

einengen und Rückstand i. Vak. bei 0,5 Torr fraktioniert destillieren. Die Vakuumdestillate und das Gesamtgemisch wurden gc/ms untersucht. Säule: 2 m Glassäule, silanisiert, ID 3, AD 6 mm, gefüllt mit 3% SE-30 auf Chromosorb W DMCS 60/80 MESH. Trägergas: Helium 30 ml/min. Temperaturprogramm I: 140°–170°, 4°/min.; Programm II: 90°–170°, 10°/min.; Injektor 200°. Schreibgeschwindigkeit 1 cm/min. GC/MS des Destillationsrückstandes: Programm I = Peak 1: m/e = 115, 70; 2: m/e = 219, 193, 119 [ $C_6H_5-C(CH_3)_2$  - Bruchstück; Basispeak]; 3 = 3a + 3b s. Programm II; 4: m/e = 221, 175, 154, 105, 77; 5 = Diphenylketon: m/e = 182, 105, 77; 6: m/e = 221, 105, 77; 7: m/e = 231, 184–181, 105. Retentionszeiten: 0,7; 1,0; 1,3; 1,95; 3,0; 4,3; 6,0 min. Programm II = Peak 3a = 16: m/e = 230 ( $M^+$ ), 185 ( $M-H_2C_2O$ ), 157 ( $185-C_2H_4$ ), 115 [ $(H_3C)_2CCOOC_2H_5$ ], 83 [ $(H_3C)_2C=C(CH_3)(CH_2)$ ]; 3b = 15: m/e = 154 ( $M^+$ ). Retentionszeiten: 3,5 und 3,8 min.

### Literatur

- 1 H. Auterhoff und J. Bertram, Arch. Pharm. (Weinheim) 306, 881 (1973).
- 2 P.A. Petyumin, Usp. Khim. 31, 194 (1962); C.A. 57, 9632 (1962).
- 3 S. Kanao und T. Yaguchi, J. Pharm. Soc. Japan 48, 46 (1928); C. 1928 II, 51.
- 4 O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10, 1625 (1877).
- 5 T.C. Owen, J. Chem. Soc. 1961, 465.

[Ph 240]

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 51–57 (1980)

## Trialkyl- und Tetraalkylsulfonyldiamide

Bernard Unterhalt\* und Edmar Seebach\*\*

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, 3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 3. März 1980

Die *N,N*-Dimethyl-*N'*-alkylsulfonyldiamide 1–9 wurden synthetisiert und teilweise zu den *N,N*-Dimethyl-*N'*-alkyl-*N'*-benzylsulfonyldiamiden 11–16 und 19–24 umgesetzt. Trimethyl-4-nitrobenzylsulfonyldiamid (25) ist nicht auf die gleiche Weise darzustellen, sondern nur unter besonderen Bedingungen, die diskutiert werden.

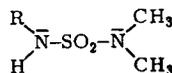
### Trialkyl- and Tetraalkylsulfonyldiamides

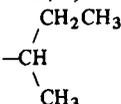
The *N,N*-dimethyl-*N'*-alkylsulfonyldiamides 1–9 were synthesized and partly reacted to yield the *N,N*-dimethyl-*N'*-alkyl-*N'*-benzylsulfonyldiamides 11–16 and 19–24. Trimethyl-4-nitrobenzylsulfonyldiamide (25) is not obtained in this way, but only by special methods, which are described.

Vor kurzem berichteten wir über Ringschlußreaktionen mit 1,3-Dimethylsulfonyldiamiden<sup>1)</sup>. Wir setzten unsere Untersuchungen auf diesem Gebiet unter Verwendung

unsymmetrisch substituierter Sulfonyldiamide fort, die man beispielsweise nach *Behrend* sowie nach *Degering* und Mitarb. durch Reaktion von *N,N*-Dialkylamidossulfonylchloriden mit Ammoniak bzw. mit primären Aminen erhält<sup>2,3</sup>. Abweichend von den Vorschriften der genannten Autoren fanden wir, daß man zweckmäßig im Zweiphasensystem Benzol/Wasser bei einer Temp. von etwa 50° arbeitet. Diese Verfahrensweise gestattet eine präparativ einfache und zugleich schonende Darstellung der Verbindungen 1–9 in guter Ausbeute (Tab. 1).

Tab. 1: Charakteristische Daten der Trialkylsulfonyldiamide 1–9



Nr.	R	Sdp. Torr/Schmp.°	$n_D^{20}$	pK (DMSO/H <sub>2</sub> O)	Ausb. % d. Th.
1	CH <sub>3</sub>	13 140–141	1,4518	13,80	87
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	13 138–140	1,4509	14,26	80
3	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	14 150–152	1,4522	–	75
4	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Schmp.: 40–41	–	14,08	68
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15 157–159	1,4525	13,78	77
6		0,288–90	1,4575	13,97	65
7	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Schmp.: 35–36	–	14,56	65
8	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Schmp.: 60–61	–	14,05	69
9	CH <sub>2</sub> 	Schmp.: 75–76 <sup>4)</sup>	–	13,36	68

1–9 sind destillierbare Flüssigkeiten bzw. farblose Kristalle, deren NH-Banden im IR-Spektrum zwischen 3260 und 3300 cm<sup>-1</sup>, deren SO<sub>2</sub>-Schwingungen bei 1315–1335 cm<sup>-1</sup> sowie 1145–1155 cm<sup>-1</sup> und deren SN-Streckschwingungen gegen 950 cm<sup>-1</sup> liegen. Aufgrund ihrer NH-Acidität lösen sich 1–9 in Alkalien; die Bestimmung der Aciditätskonstanten nach dem von *Binder* und *Ebel* beschriebenen Verfahren im Lösungsmittelgemisch Dimethylsulfoxid/Wasser = 6/4 liefert pK-Werte zwischen 13,36 und 14,56 (Tab. 1)<sup>5</sup>.

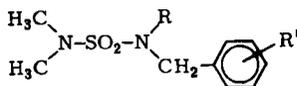
Während die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren keine Besonderheiten boten (s. Exp. Teil), beanspruchten die <sup>15</sup>N-NMR-Spektren bei natürlicher Isotopenzusammensetzung unsere erhöhte Aufmerksamkeit. Im Trimethylderivat 1 liegt nämlich das Dublett des monosubstituierten N-Atoms (N-1) bei  $\delta = -305,6$  ppm ( $J = 86,1$  Hz), das Singulett des disubstituierten N-Atoms (N-2) bei  $\delta = -303,1$  ppm (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:  $\delta = -353$  ppm, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>:  $\delta = 0$  ppm; in DMSO-d<sub>6</sub>). Vermißt man das Ethylderivat 2, so erhält man für N-1  $\delta = -290,1$  ppm ( $J = 85,4$  Hz) und für N-2  $\delta = -301,4$  ppm. Entsprechend ergibt sich bei 10 für N-1  $\delta = -301,2$  ppm ( $J = 84,8$  Hz) und für N-2  $\delta = -285,5$  ppm. Diese Befunde decken sich mit Ergebnissen von *Roberts* und Mitarb. an substituierten Acetamiden bzw. Benzolsulfonamiden, indem immer dann eine Tieffeldverschiebung eintritt, wenn eine Methyl- durch eine Ethylgruppe ersetzt ist<sup>6</sup>.

Der acide Wasserstoff in den trisubstituierten Sulfonyldiamiden 1–10 sollte sich gegen Elektrophile austauschen lassen. Während Amine wie Triethylamin oder Pyridin keine Salze bildeten, konnten diese durch Einwirkung von Natriumhydrid in Diethylether oder Benzol sowie mit metall. Natrium in Ethanol oder Methanol erhalten werden. Dabei



protonen in **24** nach  $\delta = 4,30$  ppm, während diese in dem 4-Fluorderivat **23** und in der unsubstituierten Verbindung **11** bei  $\delta = 4,25$  ppm zur Resonanz kommen (Tab. 3).

Tab. 3: Charakteristische Daten von **19–24**



Nr.	R	R'	Sdp. <sub>0,1</sub> °	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	<sup>1</sup> H-NMR * CH <sub>2</sub> [ $\delta$ (ppm)]	Ausb. % d. Th.
19	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	112–114	1,5186	4,17	65
20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	124–126	1,5127	4,22	72
21	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4-CH <sub>3</sub>	125–126	1,5118	4,23	54
22	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4-CH <sub>3</sub>	132–134	1,5076	4,20	46
23	CH <sub>3</sub>	4-F	0,3 124–126 (Schmp.: 37–39)		4,25	93
24	CH <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	0,3 120–121	1,4752	4,30	89

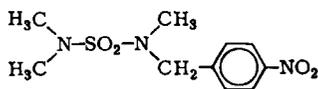
\* gemessen in Kohlenstofftetrachlorid

Völlig anders verlief unter den o.a. Bedingungen die Umsetzung mit 4-Nitrobenzylchlorid. Statt des in vernachlässigbarer Konzentration anfallenden gewünschten Produktes **25** erhielten wir zu 80 % die konjugierte Säure **1** des eingesetzten Salzes neben einem gelblichen Pulver, das sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch nicht löste. Die aus reichlich Dimethylformamid umkristallisierten Nadeln schmolzen bei 291–292°. Wie die weiteren analytischen Daten und ein Vergleich mit authentischem Material auswiesen, handelt es sich hierbei um 4,4'-Dinitrostilben.

Das abweichende Verhalten dieser Reaktanten ließ eine systematische Untersuchung angezeigt erscheinen. Wir erhitzen deshalb 0,01 mol des Natriumsalzes von Trimethylsulfonyldiamid (**1**) sowohl mit 0,01 mol 4-Nitrobenzylchlorid als auch mit 0,01 mol 4-Nitrobenzylbromid 6 Std. in 50 ml Ethanol bzw. in 50 ml Acetonitril. Gearbeitet wurde ohne Ausschluß des Luftsauerstoffes, unter Stickstoffbegasung sowie unter Stickstoffbegasung nach Zusatz von 0,01 mol 1,4-Dinitrobenzol. Während beim Einsatz von 4-Nitrobenzylchlorid immer 4,4'-Dinitrostilben gebildet wurde, konnte bei den Ansätzen mit 4-Nitrobenzylbromid weder die konjugierte Säure noch 4,4'-Dinitrostilben aufgefunden werden. Tab. 4 verdeutlicht die unter den geschilderten Bedingungen isolierten Ausbeuten an Trimethyl-4-nitrobenzylsulfonyldiamid (**25**).

Die in Tab. 4 aufgeführten Ergebnisse lassen erkennen, daß die Ausbeute bei Anwesenheit von Luftsauerstoff schlechter wird und sich diese Tendenz bei der Zugabe von 1,4-Dinitrobenzol verstärkt fortsetzt. Es sollte demnach einerseits eine von den Verhältnissen kaum beeinflusste S<sub>N</sub>2-Reaktion ablaufen – diese Annahme stützt u.a. die Ausbeutesteigerung beim Übergang von Ethanol zu Acetonitril –, andererseits eine Radikalanion-Radikal-Reaktion im Sinne Kornblums, die durch 1,4-Dinitrobenzol als Elektronenacceptor gehemmt wird<sup>8)</sup>.

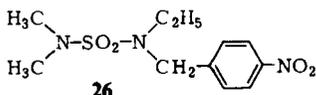
Das Auftreten von 4,4'-Dinitrostilben und der freien Säure **1** bei den Umsetzungen des Natriumsalzes von **1** mit 4-Nitrobenzylchlorid ist durch ein Säure-Base-Gleichgewicht zu

**Tab. 4:** Proz. Ausbeute an **25** unter verschiedenen Bedingungen

LM	Luft-O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> /1,4-Dinitrobenzol
<i>1. Reaktion mit 4-Nitrobenzylchlorid</i>			
CH <sub>3</sub> CN	20	32	5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	17	18	3
<i>2. Reaktion mit 4-Nitrobenzylbromid</i>			
CH <sub>3</sub> CN	70	81	46
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	37	46	11

erklären, aus dem das aus 4-Nitrobenzylchlorid gebildete Carbanion durch einen schnellen nucleophilen Angriff auf weiteres 4-Nitrobenzylchlorid unter anschließendem HCl-Austritt und Stilbenbildung entfernt wird. Eine Carbenzwischenstufe scheidet nach unseren Befunden aus, da weder die Etherbildung in ethanol. Lösung zu beobachten war noch zugesetztes Cyclohexen angegriffen wurde.

Bei Verwendung von 4-Nitrobenzylbromid läuft offenbar die Radikalbildung unter Ablösung von Bromid, das ein besseres Nucleofug ist als Chlorid, der Deprotonierung den Rang ab<sup>8</sup>). Die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf die Darstellung von N,N-Dimethyl-N'-ethyl-N'-4-nitrobenzylsulfonyldiamid (**26**) führte in 70proz. Ausbeute zum gewünschten Produkt.



## Experimenteller Teil

**Geräte:** NMR-Spektrometer Varian T 60 und XL 100, Jeol JNM-FX 100 (40°, TMS als int. Stand., bei <sup>15</sup>N-NMR-Messungen NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> als Stand.); IR-Spektrometer Perkin-Elmer 257; Massenspektrometer Varian MAT-111 (70 eV); 185 CHN-Autoanalyser Hewlett-Packard, CH-Analysator n. Salzer, S n. *Schöniger*; Schmp. mit dem Mikroskopheiztisch Leitz (unkorr.); Refraktometer Zeiss 16560. Die Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften des Organikums gereinigt und getrocknet<sup>9</sup>).

### Darstellung der Trialkylsulfonyldiamide 1–10

Man versetzt eine Lösung von 0,22 mol Amin in etwa 50 ml Benzol mit der gleichen Menge Wasser, rührt heftig, tropft bei Raumtemp. 0,1 mol Dimethylamidosulfonylchlorid(Diethyl-)<sup>10</sup> hinzu und rührt 5 Std. bei 50° weiter. Nach dem Erkalten trennt man die Phasen, trocknet und engt ein. Die Rohprodukte werden i. Feinvak. destilliert oder aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert. Alle Substanzen geben zutreffende C,H,N,S-Werte.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2–8** in Kohlenstofftetrachlorid lassen die (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-Protonen als Singulett bei δ = 2,70-2,75 ppm erkennen, das NH-Proton erscheint als breites Signal zwischen δ = 5,00 und δ

= 5,25 ppm, die restlichen Protonen zeigen die erwartete Lage und Aufspaltung. In **1** liegt in Benzol- $d_6$  das NH-Proton als breites Signal bei  $\delta = 5,14$  ppm, die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen kommen als Singulett bei  $\delta = 2,54$  ppm zur Resonanz, die N- $\text{CH}_3$ -Gruppe zeigt sich als Dublett bei  $\delta = 2,46$  ppm ( $J = 5$  Hz). Beim Übergang zum Lösungsmittel DMSO- $d_6$  erleidet das NH-Proton eine Tieffeldverschiebung von etwa 1,8 ppm.

**9:**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (214,3),  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 7,20 (s, 5H); 4,8 (breit, NH); 4,07 (d,  $J = 5$  Hz,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,63 (s, 6 H).

**10:**  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (166,2),  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  (ppm) = 4,9 (breit, NH); 3,21 (qu,  $J = 7$  Hz,  $2 \times -\text{CH}_2-$ ); 2,60 (d,  $J = 5$  Hz, N- $\text{CH}_3$ ); 1,17 (tr,  $J = 7$  Hz,  $2 \times \text{CH}_3$ ).

#### Darstellung der *N,N*-Dimethyl-*N'*-alkyl-*N'*-benzylsulfonyldiamide **11–16** und **19–24**

Die mit metall. Natrium in wasserfreiem Ethanol dargestellten Trialkylsulfonyldiamid-Salze werden in Ethanol (bei **19–24** in Acetonitril) mit der äquimolaren Menge (substit.) Benzylchlorid 5 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, engt die organische Phase ein und destilliert das Rohprodukt i. Feinvak. (**11** wird aus Ethanol/Diethylether umkristallisiert). Alle Verbindungen geben korrekte C,H,N,S-Werte. In den in Kohlenstofftetrachlorid vermessenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren liegen die  $\text{CH}_2$ -Protonen zwischen  $\delta = 4,17$  und  $\delta = 4,25$  ppm (**16**:  $\delta = 4,33$  ppm), die  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Protonen zwischen  $\delta = 2,65$  und  $\delta = 2,80$  ppm, die übrigen Signale entsprechen den Erwartungen.

**24:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (296,3),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,53 (s, 4 H); 4,37 (s,  $-\text{CH}_2-$ ); 2,83 (s, 6 H); 2,70 (s, 3 H).

**11:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (228,3),  $^{15}\text{N-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-303,3$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ],  $-295,3$  ( $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**19:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (242,3),  $^{15}\text{N-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) =  $-303,3$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ],  $-295,0$  ( $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ ).

#### Trimethyl-4-nitrobenzylsulfonyldiamid (**25**)

Die Darstellung erfolgt, wie unter **11–16** angegeben. Besondere Bedingungen sind in Tab. 4 erörtert. Schmp.  $109-110^\circ$  (Ethanol/Diethylether).  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  (273,3) Ber.: C 44,0 H 5,53 N 15,4 S 11,7 Gef.: C 44,0 H 5,50 N 15,5 S 11,8.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,27 (d,  $J = 9$  Hz, 2 H); 7,62 (d,  $J = 9$  Hz, 2 H); 4,50 (s, 2H); 2,83 (s, 6 H); 2,73 (s, 3 H).

$^{15}\text{N-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) =  $-165,3$  ( $-\text{NO}_2$ ),  $-296,4$  ( $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{R}$ ),  $-303,4$  [ $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$ ].

#### *N,N*-Dimethyl-*N'*-ethyl-*N'*-4-nitrobenzylsulfonyldiamid (**26**)

Die Darstellung entspricht der von **25**, ausgehend von **2** in Acetonitril unter Stickstoffbegasung.  $\text{Sdp}_{0,3} = 180-182^\circ$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  (287,3) Ber.: C 46,0 H 5,96 N 14,6 S 11,2 Gef.: C 46,1 H 5,92 N 14,4 S 10,9.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  (ppm) = 8,30 (d,  $J = 9$  Hz, 2 H); 7,60 (d,  $J = 9$  Hz, 2 H); 4,47 (s, 2 H); 3,30 (qu,  $J = 7$  Hz, 2 H); 2,80 (s, 6 H); 1,10 (tr,  $J = 7$  Hz, 3 H).

#### Literatur

\*\* Aus der Dissertation E. Seebach, Marburg 1980.

- 1 B. Unterhalt, E. Seebach und D. Thamer, Arch. Pharm. (Weinheim) **311**, 47 (1978); die Verbindungen lassen sich auch als Sulfonylamide bzw. Sulfonyldiamide bezeichnen.
- 2 R. Behrend, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 1610 (1882).

- 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 Gartner<sup>1)</sup>

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<sup>2–7)</sup> beschäftigten wir uns auch mit Olefinierungsreaktionen<sup>8)9)</sup> des tetracyclischen 14- $\pi$ -Elektronensystems 5H-Cyclopenta(cd)phenalen-5-on (**1**), dessen Synthese<sup>10)</sup> in anderem Zusammenhang beschrieben wurde.