

N'-Dialkyldiamidphosphorsäurephenylester **6e–6g**

Verb. Nr.	H-Amid NH-R ¹	CH ₃ -	CH ₂ - δ (ppm)	CH ₂	Phenyl	-CH ₂ -CH ₂ -Cl
6 e	4,2	2,5			7,2	3,2–3,4 NH-3,0–3,4
6 f	4,2	1,1	2,8		7,2	3,2–3,4 NH-3,0–3,3
6 g	4,2	0,9	2,8	1,3	7,2	3,2–3,4 NH-2,8–3,2

Literatur

- 1 H. J. Roth, A. Lenig, W. Stock, Pt. Anm. P. 2600665.–42, Belg. Pat.: 855.502, NL. Pat. N. O. 119.891.
- 2 A. Michaelis, Justus Liebigs Anm. Chem. 326, 127 (1903).
- 3 T. Misuma, Y. Minalies und S. Toyoskima, J. Pharm. Soc. Jpn. 81, 48 (1961) C. A. 55, 13403 (1961).
- 4 Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, Bd. XII/2, S. 216, S. 394, S. 416, S. 461, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1964.
- 5 N. N. Stokes, J. Am. Chem. Soc. 16, 123 (1894); M. Göringet und K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1768 (1956).
- 6 M. E. Wolff und A. Burger, J. Am. Chem. Soc. 79, 1970 (1957).
- 7 V. V. Katyskhina und M. Ya. Kraft, Zh. Obsch. Khim. 26, 3060 (1956); C. A. 51, 8028a (1957); bzw. Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, Band XII/2, S. 216, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1964.
- 8 R. Püschel und H. Wittmann, Mikrochim. Acta 1960, 670.
- 9 Pharmacopée Française, IX. Ed, Vol. II, S. 283–284.

[Ph 247]

Kurzmitteilungen

Eine einfache Synthese substituierter Thiapseudo-phenalenone¹⁾

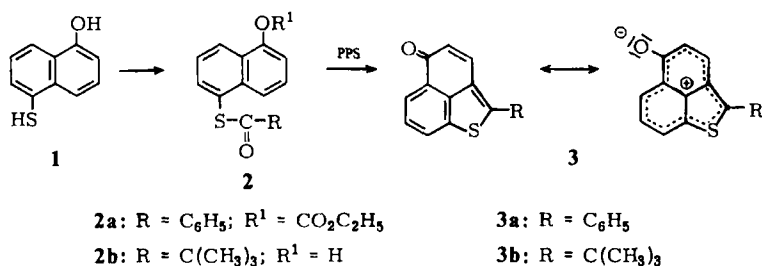
Richard Neidlein^{*)**)} und Gerhard Schäfer²⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D–6900 Heidelberg
Eingegangen am 8. Oktober 1980

Heteropseudophenalenone-3 und -5 waren in der Vergangenheit nur über mehrere Stufen synthetisch zugänglich^{3,4)}. Es ist uns gelungen, einen sehr einfachen Syntheseweg unterschiedlich substituierter Heteropseudophenalenone^{5c–5d)}, beispielsweise von Thiap-

^{**} Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Hans-Herloff Inhoffen, Göttingen/Braunschweig, mit herzlichen Wünschen in Verehrung zu seinem 75. Geburtstag gewidmet.

seudophenalenonen – ausgehend von leicht zugänglichen Naphthalinderivaten **1** – aufzuzeigen:



Die entsprechenden acylierten Naphthalinabkömmlinge **2a** bzw. **2b** werden in Polyphosphorsäure bei etwa 100–110° zu den in Stellung 2 substituierten Thiapseudophenalenonen **3a** und **3b** unter Entaromatisierung des Naphthalinsystems in guten Ausbeuten cyclisiert; dieses Verfahren ist auch zur Darstellung entsprechender Aza- sowie Selenapseudophenalenone anwendbar.

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Diskussion und Anfertigung der Massenspektren, Herrn G. Beutel für die ¹H-NMR-Spektren, Frau B. Weingärtner und Herrn D. Holzmann für die Elementaranalysen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allg. Angaben vgl.¹⁾

(5-Benzoylthio-naphthyl-1)-ethylcarbonat (**2a**)

Zu einer Lösung von 25 g (0.1 mol) Ethyl-(5-mercapto-naphthyl-1)-carbonat⁶⁾ in 80 ml Pyridin tropft man unter N₂-Atmosphäre und Eiskühlung langsam 15.5 g (0.11 mol) Benzoylchlorid zu; nach 2 h Rühren bei Raumtemp. gießt man die Reaktionsmischung auf 400 g Eiswasser und säuert mit konz. HCl vorsichtig an; der Kristallbrei wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen und zur Reinigung aus 700 ml Ethanol umkristallisiert. Ausb. 31 g (87 %); Schmp. 108° (Ethanol). – IR (KBr): 3065 (C-H), 2995, 2980, 2940, 2910 (CH), 1755 (-O-CO-O), 1667 (-S-CO), 1590, 1580 (C=C), 1253, 1230 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]-DMSO): δ (ppm) = 1.34 (t, 3 H, CH₃, J = 7.1 Hz), 4.32 (q, 2 H, -CH₂-, J = 7.1 Hz), 7.5–8.1 (m, 11 H, arom. H). – MS (100 eV): m/e (%) = 352 (13, M⁺), 175 (3.4), 105 (100). – C₂₀H₁₆O₄S (352.41) Ber. C 68.2 H 4.58 S 9.1 Gef. C 68.2 H 4.55 S 8.8. –

5-(2,2-Dimethylpropanoylthio)-1-naphthol (**2b**)

Aus 35 g (20 mmol) 5-Mercapto-naphthol⁶⁾ in 150 ml Ether, 16 g (20.2 mmol) Pyridin, 24.9 g (20 mmol) Pivalinsäurechlorid analog **2a**. Zur Reinigung wird sublimiert bei 150°/10⁻² Torr. Ausb. 50 g (96 %); Schmp. 171–172° (CHCl₃); IR (KBr): 3455 (OH), 3080, 3050, 2935, 2900, 2870 (CH), 1666

(C=O), 1620, 1587, 1570, 1510, 1460 (C=C), 1262 (Ester), 772 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.42 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.03 (s, 1 H, OH), 6.4 (dd, 1 H, H-2, $J_{23} = 7.5$ Hz, $J_{24} = 0.95$ Hz), 7.13 (dd, 1 H, H-3, $J_{23} = 7.5$ Hz, $J_{34} = 8.5$ Hz), 7.42 (dd, 1 H, H-7, $J_{67} = 7.2$ Hz, $J_{78} = 8.2$ Hz), 7.59 (dt, 1 H, H-4, $J_{34} = 8.5$ Hz, $J_{24} = 0.95$ Hz, $J_{48} = 0.7$ Hz), 7.74 (dd, 1 H, H-6, $J_{67} = 7.2$ Hz, $J_{68} = 1.5$ Hz), 8.13 ("dt", 1 H, H-7, $J_{78} = 8.2$ Hz, $J_{68} = 1.5$ Hz, $J_{48} = 0.7$ Hz). – MS (100 eV): m/e (%) = 260 (24, M^+), 176 (43), 85 (26), 57 (100). – $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (260.36) Ber. C 69.2 H 6.19 S 12.3 Gef. C 69.5 H 5.89 S 12.2. –

2-Phenyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-on (3a)

Unter mechanischem Rühren gibt man zu 150 g Polyphosphorsäure bei 100° 5 g (14.2 mmol) **2a** und rührt 12 h bei 100° , wobei sich die Reaktionsmischung dunkelbraun färbt. Die noch heiße Reaktionsmischung gibt man unter kräftigem Rühren in 800 ml Eiswasser und wäscht die ausgefallene Verbindung mit Na_2CO_3 -Lösung sowie anschließend mit Wasser. Zur Reinigung wird an Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert oder umkristallisiert, gelbe Nadeln. – Ausb. 2.5 g (67 %); Schmp. $135\text{--}136^\circ$ (Methanol) (Lit. ^{5a-b)7)}: $136\text{--}137^\circ$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): δ (ppm) = 6.62 (d, 1 H, H-4, $J_{34} = 9.9$ Hz), 7.58–7.87 (m, 5 H, Phenyl-H), 7.75 ("t", 1 H, H-7, $J_{67} = 7.6$ Hz, $J_{78} = 7.8$ Hz), 7.94 (d, 1 H, H-3, $J_{34} = 9.9$ Hz), 8.18 (dd, 1 H, H-6, $J_{67} = 7.6$ Hz, $J_{68} = 0.9$ Hz), 8.34 (dd, 1 H, H-8, $J_{78} = 7.8$ Hz, $J_{68} = 0.9$ Hz). – MS (100 eV): m/e (%) = 262 (100, M^+), 234 (25). – $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}$ (262.33) Ber. C 77.8 H 3.84 S 12.2 Gef. C 77.8 H 3.83 S 12.0. –

2-tert.-Butyl-5H-naphtho[1,8-bc]thiophen-5-on (3b)

Aus 15.6 g (60 mmol) **2b** in 200 ml Polyphosphorsäure bei 110° mit angeschlossener chromatographischer Reinigung über Kieselgel (Benzol/Ethanol 50 : 1) analog **3a**. Ausb. 4 g (27 %); Schmp. $93\text{--}94^\circ$ (gelbe Nadeln aus Methanol). – IR (KBr): 3060, 2990, 2965, 2938, 2870 (CH), 1630 (C=O), 1580, 1550, 1495, 1470, 1442 (C=C), 840, 800, 767 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 376 (4.19), 271 (4.20), 263 (4.23), 230 nm (3.93). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $[\text{D}_6]\text{-Aceton}$): δ (ppm) = 1.66 (s, 9 H, $(\text{C})\text{CH}_3$), 6.52 (d, 1H, H-4, $J_{34} = 10$ Hz), 7.66 (t, 1H, H-7, $J_{67} = 7.6$ Hz, $J_{78} = 7.8$ Hz), 8.15 (dd, 1H, H-6, $J_{67} = 7.6$ Hz, $J_{68} = 1$ Hz), 9.19 (d, 1 H, H-3, $J_{34} = 10$ Hz), 8.23 (dd, 1 H, H-8, $J_{78} = 7.8$ Hz, $J_{68} = 1$ Hz). – MS (100 eV): m/e (%) = 242 (40, M^+), 227 (100), 199 (6.6), 184 (6.5). – $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OS}$ (242.34) Ber. C 74.3 H 5.82 S 13.2 Gef. C 74.2 H 6.01 S 13.0.

Literatur

48. Mitt.: Heterocyclische und carbocyclische 12- π - und 14- π -Molekülsysteme, 47. Mitt. R. Neidlein und W. Kramer, Justus Liebig's Ann. Chem., im Druck.
- Dissertation G. Schäfer, Heidelberg 1980.
- Dissertation H. Seel, Heidelberg 1974.
- a) R. Neidlein und H. Seel, Angew. Chem. 88, 810 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 775 (1976); b) Chem.-Ztg. 101, 34 (1977); c) J. Heterocycl. Chem. 14, 1379 (1977); d) Arch. Pharm. (Weinheim) 311, 324 (1978).
- a) R. Neidlein und A. D. Kraemer, Angew. Chem. 89, 48 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 49 (1977); b) Tetrahedron Lett. 1976, 4713; c) J. Heterocycl. Chem. 14, 1369 (1977); d) J. Heterocycl. Chem. 14, 1373 (1977).
- H. Rennert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 459 (1915).
- G. Hawthorne und W. Porter, Aust. J. Chem. 19, 1909 (1966).