

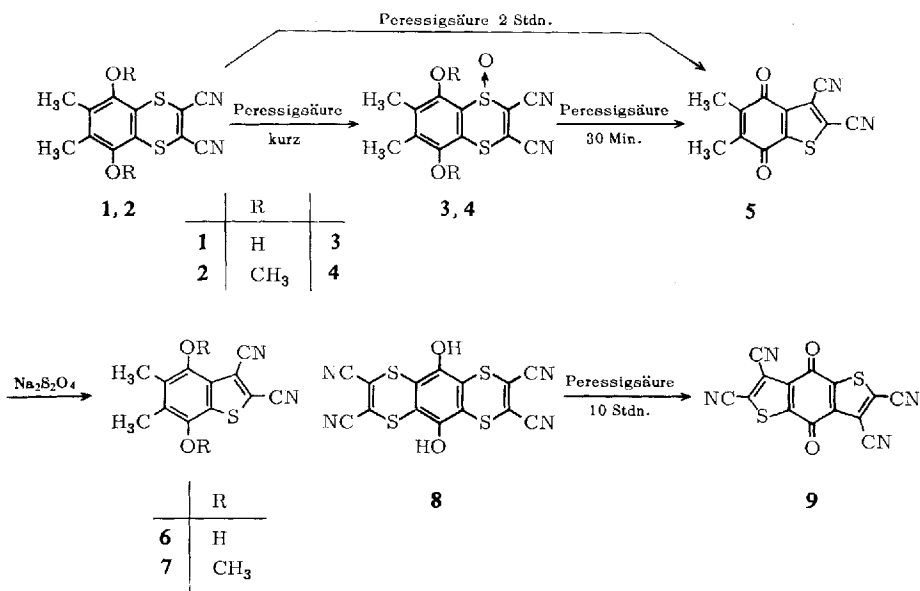
Kurt Fickentscher

Notiz zur Isolierung eines 1.4-Benzodithiin-mono-S-oxids als Zwischenprodukt

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 27. April 1970)

Bei den bisher bekannten Mono-S-oxiden von 1.4-Dithiinen ist der *p*-Dithiin-mono-S-oxid-Ring Bestandteil eines tri- bzw. pentacyclischen Ringsystems und steht entweder zwischen zwei Chinon-Kernen^{1,2)}, zwischen zwei Säureimid-Fünfringen bzw. *N*-substituierten Säurehydrazid-Sechsringen³⁾, oder zwischen je einem 1.4-Benzochinon-Kern und einem Säureimid-Fünfring⁴⁾. Alle diese Monosulfoxide zersetzen sich bei Versuchen zum Umkristallisieren.



Wir konnten nun bei der Reaktion des 1.4-Benzodithiins **1** zum 1-Benzothiophenchinon **5** mit 40proz. Peressigsäure in 31proz. Ausbeute das Monosulfoxid **3** als primäres Oxydationsprodukt von **1** isolieren.

3 läßt sich aus Eisessig unzersetzt umkristallisieren. Die Verbindung bildet sich aus **1** mit Peressigsäure in der Kälte momentan und reagiert unter Schwefel-Eliminierung und Oxydation zum 1-Benzothiophenchinon **5** weiter. Mit Salpetersäure/Eisessig erhält man aus **1**

1) K. Brass und L. Köhler, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 2543 (1922).

2) K. Fickentscher, Chem. Ber. 102, 1739 (1969).

3) W. Draber, Chem. Ber. 100, 1559 (1967).

4) K. Fickentscher, Pharmazie, im Druck.

5) K. Fickentscher, Chem. Ber. 102, 2378 (1969).

in der Wärme lediglich das zugehörige Chinon⁵⁾. Somit wird **1** von Peressigsäure primär an einem Schwefel-Atom und sekundär an den phenolischen Hydroxylen, von Salpetersäure/Eisessig in der Kälte jedoch nur an den phenolischen Hydroxylen oxydativ angegriffen.

1 wird mit Diazomethan methyliert. Das Methylierungsprodukt **2** liefert mit Peressigsäure das Monosulfoxid **4**, das sich ebenfalls aus Eisessig umkristallisieren läßt.

5 kann mit Natriumdithionit glatt zum Hydrochinon **6** reduziert und dieses mit Diazomethan zu **7** methyliert werden. Die Überführung von **4** in **7** gelingt aber weder mit Peressigsäure noch mit Salpetersäure.

Das tricyclische, symmetrische Benzo-bis-dithiin **8** und das bicyclische **1** zeigen im chemischen Verhalten einige signifikante Unterschiede. So läßt sich **8** weder mit Diazomethan methylieren, noch kann mit Peressigsäure ein Monosulfoxid bzw. ein Bis-monosulfoxid erhalten werden. Bei der mehrstündigen Einwirkung von Peressigsäure auf **8** isoliert man als einziges Reaktionsprodukt das Bis-thiophen **9**⁶⁾. **9** reagiert im Gegensatz zu **5** mit Natriumdithionit nicht zum Hydrochinon; man erhält nur blauviolette Lösungen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmp. wurden mit einem Kofler-Schmp.-Mikroskop ermittelt und nicht korrigiert. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Beckman-IR 8-Gerät (KBr-Preßlinge).

5.8-Dihydroxy-6.7-dimethyl-2.3-dicyan-1.4-benzodithiin-1-oxid (3): 100 mg *5.8-Dihydroxy-6.7-dimethyl-2.3-dicyan-1.4-benzodithiin (1)*⁵⁾ wurden unter Rühren in 10 ccm 40proz. *Peressigsäure* kalt gelöst, die Lösung wurde filtriert, mit 50 ccm Wasser versetzt und in Eis gekühlt. Nach 30 Min. filtrierte man den Niederschlag ab, wusch mit Wasser aus und trocknete bei 80°. Ausb. an **3**: 33 mg (31%). Ziegelrote Nadelchen, Schmp. 183–184° (Eisessig/Wasser).

$C_{12}H_8N_2O_3S_2$ (292.3) Ber. C 49.30 H 2.76 N 9.58 Gef. C 49.46 H 3.01 N 9.84

IR: 3390 (chel. ν OH); 3050 (ν CH₃); 2230 und 2220 (ν CN); 1575 (ν C=C); 1510; 1445 (asymm. CH₃ Def.); 1370 (symm. CH₃ Def.); 1035/cm (ν S \rightarrow O).

5.6-Dimethyl-2.3-dicyan-1-benzothiophenchinon-(4.7) (5)

a) *Aus 1*: 100 mg **1** wurden mit 10 ccm 40proz. *Peressigsäure* übergossen und 2 Stdn. lang kräftig gerührt. Danach verdünnte man mit 50 ccm Wasser, kühlte 1 Stde. in Eis, filtrierte den Niederschlag ab, wusch mit Wasser aus und trocknete. Ausb. an **5**: 17 mg (19%). Aus Eisessig gelbe Nadeln, im Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Substanz⁵⁾ übereinstimmend.

b) *Aus 3*: 100 mg **3** wurden wie unter a) behandelt (Reaktionsdauer 30 Min.). Ausb. an **5**: 19 mg (23%). Aus Eisessig gelbe Nadeln, im Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Substanz⁵⁾ übereinstimmend.

5.8-Dimethoxy-6.7-dimethyl-2.3-dicyan-1.4-benzodithiin (2): Die Lösung von 200 mg **1** in 45 ccm Methanol und 5 ccm Wasser wurde portionsweise mit 50 ccm einer nach der Literatur⁷⁾ bereiteten ätherischen *Diazomethan*-Lösung versetzt. Das Lösungsmittel zog man i. Vak. ab, spülte den Niederschlag auf ein Filter, wusch mit Wasser aus und trocknete bei 80°. Ausb. an **2**: 200 mg (91%). Aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 192°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2S_2$ (304.4) Ber. C 55.25 H 3.97 N 9.20 Gef. C 55.55 H 4.22 N 9.47

IR: 3010, 2950, 2920 und 2850 (ν CH₃); 2220 und 2210 (ν CN); 1520; 1450 (asymm. CH₃ Def.); 1380/cm (symm. CH₃ Def.); die ν C=C-Bande tritt nicht auf.

⁶⁾ K. Fickentscher, Arch. Pharmaz. **302**, 285 (1969).

⁷⁾ Organikum, S. 529, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967.

5.8-Dimethoxy-6.7-dimethyl-2.3-dicyan-1.4-benzodithiin-1-oxid (4): 100 mg 2 wurden wie bei 3 behandelt. Ausb. an 4: 60 mg (57%). Aus Eisessig/Wasser gelbe Nadelchen, Schmp. 174°.

$C_{14}H_{12}N_2O_3S_2$ (320.4) Ber. C 52.49 H 3.78 N 8.74 Gef. C 52.16 H 3.89 N 8.56

IR: 3010, 2950, 2920 und 2860 (νCH_3); 2230 und 2210 (νCN); 1555 (mögl. $\nu C=C$); 1505; 1450 (asymm. CH_3 Def.); 1380 (symm. CH_3 Def.); 1055/cm ($\nu S \rightarrow O$).

4.7-Dihydroxy-5.6-dimethyl-2.3-dicyan-1-benzothiophen (6): 300 mg 5 wurden unter Rühren mit einer Lösung von 3 g $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ in 20 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser übergossen. Man rührte das Gemisch 15 Min., fügte anschließend 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser dazu und ließ 1 Stde. bei 0° stehen. Danach filtrierte man den Niederschlag ab, wusch gut mit Wasser aus und trocknete bei 80°. Ausb. an 6: 270 mg (89%). Gelbe Nadeln aus Eisessig/Wasser, Schmp. 260–266° (Zers.).

$C_{12}H_8N_2O_2S$ (244.3) Ber. C 59.06 H 3.30 N 11.47 Gef. C 58.76 H 3.63 N 11.02

IR: 3390 (chel. νOH); 2940 (schwach, νCH_3); 2240 und 2220 (νCN); 1615 ($\nu C=C$); 1490; 1465 (asymm. CH_3 Def.); 1370/cm (symm. CH_3 Def.).

4.7-Dimethoxy-5.6-dimethyl-2.3-dicyan-1-benzothiophen (7): 200 mg 6 wurden wie bei 2 behandelt. Ausb. an 7: 200 mg (90%). Hellgelbe Nadelchen aus Äthanol, Schmp. 168–169°.

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$ (272.3) Ber. C 61.75 H 4.44 N 10.29 Gef. C 61.60 H 5.02 N 10.49

IR: 3000, 2940 und 2840 (νCH_3); 2220 (νCN); 1640 ($\nu C=C$); 1590 (mögl. $\nu C=C$); 1495; 1465 (asymm. CH_3 Def.); 1385/cm (symm. CH_3 Def.).

4.8-Dioxo-2.3.6.7-tetracyan-4.8-dihydro-benzo[1.2:b; 4.5:b']dithiophen (9): 100 mg 2.3.7.8-Tetracyan-5.10-dihydroxy-benzo[1.2:b; 4.5:b']bis-dithiin (8)⁶ wurden mit 15 ccm 40proz. *Peressigsäure* übergossen und 10 Stdn. lang kräftig gerührt. Danach fügte man 20 ccm Wasser zu, kühlte 30 Min. in Eis, filtrierte den Niederschlag ab, wusch ihn mit Wasser aus und trocknete bei 80°. Ausb. an 9: 18 mg (22%). Hellgelbe Blättchen aus Acetonitril, im Schmp. und IR-Spektrum übereinstimmend mit authent. Substanz⁶.

[151/70]