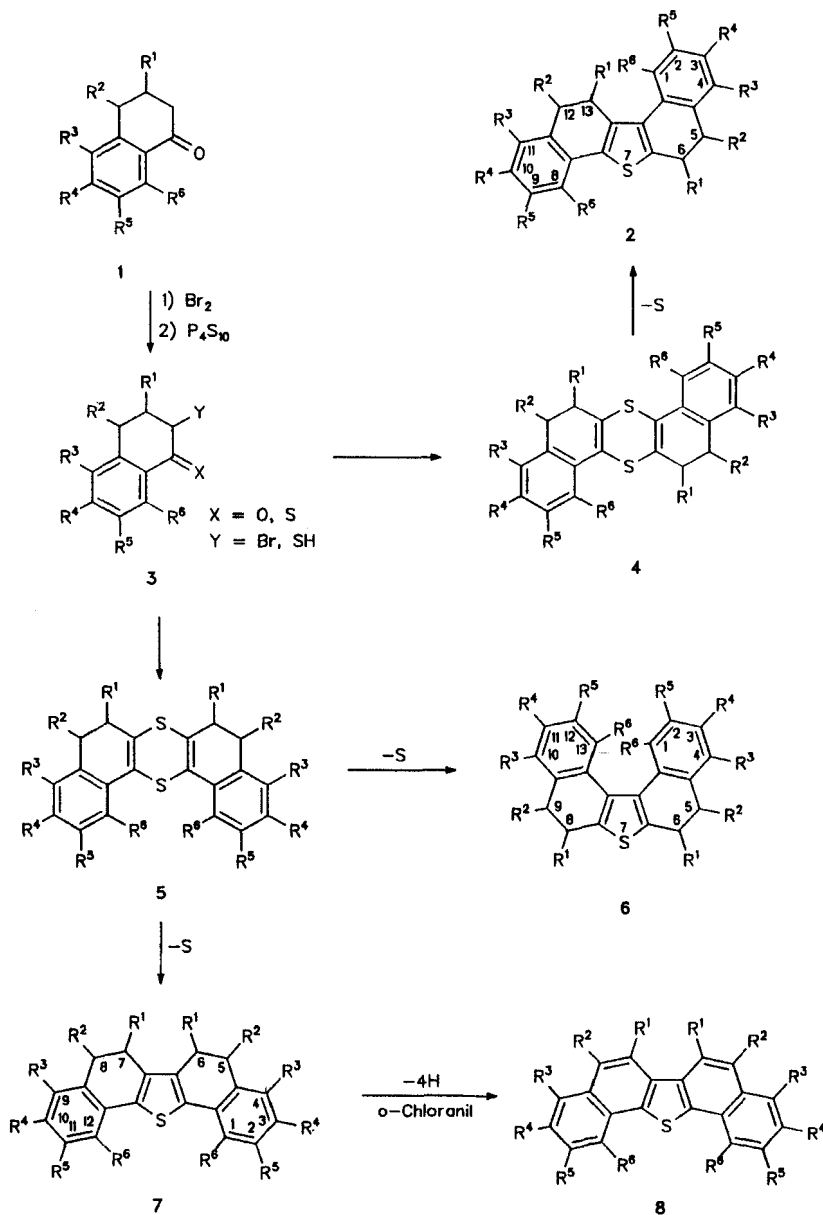
<i>z</i> , <i>g</i>	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
f	H	H	CH ₃	H	H	H
i	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H
k	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
l	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H
m	H	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃

tren von **8** zeigen den Molekülion-Peak als Basispeak. Charakteristische Fragmente entstehen aus dem Molekülion durch Abspaltung von H oder CH₃; die Intensitäten der Fragmente liegen unter 12%.

KONSTITUTIONSBEWEIF UND MECHANISMUS

Für die Reaktionsprodukte aus den 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-onen **1** sind nach analytischen Daten und Überlegungen zum Mechanismus die Anellierungs-isomeren **2**, **6** und **7** zu diskutieren, deren Bildung nach Schema 1 über Intermediate vom allgemeinen Typ **3** oder deren Tautomere durch Kondensationsreaktionen mit Schwefelabspaltung oder über anellierte 1,4-Dithiine **4**, **5** denkbar ist. Bei **6** und **7** sind die beiden an den Thiophenring anellierten bicyclischen Systeme sterisch gleichwertig, bei **2** nicht. Damit sind für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6** und **7** weniger Signale zu erwarten als für **2**. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der Produkte der Eintopfssynthesen mit **1** zeigen nicht mehr Signale für die Ringatome, Methylen- und Methylgruppen als für **6** und **7** zu erwarten sind. Isomere **2** werden damit ausgeschlossen. Zwischen den Isomeren **6** und **7** entscheiden Analogieschlüsse zu den bekannten Eintopfssynthesen für die Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **7a–7d**,^{2,3} die unabhängige Synthese von **8f** nach Schema 2 und die Röntgenstrukturanalyse von **7i**.⁴

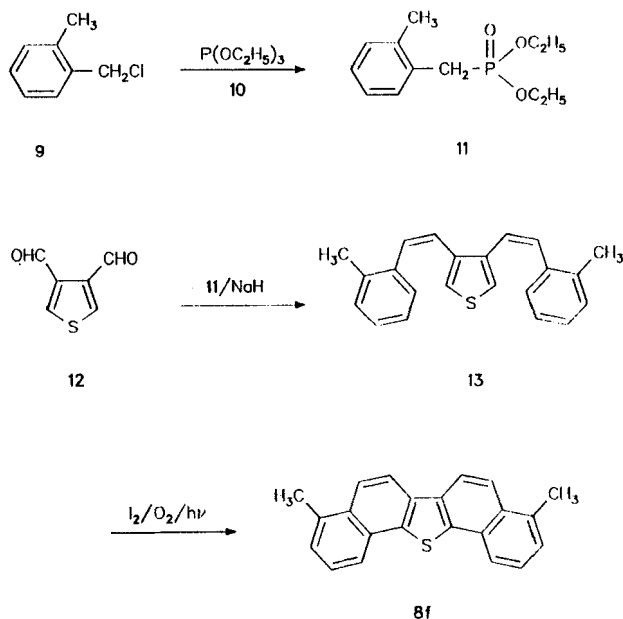
Für die Bildung der 5,6,7,8,-Tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene **7** über 1,4-Dithiine **5** sprechen Befunde von Nakayama und Mitarb.⁵ zur thermischen Entschwefelung von 2,6-Diaryl-1,4-dithiinen, die 2,5-Diaryl- und geringere Mengen 3,4-Diarylthiophene liefert. Die größere Selektivität für die 2,5-Verbindungen wird mit polaren Intermediaten bzw. Übergangszuständen erklärt, die durch Delokalisierung der Ladungen auf die beiden Arylreste am 1,4-Dithiinsystem stabilisiert sind, wenn diese in 2,6-Stellung stehen. Die Übertragung dieser Vorstellungen auf die Schwefelabspaltung bei den Intermediaten **5**, die verbrückte 2,6-Diaryl-1,4-



Schema 1

dithiine darstellen, führt in Übereinstimmung mit dem Experiment zu den [1,2-b:2',1'-d]anellierten Thiophenen 7. Die entsprechende Anellierungsselektivität haben wir auch für die Eintopfsynthese von Alkyl-10,11-dihydrodiindeno[1,2-b:2',1'-d]thiophenen aus Alkylindan-1-onen gefunden. Darüber wird demnächst berichtet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, die die Untersuchungen ermöglicht hat.



Schema 2

EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlpumpenvakuum auf dem Wasserbad abdestilliert. —Dichlormethan wird durch Chromatographie an 4.5×150 cm Molekularsieb 0.4 nm getrocknet. —Ammoniakgas wird mit KOH, dann mit Molekularsieb 0.4 nm getrocknet. Aus N_2 werden O_2 -Spuren mit 1,2,3-Trihydroxybenzol entfernt,⁶ anschließend wird mit konz. H_2SO_4 , dann mit P_4O_{10} getrocknet.

Die Reinheit der Verbindungen wird mit DC (Anzahl Flecken) und GC (Flächenprozent) geprüft. —Ausbeuten und Schmelzpunkte gelten für analysenreine Verbindungen. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Schmp.: bis 250°C Apparat Büchi 353; $> 250^\circ\text{C}$ Apparat mit Gasbrenner Wagner und Manz. — n_D^{20} : Refraktometer nach Abbe, Zeiss. —DC: Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Merck; UV-Lampe HP-UVIS, Desaga; die Laufmittel stehen bei den Verbindungen. —SC: Glassäulen mit Kieselgel 0.063–0.200 mm, Merck; die Laufmittel stehen bei den Verbindungen. —MPLC: 26×230 mm Kieselgel 0.015–0.04 mm, Merck; Pumpe B 681; Elutionsmittel Petrolether/Diethylether 1:4. —GC: Hewlett-Packard 5890 II mit FID und Integrator HP 3396 A; Perkin-Elmer Säule Permaphase DB 1701, $30 \text{ m} \times 0.25$ mm, Filmdicke 0.25 μm , max. 300°C ; Temperaturprogramm; J & W Scientific-fused silica Kapillare DB 5, $30 \text{ m} \times 0.25$ mm, Filmdicke 0.25 μm , max. 325°C ; Brenngase H_2 und O_2 ; Trägergas N_2 ; GC-Reinheit in Flächenprozent. —GC/MS: Sigma 1-Gaschromatograph mit Sigma 10-Datensystem, Perkin-Elmer; Kapillarsäulen siehe GC; Trägergas He; Massenspektrometer 5970 mit Mass Selective Detector, Hewlett-Packard; Vakuumpumpe trivac, Leybold Heraeus; EDV-System mit Rechner und Diskettenlaufwerk 9133, Festplatte 79578 B, Magnetband-Laufwerk, Bildschirm 9816, Drucker 982906, Hewlett-Packard. — ^1H - und ^{13}C -NMR: FT-NMR-Spektrometer XL 200 und EM 360, Varian; Standard TMS; Lösungsmittel DCCl_3 ; Zuordnung von prim., sec. und tert. C-Atomen mit APT. —IR: SP3-200 A, Philips, Preßlinge mit 10 mg/200–300 mg KBr.

Allgemeine Arbeitsvorschriften A

*A*₁) 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-one (**1**) aus 4-(Methylphenyl)buttersäuren (**14**) oder 4-(Methylphenyl)valeriansäuren (**15**). Die Mischung aus 0.1 mol **14** oder **15** und 120 ml 80 proz. H_2SO_4 wird 2 h bei 100°C gerührt und nach dem Abkühlen auf 1 kg Eis gegeben. Man rührt bis das Eis aufgetaut ist, extrahiert 3 mal mit je 100 ml Toluol, wäscht die vereinigten Extrakte mit 8 proz. wäbr. NaHCO_3 bis das Waschwasser basisch reagiert, danach mit 50 ml H_2O , trocknet mit Na_2SO_4 , destilliert das

Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an 4.5×100 cm Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether 30:1.

A₂) 3-(Methylbenzoyl)propionsäuren (16) aus Methylbenzolen und Bernsteinsäureanhydrid. Apparatur: Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Schliffstopfen; Kühlbad. Zu einer gerührten Lösung von 0.50 mol Methylbenzol und 55.0 g (0.55 mol) Bernsteinsäureanhydrid in 300 ml CH_2Cl_2 werden portionsweise 1.1 mol fein gepulvertes AlCl_3 gegeben, so daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Die Reaktionsmischung bleibt über Nacht stehen und wird dann mit 1 kg Eis zersetzt. Man säuert mit Salzsäure an und filtriert; Filtrerrückstand = F, Methylenchloridphase im Filtrat = M_1 . F wird 2 mal mit 50 ml H_2O gewaschen und dann 2 mal mit 500 ml wäbr. 10 proz. NaHCO_3 ausgekocht. Man vereinigt die Extrakte, filtriert und säuert das Filtrat an. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und mit 500 ml CH_2Cl_2 ausgekocht, Methylenchloridextrakt = M_2 . M_1 und M_2 werden vereinigt, mit 100 ml 1N Salzsäure, danach mit 100 ml H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

A₃) 4-(Methylphenyl)buttersäuren (14) aus 3-(Methylbenzoyl)propionsäuren (16). Die gerührte Mischung aus 0.25 mol **16**, 40 ml 80 proz. Hydrazinhydrat, 50.0 g (0.90 mol) KOH und 400 ml Triethylenglykol wird 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wird der Rückflußkühler durch einen absteigenden Kühler ersetzt. Man steigert die Heizbadtemperatur auf 180–190°C, wobei H_2O und Hydrazinhydrat abdestillieren und N_2 -Entwicklung einsetzt. Nach beendeter N_2 -Entwicklung (ca. 4 h) wird die erkaltete gelbe Lösung in 1 l Eiswasser gegeben. Die ausgefallene Säure **14** wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und umkristallisiert.

A₄) 4-(Methylphenyl)valeriansäuren (15) aus Methylbenzolen und γ -Valerolacton. Apparatur: Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Schliffstopfen. Zu der gerührten Lösung von 50.1 g (0.5 mol) mit Molekularsieb (0.4 nm) getrocknetem γ -Valerolacton in 380 ml Methylbenzol werden portionsweise 66.7 g (0.5 mol) AlCl_3 -Pulver gegeben; dabei wird durch Kühlen dafür gesorgt, daß die Reaktion nicht zu heftig wird. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 1 h auf 60°C erwärmt, dann auf 1 kg Eis gegeben und wie bei A_2 aufgearbeitet.

A₅) Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene (7) aus Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-onen (1). Apparatur: 250 ml Rundkolben mit Magnetührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, durch ein CaCl_2 -Rohr verschlossen. Zur gerührten Lösung von 25 mmol **1** in 100 ml trockenem Diethylether wird die Lösung von 1.3 ml (25 mmol) Brom in 10 ml Diethylether getropft. Dabei wird die Tropfgeschwindigkeit so eingestellt, daß sich die Lösung nach jedem Tropfen entfärbt. Nach der Bromzugabe wird mit einem DC mit Toluol als Laufmittel Rf für 2-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on bestimmt. Es wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in 100 ml trockenem Toluol gelöst. Man gibt 8.10 g (18.2 mmol) P_2S_{10} zu, erhitzt 1 h rückfließend und prüft mit DC, ob noch 2-Brom-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on vorhanden ist (s. oben). Wenn das der Fall ist, wird weiter gekocht, bis der Test negativ ausfällt. Die Reaktionsmischung wird heiß filtriert. Man destilliert vom Filtrat ca. 50 ml Toluol ab, läßt die eingeeengte Lösung über Nacht bei ca. 0°C (Kühlschrank) stehen und arbeitet nach A) oder B) auf. —A) Ausgefallenes Kristallisat wird abgesaugt, mit wenig kaltem Cyclohexan gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. —B) Wenn kein Kristallisat ausgefallen ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in möglichst wenig Toluol gelöst, mit 10 g Kieselgel verrührt, das Lösungsmittel entfernt und an 4.5×100 cm Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether 8:1 chromatographiert.

A₆) Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene (8) aus Methyl-5,6,7,8-tetrahydronaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophenen (7). Apparatur: 50-ml-Kolben mit Magnetührer und Rückflußkühler, durch ein CaCl_2 -Rohr verschlossen. 1.5 mmol **7** und 0.74 g (3.0 mmol) Tetrachlor-*o*-benzochinon werden in 20 ml trockenem Benzol auf dem Ölbad 4 h unter Rückfluß erhitzt. Mit DC (Cyclohexan/Diethylether 30:1 als Laufmittel) wird alle 4 h auf **7** geprüft, das im Gegensatz zu **8** im feuchten Zustand bei UV-Bestrahlung fluoresziert. Die bei den Verbindungen genannten Erhitzungszeiten sind Richtwerte. Sobald kein **7** mehr nachweisbar ist, wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an 2.5×100 cm Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether 30:1 chromatographiert.

Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-one **1**

3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1e). Nach A_1 mit Vakuumdestillation anstelle SC, aus 18.0 g 4-Phenyl-3-methyl-buttersäure **14e**.⁷ Ausbeute 12.0 g (74%, Lit.⁷ 62% aus **14e** über das Säurechlorid mit AlCl_3). Sdp. 132–135°C/13 Torr (Lit.⁷ 132–136°C/14 Torr). —¹H-NMR: δ = 1.15 (d, J = 5 Hz, 3H, CH_3), 1.73 – 3.03 (m, 5H, 2 CH_2 , CH), 7.10 – 7.73 (m, 3H, 5-H, 6-H, 7-H), 7.90 – 8.28 (m, 1H, 8-H).

5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1f) und 8-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1g). Darstellung durch Oxidation von 5.85 g (0.04 mol) 5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin⁸ in 1 l Es-

sigsäure mit der Lösung von 18.0 g (0.18 mol) CrO_3 in 162 ml Essigsäure + 8 ml H_2O nach Lit.⁹ und Trennung des Gemisches aus **1f** + **1g** durch SC.

1f: Ausbeute 1.39 g (22%). Schmp. 49°C (Lit.⁸ 48–49°C). —¹H-NMR: δ = 2.13 (quint, J = 6 Hz, 2H, 3- CH_2), 2.33 (s, 3H, CH_3), 2.65 (t, J = 6 Hz, 2H, 2- CH_2), 2.87 (t, J = 6 Hz, 2H, 4- CH_2), 7.22 (d, J = 7 Hz, 1H, 6-H), 7.33 (t, J = 7 Hz, 1H, 7-H), 8.00 (d, J = 7 Hz, 1H, 8-H).

1g: Ausbeute 1.81 g (28%). Sdp. 55°C/0.1 Torr (Lit.⁸ 63°C/0.001 Torr). n_D^{20} 1.5670 (Lit.⁸ 1.5670). —¹H-NMR: δ = 1.90 – 2.20 (m, 2H, 3- CH_2), 2.50 – 3.15 (m, 4H, 2- CH_2 , 4- CH_2), 2.67 (s, 3H, CH_3), 7.00 – 7.50 (m, 3H, Benzo-H).

5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1h) aus p-Xylol über 3-(2,5-Dimethylbenzoyl)propionsäure (16h) und 4-(2,5-Dimethylphenyl)buttersäure (14h).

16h: Nach A_2 , aus 53.1 g p-Xylol. Ausbeute 82.5 g (80%, Lit.¹⁰ 80–90%, mit Tetrachlorethan als Lösungsmittel). Schmp. 82°C (aus Cyclohexan, Lit.¹⁰ 86°C).

14h: Nach A_3 , aus 51.6 g **16h**. Ausbeute 45.2 g (94%, Lit.¹⁰ 70–90%, mit Clemmensen-Reduktion). Schmp. 72°C (aus Petrolether, Lit.¹⁰ 70°C).

1h: Nach A_1 , aus 18.0 g **14h**. Ausbeute 11.1 g (68%). Schmp. 33°C (Lit.¹⁰ 33°C). —¹H-NMR: δ = 2.11 (quint, J = 6 Hz, 2H, 3- CH_2), 2.28 (s, 3H, 5- CH_3), 2.61 (s, 3H, 8- CH_3), 2.64 (t, J = 6 Hz, 2H, 2- CH_2), 2.85 (t, J = 6 Hz, 2H, 4- CH_2), 7.01 (d, J = 8 Hz, 1H, 7-H), 7.21 (d, J = 8 Hz, 1H, 6-H).

6,7-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1i) aus o-Xylol über 3-(3,4-Dimethylbenzoyl)propionsäure (16i) und 4-(3,4-Dimethylphenyl)buttersäure (14i).

16i: Nach A_2 , aus 53.1 g o-Xylol. Ausbeute 91.8 g (86%, Lit.¹⁰ 80–90%, mit Tetrachlorethan als Lösungsmittel). Schmp. 126°C (aus Cyclohexan, Lit.¹⁰ 129°C).

14i: Nach A_3 , aus 51.6 g **16i**. Ausbeute 42.3 g (88%, Lit.¹⁰ 70–90%, mit Clemmensen-Reduktion). Schmp. 52°C (Lit.¹⁰ 53°C).

1i: Nach A_1 , aus 18.0 g **14i**. Ausbeute 12.1 g (74%, Lit.¹⁰ über 70%). Schmp. 50°C (Lit.¹⁰ 49°C).

4,5,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1j) und 4,6,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1m) aus m-Xylol über das Gemisch aus 4-(2,4-Dimethylphenyl)valeriansäure (14j) und 4-(3,5-Dimethylphenyl)valeriansäure (14m).

14j + **14m**: Nach A_4 , aus 380 ml m-Xylol. Ausbeute 85.9 g (83%).

1j + **1m**: Nach A_1 , aus 18.0 g des Gemisches aus **14j** + **14m**. Aus dem Gemisch werden **1j** und **1m** durch Chromatographieren an 4.5×100 cm Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether 30:1 isoliert.

1j: Ausbeute 10.1 g (61%, Lit.¹¹ Ringschluß mit PPA, Abtrennung mit präparativer GC). n_D^{20} 1.5598. —¹H-NMR: δ = 1.21 (d, J = 6 Hz, 3H, 4- CH_3), 2.19 (s, 3H, 7- CH_3), 2.24 (s, 3H, 5- CH_3), 1.50–2.80 (m, 4H, 2- CH_2 , 3- CH_2), 2.90–3.11 (m, 1H, 4-H), 7.02 (s, 1H, 6-H), 7.56 (s, 1H, 8-H).

1m: Ausbeute 3.35 g (20%, Lit.¹¹ Ringschluß mit PPA, Abtrennung mit präparativer GC). Schmp. 27.5–28.0°C. —¹H-NMR: δ = 1.29 (d, J = 6 Hz, 3H, 4- CH_3), 2.26 (s, 3H, 6- CH_3), 2.50 (s, 3H, 8- CH_3), 1.40–2.90 (m, 5H, 2- CH_2 , CH), 6.71 (s, 1H, 7-H), 6.92 (s, 1H, 5-H).

4,5,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1k) aus p-Xylol über 4-(2,5-Dimethylphenyl)valeriansäure (15k).

15k: Nach A_4 , aus 380 ml p-Xylol. Ausbeute 76.5 g (74%). Schmp. 110–111°C (Lit.¹¹ 111–112°C).

1k: Nach A_1 mit Vakuumdestillation anstelle SC, aus 18.0 g **15k**. Ausbeute 14.8 g (90%). Sdp. 92°C/0.6 Torr (Lit.¹¹ 90°C/0.5 Torr). —¹H-NMR: δ = 1.17 (d, J = 6 Hz, 3H, 4- CH_3), 1.50–2.60 (m, 3H, 3- CH_2 , 4-H), 2.21 (s, 3H, 5- CH_3), 2.41 (s, 3H, 8- CH_3), 2.80–3.50 (m, 2H, 2- CH_2), 6.83 (d, J = 8 Hz, 1H, 7-H), 7.01 (d, J = 8 Hz, 6-H).

4,6,7-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1l) aus 3-(3,4-Dimethylphenyl)butan-1-ol (17),¹² über 1-Brom-3-(3,4-dimethylphenyl)butan (18), 4-(3,4-Dimethylphenyl)valeronitril (19) und 4-(3,4-Dimethylphenyl)valeriansäure (15l).

18: Man gibt zu 89 g (0.5 mol) **17**¹² unter Kühlung 15 ml konz. H_2SO_4 , dann 90 ml 48 proz. HBr, erhitzt danach 6 h unter Rückfluß, läßt abkühlen, schüttelt mit 500 ml Eis/Wasser durch und extrahiert 3 mal mit 100 ml Toluol. Die vereinigten Toluolextrakte werden mit wäbr. NaHCO_3 , dann mit H_2O gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Dann wird destilliert. Ausbeute 63.5 g (53%). Sdp. 140°C/15 Torr. n_D^{20} 1.5305.

15l: Apparatur im Abzug: Zweihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Trockenrohr. Die gerührte Mischung aus 121 g (0.50 mol) **18**, 29.4 g (0.60 mol) NaCN-Pulver und 120 ml trockenem Triglykol wird auf 140°C erhitzt. Man hält 30 min bei dieser Temperatur, läßt die Reaktionslösung mit **18** auf Zimmertemperatur abkühlen, gibt die Lösung von 51.1 g (1 mol) KOH in 80 ml Triglykol zu und erwärmt 5 h auf 200°C. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit 300 ml H₂O verdünnt, unter Eiskühlung mit 20 proz. H₂SO₄ angesäuert und 5 mal mit 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroform-Extrate werden mit 5 proz. wäbr. FeSO₄, dann mit H₂O gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und destilliert. Ausbeute 14.7 g (29%). Sdp. 88°C/0.1 Torr (Lit.¹³ 168–170°C/4 Torr).

1l: Nach A₁, aus 14.7 g **15l**. Ausbeute 11.1 g (83%). Sdp. 82°C/0.1 Torr (Lit.¹¹ 112°C/0.5 Torr). —¹H-NMR: δ = 1.42 (d, J = 7 Hz, 3H, 4-CH₃), 1.60–2.80 (m, 4H, 2-CH₂, 3-CH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃), 2.80–3.50 (m, 1H, 4-H), 7.33 (s, 1H, 5-H), 7.98 (s, 1H, 8-H).

5,7,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1n) aus **4-(2,4,5-Trimethylphenyl)buttersäure (14n)**.¹⁴ Nach A₁, aus 18.0 g **14n**. Ausbeute 12.7 g (77%, Lit.¹⁴ 46%, über das Säurechlorid von **14n** mit AlCl₃). Schmp. 64°C (Lit.¹⁴ 64°C). —¹H-NMR: δ = 2.05 (quint, J = 6 Hz, 2H, 3-CH₂), 2.20 (s, 6H, 5-CH₃, 7-CH₃), 2.37 (s, 3H, 8-CH₃), 2.57–2.93 (m, 4H, 2-CH₂, 4-CH₂), 7.12 (s, 1H, 6-H).

6,7,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1o) aus **1,2,3-Trimethylbenzol** über **3-(3,4,5-Trimethylbenzoyl)propionsäure (16o)** und **4-(3,4,5-Trimethylphenyl)buttersäure (14o)**.

16o: Nach A₂ werden aus 60.1 g **1,2,3-Trimethylbenzol** 81.5 g (74%) eines Gemisches aus **16o** und **3-(2,3,4-Trimethylbenzoyl)propionsäure** erhalten, das aus Eisessig umkristallisiert wird. Auskristallisiertes **16o** wird abgesaugt und wieder aus Eisessig umkristallisiert, bis der Schmp. 147°C beträgt (Lit.¹⁵ 147°C). Ausbeute 7.7 g (7%). —¹H-NMR: δ = 2.25 (s, 3H, 4-CH₃), 2.37 (2, 6H, 3-CH₃, 5-CH₃), 2.83 (t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 3.32 (t, J = 6 Hz, 2H, CH₂), 7.73 (s, 2H, Benzo-H).

14o: Nach A₃, aus 55.1 g **16o**. Ausbeute 43.6 g (85%). Schmp. 98°C (Lit.¹⁵ 98°C).

1o: Nach A₁, aus 18.0 g **14o**. Ausbeute 12.4 g (75%, Lit.¹⁵ 31% mit PPA, 52% über das Säurechlorid von **14o** mit AlCl₃). Schmp. 50°C (Lit.¹⁵ 52°C). —¹H-NMR: δ = 2.12 (quint, J = 6 Hz, 2H, 3-CH₂), 2.22 (s, 3H, 6-CH₃), 2.32 (s, 3H, 7-CH₃), 2.58 (s, 3H, 8-CH₃), 2.65 (t, J = 6 Hz, 2H, 4-CH₂), 2.87 (t, J = 6 Hz, 2H, 2-CH₂), 6.97 (s, 1H, 5-H).

5,6,7,8-Tetramethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1p) aus **1,2,3,4-Tetramethylbenzol** über **4-(2,3,4,5-Tetramethylphenyl)buttersäure (14p)**.

14p: Entsprechend A₄, aus 43.0 g γ-Butyrolacton, 447 ml **1,2,3,4-Tetramethylbenzol** und 66.7 g AlCl₃, die 2 h auf 60°C erwärmt werden. Ausbeute 96.4 g (88%). Schmp. 107°C, (Lit.¹⁶ 106.5–107.6°C).

1p: Nach A₁ aus 18.0 g **14p**. Ausbeute 13.6 g (82%, Lit.¹⁶ 76% über das Säurechlorid von **14p**). Schmp. 106°C (Lit.¹⁶ 105–106°C). —¹H-NMR: δ = 2.07 (quint, J = 6.5 Hz, 2H, 3-CH₂), 2.24 (s, 3H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃), 2.29 (s, 3H, CH₃), 2.52 (s, 3H, 8-CH₃), 2.62 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 4-CH₂), 2.84 (t, J = 6.5 Hz, 2H, 2-CH₂).

4,5,6,7,8-Pentamethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-on (1q) aus **1,2,3,4-Tetramethylbenzol** über **4-(2,3,4,5-Tetramethylphenyl)valeriansäure (15q)**.

15q: Nach A₄, aus 50.0 g γ-Valerolacton und 447 ml **1,2,3,4-Tetramethylbenzol**. Ausbeute 101.2 g (86%). Schmp. 92.5°C. —C₁₅H₂₂O₂ (234.3): Ber.: O, 13.65 Gef.: O, 13.43.

1q: Nach A₁, aus 18.0 g **15q**. Ausbeute 15.3 g (92%). Schmp. 91.0°C. —¹H-NMR: δ = 1.23 (d, J = 7 Hz, 3H, 4-CH₃), 1.87–2.29 (m, 2H, 3-CH₂), 2.25 (s, 3H, 6-CH₃), 2.29 (s, 6H, 5-CH₃, 7-CH₃), 2.47 (s, 3H, 8-CH₃), 2.40–2.93 (m, 2H, 2-CH₂), 3.26–3.42 (m, 1H, 4-H). —C₁₅H₂₀O (216.3): Ber.: C, 83.28; H, 9.32; O, 7.40. Gef.: C, 83.36; H, 9.15; O, 7.66.

Methyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene 7

6,7-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (7e). Nach A₅, Methode B, aus 4.01 g **1e**. Ausbeute 0.63 g (16%). Schmp. 127.5°C. —¹H-NMR: δ = 1.09 (d, J = 8 Hz, 6H, 2CH₃), 2.76 (d, J = 16 Hz, 2H, 5-H, 8-H), 2.98–3.32 (m, 4H, 5-H, 6-H, 7-H, 8-H), 7.09–7.23 (m, 6H, 2-H, 3-H, 4-H, 9-H, 10-H, 11-H), 7.37 (d, J = 8 Hz, 2H, 1-H, 12-H). —¹³C-NMR: δ = 19.2 (CH₃), 27.8 (CH), 36.3 (CH₂), 122.6, 126.6, 126.8, 128.9 (tert. aromat. C), 131.2, 132.9, 133.7, 140.9 (quart. aromat. C). —C₂₂H₂₀S (316.5): Ber.: C, 83.50; H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.62; H, 6.04; S, 10.85.

4,9-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (7f). Nach A₅, Methode A, aus 4.01 g **1f**. Ausbeute 0.79 g (20%), Schmp. 271–273°C. —¹H-NMR: δ = 2.35 (s, 6H, 2CH₃), 2.76 (t, J = 7 Hz, 4H, 6-CH₂, 7-CH₂), 2.95 (t, J = 7 Hz, 4H, 5-CH₂, 8-CH₂), 7.00–7.20 (m, 4H, 2-H, 3-H, 10-H, 11-H), 7.28 (d, J = 8 Hz, 2H, 1-H, 12-H). —¹³C-NMR: δ = 20.0 (CH₃), 22.1 (CH₂), 24.7 (CH₂),

121.0, 126.3, 128.7 (tert. aromat. C), 135.0, 135.4, 135.8 (quart. aromat. C). — $C_{22}H_{20}S$ (316.5): Ber.: C, 83.50; H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.32; H, 6.20; S, 10.69.

1,12-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7g). Nach A₅, Methode B, aus 4.01 g **1g**. Ausbeute 0.44 g (11%). Schmp. 183.5–184.5°C. — ¹H-NMR: δ = 2.33 (s, 6H, 2CH₃), 2.71 (t, J = 7 Hz, 4H, 6-CH₂, 7-CH₂), 2.95 (t, J = 7 Hz, 4H, 5-CH₂, 8-CH₂), 6.97–7.07 (m, 4H, 2-H, 3-H, 10-H, 11-H), 7.27 (d, J = 8 Hz, 2H, 4-H, 9-H). — $C_{22}H_{20}S$ (316.5): Ber.: C, 83.50; H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.12; H, 6.20; S, 10.40.

1,4,9,12-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7h). Nach A₅, Methode A, aus 4.36 g **1h**. Ausbeute 0.65 g (15%). Schmp. 178–180°C. — ¹H-NMR: δ = 2.36 (s, 6H, 4-CH₃, 9-CH₃), 2.68 (s, 6H, 1-CH₃, 12-CH₃), 2.74 (t, J = 7 Hz, 4H, 6-CH₂, 7-CH₂), 2.90 (t, J = 7 Hz, 4H, 5-CH₂, 8-CH₂), 6.94 (d, J = 8 Hz, 2H, Benzo-H), 7.01 (d, J = 8 Hz, 2H, Benzo-H). — ¹³C-NMR: δ = 20.6 (CH₃), 22.1 (CH₂), 23.3 (CH₃), 26.0 (CH₂), 128.4, 129.4 (tert. aromat. C), 130.6, 131.0, 133.0, 134.8, 135.0, 135.8 (quart. aromat. C). — $C_{24}H_{24}S$ (344.5): Ber.: C, 83.67; H, 7.02; S, 9.31. Gef.: C, 84.15; H, 6.71; S, 9.23.

2,3,10,11-Tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7i). Nach A₅, Methode B, aus 4.36 g **1i**. Ausbeute 0.82 g (19%). Schmp. 237–238°C. — ¹H-NMR: δ = 2.24 (s, 6H, 2CH₃), 2.26 (s, 6H, 2CH₃), 2.70 (t, J = 7 Hz, 4H, 6-CH₂, 7-CH₂), 2.90 (t, J = 7 Hz, 4H, 5-CH₂, 8-CH₂), 6.98 (s, 2H, 4-H, 9-H), 7.16 (s, 2H, 1-H, 12-H). — ¹³C-NMR: δ = 19.6, 19.8 (CH₃), 22.9, 28.6 (CH₂), 124.5 (C-4, C-9), 129.7 (C-1, C-12), 130.0, 132.5, 134.4, 135.2, 135.4, 136.3 (quart. aromat. C). — $C_{24}H_{24}S$ (344.5): Ber.: C, 83.67; H, 7.02; S, 9.31. Gef.: C, 83.88; H, 6.60; S, 9.55.

2,4,5,8,9,11-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7j). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1j**. Ausbeute 0.98 g (21%). Schmp. 169.5°C. — ¹H-NMR: δ = 1.06 (d, J = 7 Hz, 6H, 5-CH₃, 8-CH₃), 2.30 (s, 6H, 2CH₃), 2.32 (s, 6H, 2CH₃), 2.61–2.93 u. 3.37 (m u. m_c, 6H, 5-H, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-H), 6.85 (s, 2H, 3-H, 10-H), 7.09 (s, 2H, 1-H, 12-H). — ¹³C-NMR: δ = 19.4 (CH₃), 19.5 (CH₃), 21.1 (CH₃), 29.0 (C-5, C-8), 29.8 (C-6, C-7), 122.2 (C-3, C-10), 130.0 (C-1, C-12), 130.4, 134.6, 134.8, 135.0, 135.2, 136.0 (aromat. C). — $C_{26}H_{28}S$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 83.10; H, 7.78; S, 9.43.

1,4,5,8,9,12-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7k). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1k**. Ausbeute 0.70 g (15%). Schmp. 190–192°C. — ¹H-NMR: δ = 0.99 (d, J = 7 Hz, 6H, 5-CH₃, 8-CH₃), 2.38 (s, 6H, 4-CH₃, 9-CH₃), 2.67 (s, 6H, 1-CH₃, 12-CH₃), 2.75–2.94 u. 3.38 (m u. m_c, 6H, 5-H, 6-CH₂, 7-CH₂ u. 8-H), 6.97 (d, J = 8 Hz, 2H, Benzo-H), 7.02 (d, J = 8 Hz, 2H, Benzo-H). — ¹³C-NMR: δ = 18.1 (CH₃), 19.7 (CH₃), 23.2 (CH₃), 29.1 (C-6, C-7), 29.8 (C-5, C-8), 128.1, 128.8 (tert. aromat. C), 128.9, 130.1, 131.7, 133.1, 133.9, 138.9 (quart. aromat. C). — $C_{26}H_{28}S$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 84.07; H, 7.58; S, 8.47.

2,3,5,8,10,11-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7l). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1l**. Ausbeute 0.84 g (18%). Schmp. 148–151°C. — ¹H-NMR: δ = 1.27 (d, J = 8 Hz, 6H, 5-CH₃, 8-CH₃), 2.26 (s, 12H, 2-CH₃, 3-CH₃, 10-CH₃, 11-CH₃), 2.41–2.88 u. 3.06 (m u. m_c, 6H, 5-H, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-H), 7.00 (s, 2H, 4-H, 9-H), 7.16 (s, 2H, 1-H, 12-H). — ¹³C-NMR: δ = 19.4, 19.7, 20.6 (CH₃), 30.5 (CH₂), 32.8 (C-6, C-7), 124.2, 127.9 (tert. aromat. C), 128.7, 133.3, 134.7, 134.9, 135.0, 137.0 (quart. aromat. C). — $C_{26}H_{28}S$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 83.93; H, 7.56; S, 8.54.

1,3,5,8,10,12-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7m). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1m**. Ausbeute 0.75 g (16%). Schmp. 150–152°C. — ¹H-NMR: δ = 1.19 (d, J = 6 Hz, 6H, 5-CH₃, 8-CH₃), 2.33 (s, 6H, 3-CH₃, 10-CH₃), 2.53–3.14 (m, 6H, 5-H, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-H), 2.67 (s, 6H, 1-CH₃, 12-CH₃), 6.95 (s, 2H, Benzo-H), 6.97 (s, 2H, Benzo-H). — ¹³C-NMR: δ = 20.6, 21.1, 23.1 (CH₃), 30.0, 34.5 (CH₂), 125.7, 130.5 (tert. aromat. C), 132.5, 133.1, 134.6, 134.7, 135.7, 141.3 (quart. aromat. C). — $C_{26}H_{28}S$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 84.01; H, 7.46; S, 8.59.

1,2,4,9,11,12-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7n). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1n**. Ausbeute 0.56 g (12%). Schmp. 248°C (Zers.). — ¹H-NMR: δ = 2.28 (s, 6H, 2 CH₃), 2.30 (s, 6H, 2CH₃), 2.60 (s, 6H, 1-CH₃, 12-CH₃), 2.65–2.88 (m, 8H, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂), 6.90 (s, 2H, 3-H, 10-H). — ¹³C-NMR: δ = 18.0, 20.3, 21.2 (CH₃), 22.3, 26.2 (CH₂), 129.0 (quart. aromat. C), 130.3 (tert. aromat. C), 131.3, 132.1, 133.0, 134.5, 134.6, 135.9 (quart. aromat. C). — $C_{26}H_{28}S$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 83.25; H, 7.21; S, 9.13.

1,2,3,10,11,12-Hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho [1,2-b:2',1'-d]thiophen (7o). Nach A₅, Methode B, aus 4.71 g **1o**. Ausbeute 0.65 g (14%). Schmp. 203.5–204°C. — ¹H-NMR: δ = 2.30 (s, 6H, 2CH₃), 2.34 (s, 6H, 2CH₃), 2.67 (s, 6H, 1-CH₃, 12-CH₃), 2.67–2.92 (m, 8H, 5-CH₂, 6-CH₂, 7-CH₂, 8-CH₂),

6.97 (s, 2H, 4-H, 9-H). — ^{13}C -NMR: δ = 16.4, 18.4, 20.3 (CH_3), 22.9, 30.8 (CH_2), 127.6 (C-4, C-9), 129.5, 131.5, 134.0, 134.1, 134.2, 134.5, 136.2 (quart. arom. C). — $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{S}$ (372.6): Ber.: C, 83.82; H, 7.58; S, 8.61. Gef.: C, 83.73; H, 7.90; S, 8.54.

1,2,3,4,9,10,11,12-Oktamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (7p). Nach A_5 , Methode B, aus 5.06 g **1p**. Ausbeute 0.70 g (14%). Schmp. 275–280°C. — ^1H -NMR: δ = 2.28 (s, 12H, 4 CH_3), 2.29 (s, 6H, 2 CH_3), 2.67 (s, 6H, 1- CH_3 , 12- CH_3), 2.67–2.93 (m, 8H, 5- CH_2 , 6- CH_2 , 7- CH_2 , 8- CH_2). — ^{13}C -NMR: δ = 16.8, 17.2, 17.3, 19.0 (CH_3), 22.4, 27.2 (CH_2), 129.0, 129.4, 131.2, 133.0, 133.5, 133.6, 134.7, 135.4 (quart. arom. C). — $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{S}$ (400.6): Ber.: C, 83.94; H, 8.05; S, 8.00. Gef.: C, 83.69; H, 7.92; S, 8.53.

1,2,3,4,5,8,9,10,11,12-Dekamethyl-5,6,7,8-tetrahydrodinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (7q). Nach A_5 , Methode B, aus 5.41 g **1q**. Ausbeute 0.75 g (14%). Schmp. 234–236°C (Zers.). — ^1H -NMR: δ = 0.93 (d, J = 8 Hz, 6H, 5- CH_3 , 8- CH_3), 2.28 (s, 6H, 2 CH_3), 2.29 (s, 6H, 2 CH_3), 2.32 (s, 6H, 2 CH_3), 2.63 (s, 6H, 1- CH_3 , 12- CH_3), 2.71–2.88 u. 3.42 (m u. m, 6H, 5-H, 6- CH_2 , 7- CH_2 u. 8-H). — ^{13}C -NMR: δ = 16.1, 17.2, 18.2, 18.9 (CH_3), 29.3 (CH_2), 30.8 (C-5, C-8), 128.0, 129.2, 130.6, 133.8, 133.8, 134.4, 137.5 (aromat. C). —Reinigung der Probe für die Elementaranalyse mit MPLC. $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{S}$ (428.7): Ber.: C, 84.06; H, 8.46; S, 7.48. Gef.: C, 84.62; H, 8.19; S, 7.39.

Methyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophene 8

4,9-Dimethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8f). Nach A_6 , Erhitzungsdauer 8 h, aus 0.47 g **7f**. Ausbeute 0.13 g (28%). GC-Reinheit 91%. Schmp. 296–297°C (Zers.). — ^1H -NMR: δ = 2.83 (s, 6H, 2 CH_3), 7.43 (d, J = 8 Hz, 2H, 3-H, 10-H), 7.56 (t, J = 8 Hz, 2H, 2-H, 11-H), 8.10 (d, J = 9 Hz, 2H, 5-H, 8-H), 8.14 (d, J = 9 Hz, 6-H, 7-H), 8.28 (d, J = 8 Hz, 1-H, 12-H). — ^{13}C -NMR: δ = 20.0 (CH_3), 119.5, 121.8, 122.7, 126.5, 127.1 (tert. arom. C), 126.6, 129.1, 131.1, 133.6, 135.6 (quart. arom. C). —MS (70 eV): m/z (%) = 312 (100) [M^+], 156 (10) [M^{2+}]. — $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{S}$ (312.4): Ber.: S, 10.26; Gef.: S, 10.50.

2,3,10,11-Tetramethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8i). Nach A_6 , Erhitzungsdauer 8 h, aus 0.51 g **7i**. Ausbeute 0.20 g (40%). GC-Reinheit 93%. Schmp. 237–238°C. — ^1H -NMR: δ = 2.48 (s, 6H, 2 CH_3), 2.53 (s, 6H, 2 CH_3), 7.73 (s, 2H, 4-H, 9-H), 7.77 (d, J = 9 Hz, 2H, 5-H, 8-H), 7.97 (s, 2H, 1-H, 12-H), 8.10 (d, J = 9 Hz, 2H, 6-H, 7-H). — ^{13}C -NMR: δ = 20.2, 20.4 (CH_3), 118.8, 124.0, 124.6, 128.5 (tert. arom. C), 127.7, 130.7, 133.3, 135.6, 136.5 (quart. arom. C). —MS (70 eV): m/z (%) = 340 (100) [M^+], 339 (10) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 325 (11) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 323 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2\text{H}$], 310 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$], 309 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$], 170 (7) [M^{2+}], 162 (7) [$\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$], 155 (7) [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3$]. — $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{S}$ (340.5): Ber.: C, 84.66; H, 5.92; S, 9.42. Gef.: C, 84.26; H, 6.12; S, 8.82.

1,4,5,8,9,12-Hexamethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8k). Nach A_6 , Erhitzungsdauer 5 d, aus 0.56 g **7k**. Ausbeute 0.28 g (51%). GC-Reinheit 88%. Schmp. 224–225°C. — ^1H -NMR: δ = 3.00 (s, 6H, 2 CH_3), 3.10 (s, 6H, 2 CH_3), 3.20 (s, 6H, 1- CH_3 , 12- CH_3), 7.26–7.40 (m, 6H, Benzo-H). — ^{13}C -NMR: δ = 25.3, 26.7, 27.1 (CH_3), 122.2, 127.9, 128.8 (tert. arom. C), 130.5, 131.0, 132.3, 132.5, 132.8, 133.6, 135.3 (quart. arom. C). —MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M^+], 367 (7) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 353 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 352 (4) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}$], 338 (8) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$], 337 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$], 323 (6) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$], 184 (10) [M^{2+}], 177 (7) [$\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$], 169 (9) [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3$], 161 (6) [$\text{M}^{2+} - 3\text{CH}_3$]. — $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{S}$ (368.5): Ber.: S, 8.70. Gef.: S, 8.27.

2,3,5,8,10,11-Hexamethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8l). Nach A_6 , Erhitzungsdauer 4 h, aus 0.56 g **7l**. Ausbeute 77.6 mg (14%). GC-Reinheit 89%. Schmp. 250–254°C. — ^1H -NMR: δ = 2.51 (s, 6H, 2 CH_3), 2.52 (s, 6H, 2 CH_3), 2.80 (s, 6H, 2 CH_3), 7.81 (s, 2H, Benzo-H), 7.90 (s, 2H, Benzo-H), 7.94 (s, 2H, Benzo-H). — ^{13}C -NMR: δ = 20.0, 20.3, 20.6 (CH_3), 119.4, 124.6, 125.2 (tert. arom. C), 127.8, 130.2, 130.9, 133.1, 133.7, 135.3, 135.6 (quart. arom. C). —MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M^+], 367 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 353 (10) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 338 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$], 337 (7) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$], 323 (5) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$], 322 (4) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3 - \text{H}$], 184 (10) [M^{2+}], 176 (6) [$\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$], 169 (12) [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3$], 162 (4) [$\text{M}^{2+} - 3\text{CH}_3$].

1,3,5,8,10,12-Hexamethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (8m). Nach A_6 , Erhitzungsdauer 16 h, aus 0.56 g (1.5 mmol) **7m**. Ausbeute 0.33 g (60%). GC-Reinheit 90%. Schmp. 258–261°C. — ^1H -NMR: δ = 2.58 (s, 6H, 2 CH_3), 2.87 (s, 6H, 2 CH_3), 3.17 (s, 6H, 1- CH_3 , 12- CH_3), 7.37 (s, 2H, Benzo-H), 7.82 (s, 2H, Benzo-H), 8.13 (s, 2H, Benzo-H). — ^{13}C -NMR: δ = 20.9, 21.7, 24.5 (CH_3), 120.1, 122.7, 130.5 (tert. arom. C), 127.3, 127.4, 131.1, 131.7, 132.9, 134.4, 134.5 (aromat. C). —MS (70 eV): m/z (%) = 368 (100) [M^+], 367 (7) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 353 (7) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 338 (3) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$], 337 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{H}$], 323 (3) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$], 322 (2) [$\text{M}^+ - 3\text{CH}_3 - \text{H}$], 184 (11) [M^{2+}], 176 (5) [$\text{M}^{2+} - \text{CH}_3$], 169 (7) [$\text{M}^{2+} - 2\text{CH}_3$], 161 (4) [$\text{M}^{2+} - 3\text{CH}_3$].

4,9-Dimethyldinaphtho[1,2-b:2',1'-d]thiophen (**8f**) aus Diethyl(2-methylbenzyl)phosphonat (**11**) und Thiophen-3,4-dicarbaldehyd (**12**) über 3,4-Bis(o-methylstryryl)thiophen (**13**).

11: In einem 100-ml-Kolben mit Rückflußkühler werden 24.9 g (0.15 mol) Triethylphosphit und 19.7 g (0.14 mol) 2-Methylbenzylchlorid (**9**) 10 h auf 200°C erhitzt (Badtemperatur). Anschließend wird im Vakuum destilliert. Ausbeute 29.5 g (87%), Sdp. 100°C/0.1 Torr, $n_D^{20} = 1.4990$. —¹H-NMR: $\delta = 1.24$ (t, J = 7 Hz, 6H, 2 Ester-CH₃), 2.39 (d, J = 1.6 Hz, 3H, Benzo-CH₃), 3.18 (d, J = 22 Hz, 2H, P-CH₂), 4.00 (quint, J = 7 Hz, 4H, 2 Ester-CH₂), 7.09–7.19 (m, 3H, Benzo-H), 7.22–7.33 (m, 1H, Benzo-6-H). —¹³C-NMR: $\delta = 16.4$ (d, J = 6 Hz, Ester-CH₃), 20.0 (Benzo-CH₃), 31.0 (d, J = 138 Hz, P-CH₂), 62.0 (d, J = 6.7 Hz, Ester-CH₂), 126.0 (d, J = 3.8 Hz, arom. C), 127.0 (d, J = 3.7 Hz, arom. C), 130.1 (d, J = 9.4 Hz, arom. C), 130.4 (d, J = 6.8 Hz, arom. C), 130.5 (d, J = 8.7 Hz, arom. C), 137.0 (d, J = 6.7 Hz, arom. C).

12: Darstellung aus Thiophen über Tetraiodthiophen¹⁷ und 3,4-Diiodthiophen¹⁷ nach Lit.¹⁸ Schmp. 81°C (Lit.¹⁸ 81°C). —¹H-NMR: $\delta = 8.24$ (s, 2H, 2 Thiophen-H), 10.32 (s, 2H, 2 CHO). —¹³C-NMR: $\delta = 137.9$ (C-2, C-5), 140.4 (C-3, C-4), 186.1 (CHO). —C₆H₄O₂S (140.2): Ber.: C, 51.41; H, 2.87; S, 22.87. Gef.: C, 51.52; H, 2.97; S, 22.91.

13: Apparatur: Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter mit CaCl₂-Rohr. Zu 936 mg (39.0 mmol) NaH (als 60 proz. Suspension in Paraffinöl) in 50 ml Ethylenglykoldimethylether werden unter Rühren 1.21 g (5 mmol) **11** getropft. Man rührt 30 min weiter bei Zimmertemperatur, tropft dann die Lösung von 0.35 g (2.5 mmol) **12** in 5 ml Ethylenglykoldimethylether zu und läßt noch 6 h bei Zimmertemperatur weiterrühren. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ml H₂O zersetzt. Man extrahiert mit Benzol, trocknet den Benzolextrakt mit Na₂SO₄, destilliert das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Ethanol um. Ausbeute 0.43 g (54%). Schmp. 82°C. —¹H-NMR: $\delta = 2.41$ (s, 6H, 2CH₃), 7.04–7.64 (m, 14H, 10 Aromaten-H, 4 Olefin-H). —C₂₂H₂₀S (316.5): Ber.: C, 83.49; H, 6.37; S, 10.13. Gef.: C, 83.47; H, 6.51; S, 10.27.

8f: In einem Photoreaktor mit Quecksilberdampfniederdruckbrenner (TNN 15/32 der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau) wird die gerührte Lösung von 158 mg (0.50 mmol) **13** und 25 mg Jod in 400 ml Cyclohexan unter Durchleiten von O₂ 14 d bei Zimmertemperatur bestrahlt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an 2 × 40 cm Kieselgel mit Cyclohexan/Diethylether 30:1. Ausbeute 2.5 mg (1.6%). Nach IR und ¹H-NMR identisch mit **8f** aus **7f**.

LITERATUR

1. XIV. Mitteilung, G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **60**, 281 (1991).
2. C.-D. Czogalla und F. Boberg, *Phosphorus and Sulfur*, **35**, 127 (1988).
3. G. Nink und F. Boberg, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **57**, 227 (1991).
4. siehe A. Jachiewicz, Dissertation, Techn. Universität Clausthal (1991), S. 59.
5. J. Nakayama, M. Shimomura, M. Iwamoto und M. Hoshino, *Heterocycles*, **23**, 1907 (1985).
6. Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1986.
7. F. Weygand und K. Schröder, *Chem. Ber.*, **74**, 1844 (1941).
8. E. Demole und P. Enggist, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 1335 (1978).
9. J. W. Burnham, W. P. Duncan, E. J. Eisenbraun, G. W. Keen und M. C. Hamming, *J. Org. Chem.*, **39**, 1416 (1974).
10. E. de Barry Barnett und F. G. Sanders, *J. Chem. Soc.*, 434 (1933).
11. E. J. Eisenbraun, C. W. Hinman, J. M. Springer, J. W. Brunham, T. S. Chou, P. W. Flanagan und M. C. Hamming, *J. Org. Chem.*, **36**, 2480 (1971).
12. I. V. Ternet'ewa und J. P. Tsukervanik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **86**, 555 (1952).
13. K. C. Bhattacharyya und N. K. Chowdhury, *Current Sci. (India)*, **19**, 341 (1950).
14. N. P. Buu-Hoi und G. Saint-Ruf, *J. Chem. Soc.*, 2630 (1962).
15. N. P. Buu-Hoi, G. Saint-Ruf und M. Dufour, *J. Chem. Soc.*, 5433 (1964).
16. M. C. Kloetzel, R. P. Dayton und H. L. Herzog, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 273 (1950).
17. W. Steinkopf, H. F. Schmitt und H. Fiedler, *Liebigs Ann. Chem.*, **527**, 237 (1937).
18. M. Robba, B. Roques und M. Bonhomme, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2495 (1976).