

- 3 K.W. Wheeler und E.F. Degering, J. Am. Chem. Soc. 66, 1242 (1944); A. Fuhrman und E.F. Degering, J. Am. Chem. Soc. 67, 1245 (1945); s. auch A. Dorlars in Houben-Weyl, Methoden der Org. Chemie, Bd. XI/2, S. 715ff., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1958.
- 4 P. Aeberli, J. Gogerty und W.J. Houlihan, J. Med. Chem. 10, 641 (1967), geben für 9 Schmp. 69–72° und für 11 Schmp. 41–43° an.
- 5 A. Binder und S. Ebel, Fresenius Z. Anal. Chem. 274, 119 (1975); 272, 16 (1974).
- 6 P.W. Westerman und J.D. Roberts, J. Org. Chem. 43, 1177 (1978); I.I. Schuster, S.H. Doss und J.D. Roberts, *ibid.*, 4693 (1978); s. auch G.C. Levy und R.L. Lichter, Nitrogen-15 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 61, J. Wiley Sons, New York–Chichester–Brisbane–Toronto 1979.
- 7 E. Nachbaur, A. Popitsch und P. Burkert, Monatsh. Chem. 105, 822 (1974), nehmen bei der Einwirkung von Iodmethan auf Disilbersulfamid die intermediäre Bildung einer nicht isolierbaren O-Methylverbindung an.
- 8 N. Kornblum, Angew. Chem. 87, 797 (1975).
- 9 Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
- 10 G. Weiß und G. Schulze: Justus Liebigs Ann. Chem. 729, 40 (1969); Angaben zu 10 machen A. Williams und K.T. Douglas, J. Chem. Soc. Perkin Trans.2 1974, 1728.

[Ph 241]

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 57–60 (1980)

Olefinierungsreaktionen des 5H-Cyclopenta(cd)phenalen-5-on

Richard Neidlein* und Rolf Gartner¹⁾

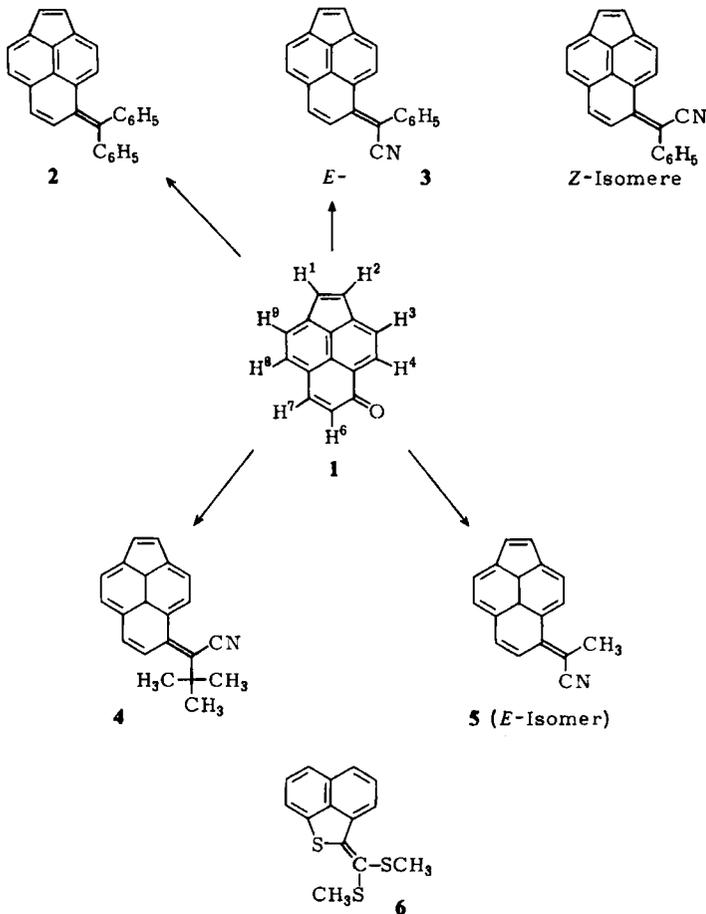
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg
Eingegangen am 3. März 1980

Es wird die Darstellung der Verbindungen 2–6 durch Olefinierungsreaktionen des 5H-Cyclopenta(cd)phenalen-5-ons (**1**) mit Diphenylketen, Phenyl-cyanoketen, tert.-Butyl-cyano-keten, Methyl-cyano-keten beschrieben, darüber hinaus das Bis-mercaptomethylen-2H-naphtho(1.8-bc)thiophen (**6**).

Olefination Reactions of 5H-Cyclopenta[cd]phenalen-5-one

We describe olefination reactions of 5H-cyclopenta[cd]phenalen-5-one (**1**) with diphenyl ketene, phenyl cyano ketene, tert.-butyl cyano ketene, and methyl cyano ketene to yield compounds 2–6. Also, further the synthesis of 2-[bis(methylthio)methylene]-2H-naphtho[1,8-bc]thiophene (**6**) is described.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die chemischen Reaktivitäten, die physikalischen und pharmakologischen Eigenschaften mehrcyclischer sowie monocyclischer einfacher und überbrückter Annulene^{2–7)} beschäftigten wir uns auch mit Olefinierungsreaktionen⁸⁾⁹⁾ des tetracyclischen 14- π -Elektronensystems 5H-Cyclopenta(cd)phenalen-5-on (**1**), dessen Synthese¹⁰⁾ in anderem Zusammenhang beschrieben wurde.



So wurde durch Reaktion mit dem in situ erzeugten Diphenylketen und dem Pseudophenalenon **1** das Pseudophenalenon **2** erhalten, mit dem aus 2.5-Diazido-3.6-diphenyl-*p*-benzochinon gebildeten Cyano-phenyl-keten und **1** unter Eliminierung von CO₂ ein Gemisch der *E*- sowie *Z*-Isomere **3E**, **3Z** entsteht. Aus der Integration der Phenylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum errechnet sich ein Isomerenverhältnis von *Z*: *E* = 73% : 27%. Im Falle der Umsetzung des ebenfalls in situ erzeugten tert-Butyl-cyano-ketens mit **1** war aufgrund des stark raumerfüllenden tert.-Butylrestes nur das *Z*-Isomer **4** entstanden, während das *E*-Isomer auch nicht in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte; im ¹H-NMR-Spektrum von **4** erfährt das H-4 mit δ = 9.10 ppm die stärkste Tieffeldverschiebung, die dem Anisotropieeffekt der Cyanogruppe zuzuschreiben ist. Bei Beispiel **5** war hingegen aus Methyl-cyano-keten und **1** nur das *E*-Isomer entstanden, was aufgrund der geringen sterischen Hinderung der CH₃-Gruppe unverständlich erschien.

Das aus 2*H*-Naphtho(1.8-*bc*)thiophen¹¹⁾ durch Metallierung mit Lithiumdiisopropylamid bei -60° erhältliche Thiapseudophenalen-Anion – ein 14-Π-Molekülsystem –

konnte durch Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und angeschlossener Methylierung in 6 überführt werden.

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen. Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer und Dipl.-Chem. G. Schäfer für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Herrn D. Holzmann und Frau B. Weingärtner für die IR- und UV-Spektren sowie für die C, H, N-Elementaranalysen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht korr., Schmelzpunktmikroskop Reichert, Wien. – Massenspektren: Varian MAT 311 – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T-60-A und Bruker HX 90 E. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 177 und 325. – Die Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C, H, N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau, ausgeführt. –

5-(Diphenylmethyl-)-5H-cyclopenta(cd)phenalen (2)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.4 mmol) 5H-Cyclopenta(cd)-phenalen-5-on (1) in 20 ml wasserfreiem Benzol gibt man 100 mg (0.5 mmol) Diphenylelessigsäurechlorid, 0.5 ml Triethylamin und erhitzt 15 min unter Rückfluß. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das Produkt über eine Kieselgelsäule isoliert; rot-schwarze Kristalle. Schmp. 198°; Ausb. 50 mg (34 %). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 280 (4.42), 286 (4.42), 480 nm (4.01). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 6.84 (s, 2H, H-6, H-7), 6.92 (d, 1H, H-4, $J_{3/4}$ = 7.4 Hz), 7.21 (s, 2H, H-1, H-2), 7.65 ppm (d, Phenyl-H, J = 7.6 Hz). – MS (70 eV): m/e (%) = 354 (34, M^+), 77 (12), 234 (18), 200 (4), 188 (24), 152 (100). – $\text{C}_{28}\text{H}_{18}$ (354.16) Gef.: 354.148 (ms).

5-(Phenyl-cyanomethylen-)-5H-cyclopenta(cd)phenalen (3 E, 3 Z)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.5 mmol) 1 in 20 ml wasserfreiem Benzol gibt man 85 mg (0.25 mmol) 2.4-Diazido-3.6-diphenylbenzochinon⁶⁻⁹ und erhitzt 15 min unter Rückfluß. Die Lösung wird zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und das Produkt über eine Kieselgelsäule (Kieselgel 60 „Merck“, Korngröße 0.063–0.200 mm) gereinigt; rot-violette Kristalle. Schmp. 145°; Ausb. 40 mg (24 %). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 261 (4.32), 410 (3.93), 465 nm (3.26). – IR (KBr): 2935 (CH), 2195 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1605 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4): δ = 6.76 (d, 1H, H-6 (E), $J_{6/7}$ = 9 Hz), 6.98 (d, 1H, H-7, (E), $J_{6/7}$ = 9 Hz), 7.26 (d, 1H, H-9 (E), $J_{8/9}$ = 6.8 Hz), 6.86 (s, 2H, H-1, H-2 (E)), 7.30 (s, 3H, H-1, H-2 (Z)), 7.43 (d, 1H, H-8), 7.48 (m, Aromatenprotonen), 7.65 (d, 1H, H-3, $J_{3/4}$ = 7.2 Hz), 9.09 (d, 1H, H-4 (Z)). – MS (70 eV): m/e (%) = 303 (9, M^+), 277 (2), 276 (4), 241 (8), 240 (3), 189 (3), 153 (100). – $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}$ (303.15) Gef.: 303.104 (ms).

5-tert.-Butylcyanomethylen-)-5H-cyclopenta(cd)phenalen (4)

Aus 100 mg (0.4 mmol) 1 in 20 ml wasserfreiem Benzol, 60 mg (0.2 mmol) 2.4-Diazido-3.6-ditert.-butyl-benzo-chinon⁶⁻⁹ analog 3; dunkelrote Kristalle. – Schmp. 238° (Zers.); Ausb. 57 mg (51 %). – UV (CH_3CN): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 260 (4.65), 410 (4.27), 435 (4.51), 465 nm (4.56). IR (KBr): 2925 (CH), 2190 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, C_6D_6): δ = 1.56 (s, 9H, t-Butyl-), 6.88 (s, 2H, H-1, H-2), 7.04 (d, 1H, H-6, $J_{6/7}$ = 6.5 Hz), 7.20 (d, 1H, H-9, $J_{6/7}$ = 10.5 Hz), 7.38 (d, 1H, H-7, $J_{6/7}$ = 6.5 Hz), 7.48 (d, 1H, H-8, $J_{8/9}$ = 10.5 Hz), 7.61 (d, 1H, H-3, $J_{3/4}$ = 7.6 Hz), 9.01 (d, 1H, H-4, $J_{3/4}$ = 7.6 Hz). –

MS (70 eV): m/e (%) = 283 (31, M^+), 268 (43), 253 (24), 238 (8), 212 (4), 200 (4), 172 (5), 152 (100). – $C_{21}H_{17}N$ (283.13) Gef.: 283.141 (ms).

5-(Methyl-cyanomethylen)-5H-cyclopenta(cd)phenalen (5)

Aus 50 mg (0.2 mmol) **1** in 20 ml wasserfreiem Benzol, 25 mg (0.1 mmol) 2.4-Diazido-3.6-dimethyl-p-benzochinon analog **3**; dunkelrote Kristalle. – Schmp. 138°; Ausb. 20 mg (42 %). – UV(CH_3CN): λ_{max} (log ϵ) = 230 (4.2), 270 (4.3), 390 (4.0), 440 nm (4.1). – IR (KBr): 2960 (CH), 2190 ($C\equiv N$), 1600 cm^{-1} (aromat.). – 1H -NMR (90 MHz, C_6D_6): δ = 1.40 (s, 3H, CH_3), 6.65 (s, 2H, H-1, H-2), 6.95 (d, 1H, H-6 (E), $J_{6,7}$ = 7.4 Hz), 7.30 (s, 2H, H-8, H-9), 7.43 (d, 1H, H-3, $J_{3,4}$ = 6.5 Hz), 7.54 (d, 1H, H-4, $J_{3,4}$ = 6.5 Hz). – MS (70 eV): m/e (%) = 241 (100, M^+), 240 (51), 239 (18), 214 (33), 213 (9), 212 (28), 189 (34), 188 (9), 187 (13), 167 (14), 149 (32). – $C_{18}H_{11}N$ (241.1) Gef.: 241.091 (ms).

2-(Bis-(methylmercapto)-methylen)-2H-naphtho(1.8-bc)-thiophen (6)

Zu einer Lösung von 1 g (5 mmol) Naphthothiophen in 50 ml Tetrahydrofuran gibt man bei -60° 15 ml einer 25proz. Lithium-diisopropylamid-Lösung; nach 10 min wird mit 0.5 g (5 mmol) Schwefelkohlenstoff versetzt, man erwärmt auf -20° und setzt 0.8 g (5 mmol) Methyljodid zu. Danach wird wiederum auf -60° gekühlt, ein zweites Mal metalliert und die gleiche Menge Methyljodid zugegeben. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen, entfernt das Tetrahydrofuran und isoliert das Produkt über eine Kieselgelsäule mit Cyclohexan; gelbe Kristalle aus Petrolether. Schmp. 86°; Ausb. 420 mg (31 %). – IR (KBr): 2440 cm^{-1} (SH). – 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.40 (s, 6H, CH_3 , CH_3), 7.50 ppm (m, 6H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e (%) = 276 (80, M^+), 260 (63), 214 (100), 170 (46), 126 (11), 107 (36). – $C_{14}H_{12}S_3$ (276.148), Ber. C 60.9 H 4.35 S 34.8, Gef. C 60.4 H 4.21 S 35.0. –

Literatur

- 1 Dissertation R. Gartner, Heidelberg 1980 und nach Vorträgen von R. Neidlein 1980 in Erlangen, Stuttgart-Hohenheim, Dept. of Chemistry Berkeley, Harvard-University Cambridge/USA, Houston/Texas und Tübingen.
- 2 R. Neidlein und H. Zeiner, *Angew. Chem.* 92, 199 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 204 (1980).
- 3 R. Neidlein und W. Kramer, *Chem.-Ztg.* 102, 454 (1978).
- 4 R. Neidlein und E. Bernhard, *Angew. Chem.* 90, 395 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 369 (1978).
- 5 R. Neidlein und L. Sequil-Camargo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1979, 965, 1789.
- 6 R. Neidlein und E. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1979, 959.
- 7 R. Neidlein und G. Humburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1974.
- 8 R. Neidlein und K.F. Cepera, *Chem. Ber.* 111, 1824 (1978).
- 9 R. Neidlein und K.F. Cepera, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1978, 627.
- 10 R. Neidlein und R. Gartner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 11 U. Folli und F. Taddei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 933.