

Elektrophile Addition von Dischwefeldichlorid an Alkine, 3<sup>1)</sup>

## Umsetzung asymmetrisch substituierter Alkine mit Dischwefeldichlorid

Walter Ried\* und Wolfram Ochs<sup>2)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main,  
D-6000 Frankfurt/M. 70, Theodor-Stern-Kai 7

Eingegangen am 27. Juni 1973

Die bei der elektrophilen Addition von Dischwefeldichlorid an asymmetrische Alkine gebildeten Vinylsulfide sind Konstitutions-Isomere. Substituenten R mit negativem Induktionseffekt führen zu „Markownikoff“-Produkten, während ein positiver I-Effekt „anti-Markownikoff“-Orientierungen liefert. In allen Fällen erfolgt eine *trans*-Addition. Die erhaltenen Sulfide werden nach der Oxidation mit Wasserstoffperoxid/Eisessig als Sulfone isoliert.

### Electrophilic Addition of Disulfur Dichloride to Alkynes, 3<sup>1)</sup>

#### Reaction of Asymmetric Substituted Alkynes with Disulfur Dichloride

Disulfur dichloride adds to the triple bond of asymmetric substituted alkynes to afford vinyl sulfides, which are constitution isomers. Substituents R with a negative I-effect yield „Markownikoff“ products whereas a positive I-effect leads to the formation of „anti-Markownikoff“ products. The addition is always *trans*. The obtained sulfides are oxidized with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in glacial acetic acid to yield the corresponding sulfones.

Asymmetrisch substituierte Alkine addieren Dischwefeldichlorid unter Abspaltung von Schwefel und bilden konstitutions-isomere Divinylsulfide, die nach der Oxidation zu den entsprechenden Sulfonen mit Wasserstoffperoxid/Eisessig säulenchromatographisch getrennt werden. Die Isomerenverhältnisse werden teilweise NMR-spektroskopisch ermittelt und stimmen mit den isolierten Substanzmengen überein. Der Aufbau der als „Markownikoff“(„M“-) oder „anti-Markownikoff“(„aM“-) Analo<sup>3,4)</sup> bezeichneten Produkte ist abhängig von den Donor- oder Acceptoreigenschaften der Substituenten R und verläuft über eine als Episulfoniumion<sup>5,6)</sup> zu formulierende Zwischenstufe, in der die Entscheidung über die Produktorientierung getroffen wird. Die dabei zwangsläufig auftretenden Zwischenverbindungen „Z“ sind nicht isolierbar und reagieren sofort mit einem zweiten Alkinmolekül zu offenkettigen Divinylsulfiden oder cyclisieren im Falle einer „M“-Orientierung über eine elektrophile aromatische Substitution zu Benzothiophenen.

1) 1. Mittel.: W. Ried und W. Ochs, Chem. Ber. 105, 1093 (1972); 2. Mittel.: W. Ried und W. Ochs, Synthesis 1972, 311.

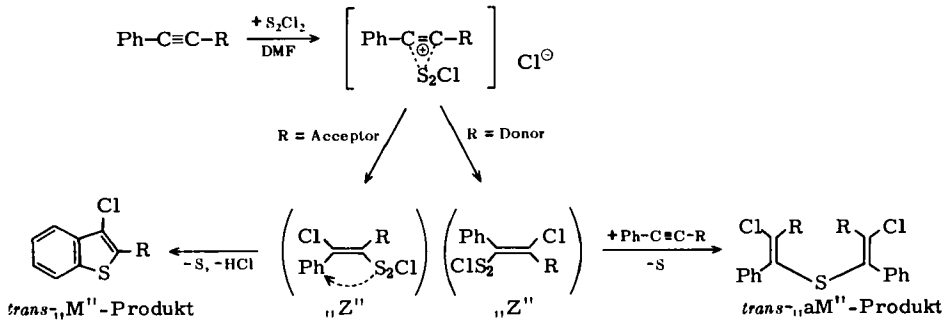
2) Teil der Dissertation W. Ochs, Univ. Frankfurt/Main 1973.

3) W. E. Truce und M. M. Boudakian, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2748 (1956).

4) F. Montanari und A. Negrini, Gazz. Chim. Ital. 87, 1061 (1957).

5) A. J. Havlik und N. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1204 (1956).

6) W. H. Mueller und P. E. Butler, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2866 (1966).



Die Cyclisierungsprodukte bestätigen eindeutig die *trans*-Addition des  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  und die Existenz der Zwischenverbindung „Z“. Sie übernehmen als Bezugssubstanzen eine Schlüsselstellung für die Selektierung der offenkettigen Verbindungen in „M“- oder „aM“-Produkte. Um die Lösungsmiteleinflüsse<sup>7)</sup> auf die Produktorientierung möglichst konstant zu halten, werden alle Umsetzungen in absol. Dimethylformamid durchgeführt.

1-Phenyl-1-propin (1) addiert  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  unter Schwefelabspaltung zu einem Gemisch konstitutions-isomerer Divinylsulfide, die nach der Oxidation zu den Sulfonen säulenchromatographisch getrennt werden. Außerdem isoliert man das 3-Chlor-2-methyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid (2)<sup>8)</sup>, das durch Cyclisierung der Zwischenverbindung „Z“ und anschließende  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Oxidation zum Sulfon gebildet wurde. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Isomerengemisches ergibt 4% der offenkettigen „M“-Verbindung Bis(2-chlor-1-methyl-2-phenylvinyl)sulfon (3), deren Methylsignal bei  $\tau = 7.8$  ppm mit dem der Substanz 2 bei  $\tau = 7.86$  ppm nahezu identisch ist und auf eine ähnliche chemische Umgebung hinweist. Zur Bestätigung der Struktur wird 3 mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in das Hydrolyseprodukt 2-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinylsulfonyl)-1-phenyl-1-propanon (6) übergeführt und sowohl massenspektrometrisch durch seine Zerfallsreihe<sup>9)</sup> wie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch die chemischen Verschiebungen seiner Methylprotonen und des Methinprotons<sup>10)</sup> identifiziert, die mit den Angaben vergleichbarer Strukturen übereinstimmen<sup>7,11)</sup>.

Die charakteristische Kopplung der Methyl- und Methinprotonen sowie die massenspektrometrische Zuordnung bestätigen den Aufbau von 6 und, da 6 aus 3 über einen einfachen Austausch eines Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe und Umwandlung des Enols in ein Keton entstanden ist, auch die Struktur von 3. Weiterhin werden 48% (2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinyl)(2-chlor-2-methyl-1-phenylvinyl)sulfon (4) gebildet, das einen „M“-Anteil und einen „aM“-Anteil im gleichen Molekül

7) G. H. Schmid und M. Heinola, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3466 (1968).

8) R. F. Meyer, J. Heterocycl. Chem. **3** (2), 174 (1966).

9) Q. N. Porter und J. Baldas, Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, S. 236, 273, John Wiley and Sons, Inc., New York 1971.

10) D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der Organ. Chemie, S. 128, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

11) V. Caló und G. Scorrano, Gazz. Chim. Ital. **98**, 545 (1968).

enthält. Die Aufklärung ist etwas schwieriger und gelingt NMR-spektroskopisch durch den Vergleich mit ähnlichen Systemen<sup>7,11)</sup> sowie das Fehlen der Kopplung des Methinprotons in **7** bei  $\tau = 5.4$  ppm mit der Methylgruppe<sup>10)</sup> bei  $\tau = 7.98$  ppm, chemisch durch die Hydrolyse zum 1-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinylsulfonyl)-1-phenyl-2-propanon (**7**) und massenspektrometrisch durch die Analyse der Zerfallsreihe von **7**. Das „aM“-Produkt Bis(2-chlor-2-methyl-1-phenylvinyl)sulfon (**5**) wird zu 48% gebildet und trägt zur Isomerenverteilung folgendermaßen bei: „M“: („aM + M“): „aM“ = 4%: 48%: 48%.

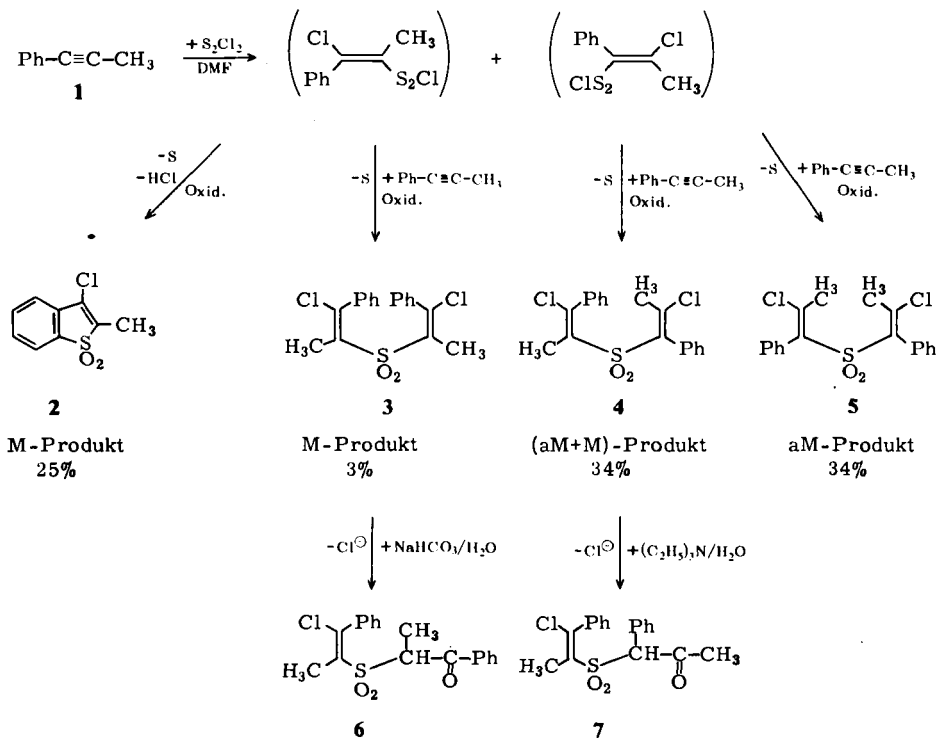
„M“: „Markownikoff“-Produkt,

„aM + M“: Mischprodukt aus „aM“- und „M“-Orientierung,

„aM“: „anti-Markownikoff“-Produkt.

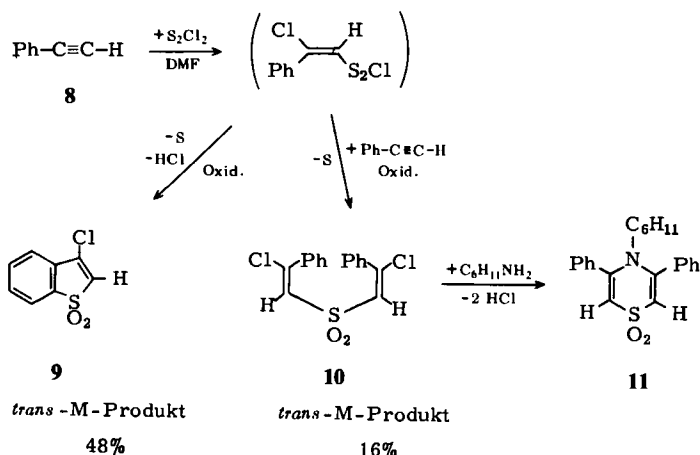
Der kleine Markownikoff-Anteil von 4% ist verständlich, wenn man annimmt, daß die „M“-Orientierung der Zwischenverbindung „Z“ sofort nach ihrem Aufbau zur Substanz **2** cyclisiert und nur ein kleiner Teil von „Z“ ein Divinylsulfid bzw. -sulfon bilden kann. Trägt man diesem Verhalten Rechnung und fügt die Ausbeute an **2** von 25% dem M-Anteil hinzu, so ergibt sich folgende Isomerenverteilung: M: (aM + M): aM = 24%: 38%: 38%.

Berücksichtigt man weiter, daß das Mischprodukt (aM + M) zu gleichen Teilen aus einer „M“ und einer „aM“-Orientierung besteht und verteilt sie auf die beiden reinen Isomeren, dann beträgt die Produktverteilung M: aM = 43%: 57%.



Die beobachteten Isomerenverhältnisse sind verständlich unter der Annahme, daß die Donoreffekte des Aromaten Ph und der Methylgruppe in vergleichbaren Größenordnungen liegen können, wenn man einen Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe mit heranzieht<sup>12-15</sup>). Das bedeutet für die Episulfoniumion-Zwischenstufe, daß eine etwa gleich große Stabilisierung beim Übergang zur „M“- oder „aM“-Orientierung möglich ist. Diese Chancengleichheit bestätigt auch das zunächst unverständlich erscheinende Produkt 4, in dem die „aM“-orientierte Zwischenverbindung „Z“ ein zweites Alkinmolekül in einer „M“-Addition anlagert. Die umgekehrte Reihenfolge ist unwahrscheinlich, da sofort eine Cyclisierung zu 2 erfolgen würde.

Bei ausgeprägteren Unterschieden der Substituenteneinflüsse ist eine differenzierte Produktbildung zu erwarten. So erhält man aus der Umsetzung von S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Phenylacetylen (8) und der anschließenden Oxidation des Produktgemisches, sowie seiner säulenchromatographischen Trennung, das *trans*-„M“-Produkt 3-Chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (9)<sup>16</sup>) und die „M“-Verbindung Bis(2-chlor-2-phenylvinyl)sulfon (10). Die Ausbeuten müssen über die isolierten Substanzmengen berechnet werden und ergeben 48% der „M“-Verbindung 9 sowie 16% des offenkettigen „M“-Produktes 10. Eine „aM“-Orientierung wird nicht gefunden. Die Identifizierung von 10 als „M“-Verbindung<sup>17</sup>) gelingt durch die Überführung in das 4-Cyclohexyl-3,5-diphenyl-4-H-1,4-thiazin-1,1-dioxid (11) mit Cyclohexylamin.



Bei dieser Cyclisierung wandern die Absorptionen der olefinischen Protonen von 10 im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aus dem Aromatenbereich heraus und erscheinen mit  $\tau = 3.32$  ppm an der gleichen Stelle wie das Proton der cyclischen „M“-Verbindung 9 bei  $\tau = 3.34$  ppm. Das Massenspektrum unterstützt diesen Befund<sup>18</sup>).

<sup>12</sup>) R. S. Mulliken, *Tetrahedron* **6**, 68 (1959).

<sup>13</sup>) R. E. Kellogg und W. T. Simpson, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 4230 (1965).

<sup>14</sup>) W. M. Schubert und R. G. Minton, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6188 (1960).

<sup>15</sup>) M. C. R. Symons, *Tetrahedron* **18**, 333 (1962).

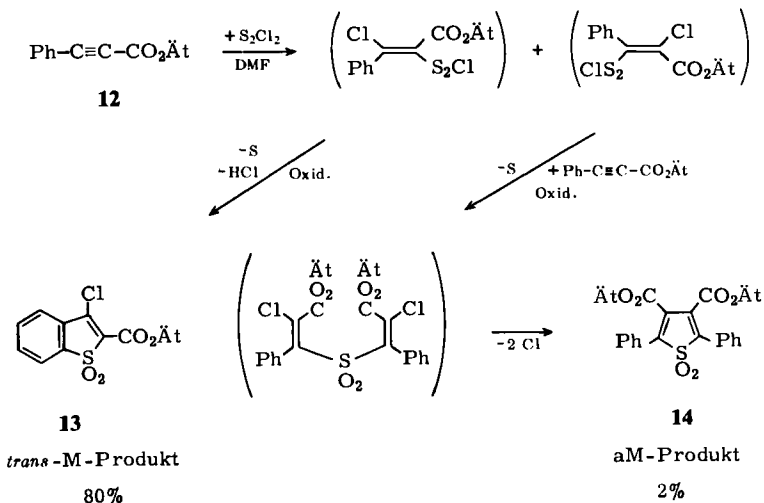
<sup>16</sup>) J. Schmitt, M. Suquet, P. Comoy, Th. Clim und G. Callet, *Bull. Soc. Chim. France* **1968**, (11) 4575.

<sup>17</sup>) V. Caló, G. Modena und G. Scorrano, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1344

<sup>18</sup>) Q. N. Porter und J. Baldas, *Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds*, S. 325, John Wiley and Sons, Inc., New York 1971.

Die ausgeprägte „M“-Orientierung ist mit den schlechten Donoreigenschaften von  $R = H$  zu erklären und zeigt die Substituentenabhängigkeit der Produktbildung.

Geht man zu Phenylpropioisäure-äthylester (**12**) mit dem Acceptor  $R = CO_2\ddot{A}t$  über, so findet man fast ausschließlich das *trans*-„M“-Cyclisierungsprodukt 2-Äthoxycarbonyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**13**)<sup>19</sup> sowie 2% 3,4-Bis(äthoxycarbonyl)-2,5-diphenylthiophen-1,1-dioxid (**14**). Diese Produktverteilung entspricht einem Isomenverhältnis „M“ : „aM“ = 93% : 7%. Die Substanz **14** kann durch eine Sekundärreaktion analog der Bildung von 1,2-Dithiin-3,4,5,6-tetracarbonsäure-tetramethylester<sup>20</sup> aus einem kurzzeitig vorhandenen offenkettigen „aM“-Produkt durch Chlor-Eliminierung und anschließende Cyclisierung nach unbekanntem Mechanismus entstanden sein. Die Konstitution von **14** kann massenspektrometrisch festgelegt werden durch den Vergleich der Zerfallsreihen von **14** und einem bei der beschriebenen Umsetzung ebenfalls entstehenden Sulfid. Oxidiert man nämlich das Sulfid mit verd. Salpetersäure und untersucht das Produkt massenspektrometrisch, so ist es mit **14** identisch. Aus der für Thiophendioxide charakteristischen Zerfallsreihe<sup>9</sup>) kann man nun die Stellung der Substituenten am Ringsystem ermitteln.



Die Existenz einer „aM“-Verbindung ist erstaunlich, sie zwingt aber zu der Feststellung, daß die Produktorientierung nicht alleine von der Polarität des Lösungsmittels und den elektronischen Einflüssen der Substituenten abhängt, sondern auch sterische Effekte<sup>7,21</sup>) eine Rolle spielen.

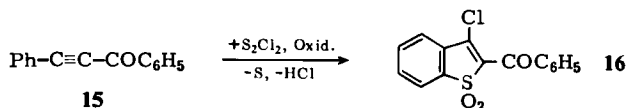
Die Umsetzung von 1,3-Diphenyl-2-propin-1-on (**15**) mit  $S_2Cl_2$  liefert nach der Oxidation zum Sulfon nur noch das „M“-Produkt 2-Benzoyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**16**), das die bisherige Erfahrung einer *trans*-Addition<sup>22</sup>) an die Dreifachbindung unterstützt und die Beobachtung bestätigt, daß elektronegative Substituenten die „M“-Orientierung fördern.

<sup>19</sup>) A. H. Schlesinger und D. F. Mowry, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2614 (1951).

<sup>20</sup>) W. Ried und W. Ochs, Chem. Ber. **105**, 1093 (1972).

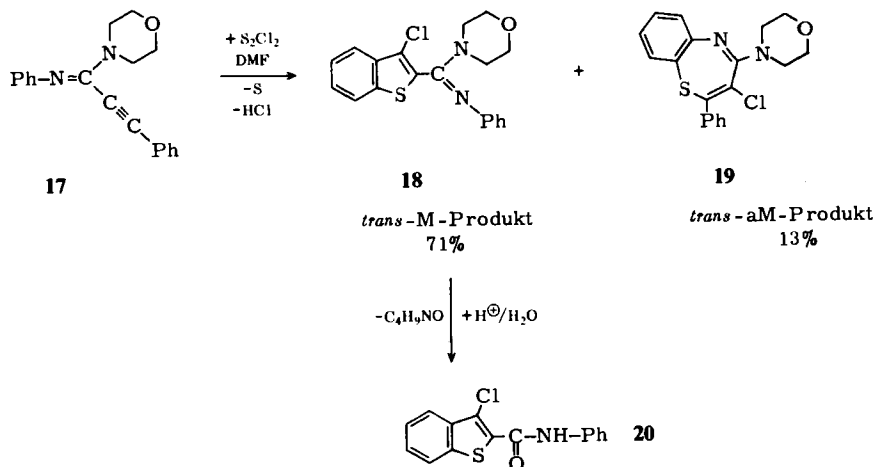
<sup>21</sup>) V. Caló, G. Modena und G. Scorrano, J. Chem. Soc. C **1968**, 1339.

<sup>22</sup>) L. Burnelle, Tetrahedron **20**, 2403 (1964).



Bei der Addition von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  an 3-Morpholino-1-phenyl-3-phenylimino-1-propin (**17**) hingegen wird offenbar die „aM“-Verbindung begünstigt. Man erhält 71% des „M“-Produktes 3-Chlor-1-benzothiophen-2-carbonsäure-morpholid-phenylimid (**18**) und 13% der „aM“-Verbindung 3-Chlor-4-morpholino-2-phenyl-1,5-benzothiazepin (**19**). Das entspricht einem Isomerenverhältnis „M“ : „aM“ = 85% : 15%. Die Konstitution **19** wird durch massenspektrometrische Untersuchungen gestützt. Es sind weitere Arbeiten zur Struktursicherung im Gange.

Die mäßige Ausbeute an **19** könnte ihre Erklärung darin finden, daß erhebliche sterische Behinderungen durch den Substituenten Ph bestehen und außerdem ein siebengliedriges  $8\pi$ -Elektronen-System entsteht, das sehr leicht unter Schwefelabspaltung in einen  $6\pi$ -Elektronen-Aromaten übergeht<sup>23,24</sup>.



Die Hydrolyse von **18** mit verdünnter Säure liefert das 3-Chlor-2-phenylcarbamoyl-1-benzothiophen (**20**)<sup>25</sup>. Ein Basenzusatz zu **19** in absol. Dimethoxyäthan, der zu einer Ringverengung führen sollte, ergab unter augenblicklicher Umwandlung ein komplexes Stoffgemisch. Diese Basenempfindlichkeit wird von *Wilhelm* und *Schmidt*<sup>23</sup> an ähnlichen 1,5-Benzothiazepinen beobachtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung wissenschaftlicher Geräte. *W. Ochs* dankt dem *Land Hessen* für ein Promotionsstipendium sowie für ein großzügiges Graduierten-Stipendium.

<sup>23</sup> *M. Wilhelm* und *P. Schmidt*, *Helv. Chim. Acta* **53**, (7) 1697 (1970).

<sup>24</sup> *H. Hofmann* und *H. Westernacher*, *Angew. Chem.* **79**, 238 (1967).

<sup>25</sup> *S. Nakawaga*, *J. Okumura*, *F. Sahai*, *H. Hoshi* und *T. Naito*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3719.

## Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen, Modell 337, an KBr-Preßlingen bei Einwaagen von 1.0–1.6 mg Substanz pro 300 mg KBr aufgenommen. — Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit dem Gerät Varian A 100 (HMDSO als innerer Standard) in Deuteriochloroform gemessen. — Die Massenspektren wurden mit dem Gerät Varian MAT 1 B ermittelt. Die UV-Spektren wurden mit einem Cary-14-Spektrographen registriert. — Die Schmelzpunkte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt.

*3-Chlor-2-methyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid* (**2**)<sup>8)</sup>: 2.32 g (20 mmol) 1-Phenyl-1-propin werden mit 1.46 g (20 mmol) absol. Dimethylformamid gemischt und tropfenweise mit 2.7 g (20 mmol) Dischwefeldichlorid versetzt. Bei der stark exothermen Reaktion dürfen 50°C nicht überschritten werden! Nach dem Abklingen rührt man noch 4 h nach, gießt die orangebraune Masse in Wasser und extrahiert mit Chloroform. Der neutrale, eingeengte Extrakt wird mit 100 ml Eisessig zum Sieden erwärmt und langsam mit 4.1 g Wasserstoffperoxid versetzt. Die Oxidation ist nach 4 h beendet. Man gießt die kalte Lösung in viel Wasser, nimmt in Chloroform auf und neutralisiert die organische Phase. Der lösungsmittelfreie Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) von dem gleichzeitig entstandenen Isomerenmischung und den Verunreinigungen abgetrennt. Als dritte, stark fluoreszierende Fraktion erhält man **2**, das mit Aktivkohle aus Petroläther (40–80°C) in farblosen Nadeln ausfällt. Ausb. 1.1 g (25%), Schmp. 163–164°C (Subl.).

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3080, 3060;  $\nu_{\text{CH}_3}$  2920;  $\nu_{\text{C=C}}$  1630;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1300, 1150;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  760, 735  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  7.86 (3H),  $\nu_{\text{aromat. H}}$  m 2.62–2.36 (4H).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$  (214.0) Ber. C 50.4 H 3.27 Cl 16.55 O 14.95 S 14.95  
Gef. C 50.2 H 3.40 Cl 16.80 O 14.80 S 14.80

*Bis(2-chlor-1-methyl-2-phenylvinyl)sulfon* (**3**): Die bei der Isolierung von **2** angefallenen 2.57 g (70% Ausb.) Isomerenmischung werden säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (40–80°C) (8:2) unter Zuhilfenahme des Fraktionssammlers „Uvicord“ aufgetrennt. Dabei wird **3** als erste Zone aufgefangen. Aus Methanol erhält man unter Eiskühlung kleine, farblose Prismen. Ausb. 0.11 g (3%), Schmp. 174°C.

IR:  $\nu_{\text{C=C}}$  1620, 1590;  $\nu_{\text{CH}_3}$  1480, 1440;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1310, 1160;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  780, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  7.8 (6H),  $\nu_{\text{aromat. H}}$  m 3.0–2.7 (10H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$  (367.2) Ber. C 58.7 H 4.36 Cl 19.4 O 8.72 S 8.72  
Gef. C 58.4 H 4.37 Cl 19.8 O 8.42 S 8.89

*2-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinylsulfonyl)-1-phenyl-1-propanon* (**6**): Zu 0.36 g (1 mmol) **3** in 50 ml Äthanol tropft man unter Rühren 20 ml einer gesättigten, wäßrigen  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung. Nach 12 h Rühren bei 35°C gießt man die Suspension in Wasser, extrahiert mit Chloroform und wäscht den Auszug neutral. Den trockenen, lösungsmittelfreien Rückstand kristallisiert man aus Petroläther (60–90°C) mit Aktivkohle um. Verfilzte, seidige Nadeln, Ausb. 0.31 g (89%), Schmp. 140–142°C.

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3050,  $\nu_{\text{CH}_3}$  2940,  $\nu_{\text{CO}}$  1680,  $\nu_{\text{C=C}}$  1620,  $\nu_{\text{SO}_2}$  1315, 1150,  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  780, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  d  $\tau$  8.53 (3H),  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_3$  s 7.69 (3H);  $\text{CH}$  q 5.5 (1H),  $J = 7$  Hz;  $\nu_{\text{aromat. H}}$  m 2.74–2.5 (10H). — MS:  $M^{\oplus} m/e = 348.0400$   $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ , 284.0967  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}$ , 249.1279  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}$ , 168.0341  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ClO}$ , 105.0340  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$  (348.0) Ber. C 62.00 H 4.88 Cl 10.10 O 13.76 S 9.2  
Gef. C 62.10 H 4.90 Cl 10.40 O 13.30 S 9.3

(2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinyl)(2-chlor-2-methyl-1-phenylvinyl)sulfon (4): Die zweite Fraktion nach Abtrennung von 3 besteht aus einem blaßgelben Öl, das aus Methanol unter Eiskühlung in harten, farblosen Säulen kristallisiert. Ausb. 1.23 g (34%), Schmp. 125°C.

IR:  $\nu_{\text{CH}_3}$  2920;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1620, 1590;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1310, 1150;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  780, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  8.04 (3H),  $\text{CH}_3$  s 7.68 (3H), arom. H m 3.2–2.68 (10H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$  (367.2) Ber. C 58.7 H 4.36 Cl 19.4 O 8.72 S 8.72  
Gef. C 59.0 H 4.40 Cl 19.2 O 8.60 S 8.70

1-(2-Chlor-1-methyl-2-phenylvinylsulfonyl)-1-phenyl-2-propanon (7): Man löst 0.36 g (1 mmol) 4 in 50 ml Triäthylamin und rührt 12 h bei 20°C. Dann gießt man die Suspension in Wasser, extrahiert mit Chloroform und wäscht die organische Phase mit Wasser neutral. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei möglichst tiefer Temperatur reinigt man das gelbe Öl säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1). Die zweite, blaßgelbe Fraktion enthält 7, das aus Petroläther (40–80°C) in farblosen Nadelbüscheln kristallisiert. Ausb. 0.22 g (65%), Schmp. 87°C.

IR:  $\nu_{\text{CH}_3}$  2960;  $\nu_{\text{CO}}$  1720;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1620, 1590;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1320, 1150;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  775, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  7.98 (3H),  $\text{CH}_3$  s 7.82 (3H), CH s 5.4 (1H), arom. H m 2.9–2.66 (10H). — MS:  $M^{\oplus} = m/e$  348.0585  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$ , 306.0479  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}_2\text{S}$ , 284.0967  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}$ , 133.0653  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClO}_3\text{S}$  (348.1) Ber. C 62.0 H 4.88 Cl 10.1 O 13.76 S 9.20  
Gef. C 62.71 H 5.11 Cl 10.1 O 13.90 S 9.28

Bis(2-chlor-2-methyl-1-phenylvinyl)sulfon (5): Als dritte Fraktion der Isomerentrennung (s. bei 3) isoliert man ein farbloses Öl, das aus Methanol unter Eiskühlung in farblosen Nadeln kristallisiert. Ausb. 1.23 g (34%), Schmp. 112°C.

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3060;  $\nu_{\text{CH}_3}$  2920;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1620;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1310, 1150;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  775, 695  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_3$  s  $\tau$  8.46 (6H)<sup>10</sup>; arom. H s 2.75 (10H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}$  (367.2) Ber. C 58.70 H 4.36 Cl 19.40 O 8.72 S 8.72  
Gef. C 58.44 H 4.37 Cl 19.88 O 8.42 S 8.89

3-Chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (9)<sup>16</sup>: Zu dem Gemisch aus 2.04 g (20 mmol) Phenylacetylen und 5 ml absol. Dimethylformamid tropft man langsam 2.7 g (20 mmol) frisch dest. Dischwefeldichlorid so zu, daß 40°C nicht überschritten werden. Nach 3 h gießt man die dunkelbraune Masse in Wasser, extrahiert mit Chloroform, neutralisiert, engt den Rückstand ein und versetzt ihn mit 100 ml Eisessig. In die siedende Lösung tropft man langsam 4.1 g 30proz. Wasserstoffperoxid. Nach 6 h gießt man die hellgelbe Masse in Wasser, extrahiert mit Chloroform, neutralisiert und trocknet den Auszug, befreit vom Lösungsmittel und trennt säulenchromatographisch mit Benzol/Cyclohexan (8:2) an Kieselgel mit dem Fraktionssammler „Uvicord“ auf. Die vierte, intensiv fluoreszierende Zone ergibt aus Petroläther (80–110°C) federartige, farblose Kristalle. Ausb. 1.94 g (48%), Schmp. 168°C (Subl.).

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3110, 3080;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1590, 1540;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1290, 1110;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  750, 725  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : olefin. H s  $\tau$  3.34 (1H); arom. H m 2.6–2.36 (4H). — UV:  $\lambda_{\text{max}_1}$  220 nm ( $\epsilon = 23900$ ),  $\lambda_{\text{max}_2}$  300 (2230).

$\text{C}_8\text{H}_5\text{ClO}_2\text{S}$  (200.5) Ber. C 48.0 H 2.5 Cl 17.73 O 16.0 S 16.0  
Gef. C 47.9 H 2.7 Cl 17.60 O 15.6 S 16.2

Bis(2-chlor-2-phenylvinyl)sulfon (10): Die säulenchromatographische Trennung liefert neben 9 als zweite, schwach fluoreszierende Fraktion ein orangefarbenes Öl, das aus Methanol/Wasser in farblosen Nadeln kristallisiert. Ausb. 0.54 g (16%), Schmp. 97°C.

IR:  $\nu_{\text{CH}}$  3080;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1600, 1580;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1300, 1135;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  770, 690  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : olefin. H s  $\tau$  2.8 (2H), durch lineare Aufspaltung des Absorptionsgebietes um



den Faktor 4 neben den arom. Protonen identifizierbar; arom. H m 2.86–2.66 (10H). – UV:  $\lambda_{\max}$  218 nm ( $\epsilon = 31160$ ),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  250 (8470).

$C_{16}H_{12}Cl_2O_2S$  (339.2) Ber. C 56.70 H 3.54 Cl 20.95 O 9.45 S 9.45  
Gef. C 56.58 H 3.60 Cl 21.04 O 9.12 S 9.66

**4-Cyclohexyl-3,5-diphenyl-4H-1,4-thiazin-1,1-dioxid (11)**: Zur siedenden Lösung von 0.34 g (1 mmol) **10** in 50 ml Xylol tropft man langsam 2 ml dest. Cyclohexylamin in 20 ml Xylol. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß gießt man die kalte Mischung in Wasser, extrahiert mit Chloroform und trennt den neutralen, getrockneten und vom Lösungsmittel befreiten Auszug säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (5:5) von den Begleitsubstanzen. Die Elution mit Essigester liefert eine stark fluoreszierende Zone, aus der das Produkt mit Petroläther (100–140°C) in langen Nadeln kristallisiert. Ausb. 0.07 g (21%), Schmp. 212°C.

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3060;  $\nu_{CH_2}$  2940, 2860;  $\nu_{C=C}$  1640;  $\nu_{SO_2}$  1250, 1120;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  770, 700  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR:  $CH_2$  m  $\tau$  8.92–8.04 (10H); CH m 6.68–6.54 (1H); olefin. H s 3.32 (2H); arom. H m 2.82–2.75 (6H); arom. H m 2.54–2.44 (4H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 365.1448$   $C_{22}H_{23}NO_2S$ ,  $M^{\oplus}-SO_2$  301.1830  $C_{22}H_{23}N$ , –  $C_6H_{10}$  219.1047  $C_{16}H_{13}N$ . – UV:  $\lambda_{\max_1}$  208 nm ( $\epsilon = 9350$ ),  $\lambda_{\max_2}$  220 (8880),  $\lambda_{\max_3}$  315 (6830).

$C_{22}H_{23}NO_2S$  (365.1) Ber. C 72.50 H 6.30 N 3.84 O 8.77 S 8.77  
Gef. C 72.32 H 6.32 N 4.10 O 8.49 S 8.76

**2-Äthoxycarbonyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (13)<sup>19)</sup>**: Zu dem Gemisch aus 3.48 g (20 mmol) Phenylpropionsäure-äthylester und 5 ml absol. Dimethylformamid tropft man unter Rühren 2.7 g (20 mmol) Dischwefeldichlorid. Beim anschließenden Erwärmen auf 70°C ist die größte Vorsicht geboten, da die Reaktion explosionsartig anspringen kann. Nach dem Abklingen der exothermen Umsetzung arbeitet man die schwarze Masse durch Oxidation mit  $H_2O_2$  in Eisessig auf, genau wie für **9** beschrieben. Bei der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) kristallisieren aus der dritten schwach fluoreszierenden Zone nach Zusatz von Petroläther (80–110°C) hellgelbe Nadeln aus. Ausb. 4.34 g (80%), Schmp. 112–113°C.

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3080;  $\nu_{C_2H_5}$  2995;  $\nu_{CO}$  1710;  $\nu_{C=C}$  1560;  $\nu_{SO_2}$  1320, 1160;  $\nu_{CO_2C_2H_5}$  1255–1210;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  775, 750  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR:  $CH_3$  t  $\tau$  8.65 (3H),  $J = 7$  Hz;  $CH_2$  q 5.6 (2H),  $J = 7$  Hz; arom. H s 2.3 (4H). – MS:  $M^{\oplus} = 271.9908$ .

$C_{11}H_9ClO_4S$  (272.0) Ber. C 48.40 H 3.3 Cl 13.0 O 23.50 S 11.73  
Gef. C 48.29 H 3.3 Cl 13.2 O 23.46 S 11.75

**3,4-Bis(äthoxycarbonyl)-2,5-diphenylthiophen-1,1-dioxid (14)**: Die zweite Fraktion der säulenchromatographischen Trennung von **13** ergibt nach dem Einengen ein gelbes, zähes Öl; aus Methanol/Wasser lange, farblose Nadeln, Ausb. 0.08 g (2%), Schmp. 234°C.

IR:  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  3060;  $\nu_{C_2H_5}$  2980;  $\nu_{C=C}$  1580;  $\nu_{SO_2}$  1310, 1155;  $\nu_{CO_2C_2H_5}$  1240;  $\nu_{\text{aromat. CH}}$  760, 700  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR:  $CH_3$  t  $\tau$  8.83 (6H),  $J = 7$  Hz;  $CH_2$  q 5.82 (4H),  $J = 7$  Hz; arom. H m 3.34–2.78 (10H). – MS:  $M^{\oplus} m/e = 412.0979$   $C_{22}H_{20}O_6S$ ,  $M^{\oplus} - C_2H_5O$  367.0639  $C_{20}H_{15}O_5S$ .

**2-Benzoyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (16)**: Zur Lösung von 2.1 g (10 mmol) 1,3-Diphenyl-2-propin-1-on (**15**) in 5 ml absol. Dimethylformamid tropft man unter Rühren 1.35 g (10 mmol)  $S_2Cl_2$ . Dann erwärmt man langsam auf 130–140°C. Hier ist die größte Vorsicht geboten, da die Reaktion explosionsartig anspringen kann! Die anfänglich gelbe Lösung wird schwarzbraun und trübe. Nach 90 min arbeitet man, genau wie für **9** beschrieben, auf. Nach der Oxidation kristallisiert der Rückstand aus Petroläther (100–140°C) in hellgelben Nadeln. Ausb. 2.3 g (75%), Schmp. 143°C.

IR: varomat. CH 3060;  $\nu_{\text{CO}}$  1640;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1590;  $\nu_{\text{SO}_2}$  1310, 1155; varomat. CH 775, 765, 725, 715  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : arom. H m  $\tau$  2.63–2.47 (3H); arom. H m 2.2–2.05 (2H); arom. H s 2.38 (4H). Das Singulett bei  $\tau = 2.38$  ist dem Benzothiophendioxid-System zuzuordnen, während die beiden Multipletts dem Benzoylrest angehören. Das zweite Multiplett zeigt die durch den Anisotropieeffekt<sup>26)</sup> der Carbonylgruppe verursachte zusätzliche Verschiebung der *o*-Protonen nach niedrigerem Feld. — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 303.9959$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{ClO}_3\text{S}$  (304.0) Ber. C 59.3 H 2.96 Cl 11.6 O 15.75 S 10.5  
Gef. C 59.3 H 3.10 Cl 11.6 O 16.60 S 9.7

*3-Chlor-1-benzothiophen-2-carbonsäure-morpholid-phenylimid* (**18**): Zu 2.9 g (10 mmol) 3-Morpholino-1-phenyl-3-phenylimino-1-propin (**17**) in 5 ml absol. Dimethylformamid tropft man unter Rühren 1.35 g (10 mmol) Dischwefeldichlorid so langsam zu, daß 40°C nicht überschritten werden. Die orange gefärbte Masse, aus der sich allmählich Schwefel abscheidet, wird in Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, neutral gewaschen, eingengt und säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Essigester (9:1) aufgetrennt. Die dritte Fraktion ergibt gelbe Nadeln, die aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 2.5 g (71%), Schmp. 116°C.

IR: varomat. H 3080, 3020;  $\nu_{\text{CH}_2}$  2970–2850;  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1590;  $\nu_{\text{CH}_2\text{OCH}_2}$  1115, 855; varomat. H 760, 700  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$  t  $\tau$  6.54 (4H),  $J = 4$  Hz;  $\text{CH}_2$  t 6.24 (4H),  $J = 4$  Hz; arom. H m 3.3–2.22 (9H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 356.0748$   $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}_1}$  209 nm ( $\epsilon = 32200$ ),  $\lambda_{\text{max}_2}$  230 (35700),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  255 (28800),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  275 (13650),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  303 (8520).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$  (356.1) Ber. C 63.8 H 5.04 Cl 9.94 N 7.84 O 4.48 S 8.97  
Gef. C 63.9 H 5.00 Cl 9.80 N 7.80 O 4.70 S 8.80

*3-Chlor-4-morpholino-2-phenyl-1,5-benzothiazepin* (**19**): Die zweite, gelbe Zone der säulenchromatographischen Trennung von **18** liefert ein gelbes, zähes Öl, das aus wenig Methanol in gelben Prismen kristallisiert. Ausb. 0.5 g (13%), Schmp. 177°C.

IR: varomat. CH 3050;  $\nu_{\text{CH}_2}$  2970–2850;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1590;  $\nu_{\text{C}=\text{N}}$  1540;  $\nu_{\text{CH}_2\text{OCH}_2}$  1115, 855; varomat. CH 750, 700  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\text{CH}_2$  m  $\tau$  6.8 (4H);  $\text{CH}_2$  m 6.31 (4H); arom. H m 3.2–2.62 (9H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 356.0748$ ,  $\text{M}^{\oplus} - \text{Cl}$  321.1060  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}$ , —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$  236.0533  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NS}$ . — UV:  $\lambda_{\text{max}_1}$  208 nm ( $\epsilon = 49500$ ),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  230 (47300),  $\lambda_{\text{max}_2}$  255 (54100),  $\lambda_{\text{Schulter}}$  290 (9850),  $\lambda_{\text{max}_3}$  360 (7000).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$  (356.1) Ber. C 63.8 H 5.04 Cl 9.94 N 7.84 O 4.48 S 8.97  
Gef. C 63.7 H 4.90 Cl 9.30 N 7.80 O 5.10 S 9.20

*3-Chlor-2-phenylcarbamoyl-1-benzothiophen* (**20**)<sup>25)</sup>: 0.36 g (1 mmol) **18** werden in 50 ml 50proz. Methanol mit wenig verd. Salzsäure 48 h unter Rückfluß gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch scheiden sich nach 48 h Stehenlassen bei Raumtemp. farblose Kristalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus Methanol umkristallisiert werden. Ausb. 0.2 g (100%), Schmp. 169°C.

IR:  $\nu_{\text{NH}}$  3320; varomat. CH 3060;  $\nu_{\text{CO}}$  1640;  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  1600; varomat. CH 760, 750, 690  $\text{cm}^{-1}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ : NH m  $\tau$  0.26 (1H),  $\text{D}_2\text{O}$ -austauschbar; arom. H m 3.06–2.18 (9H). — MS:  $\text{M}^{\oplus} m/e = 287.0170$   $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClNOS}$ ,  $\text{M}^{\oplus} - \text{Cl}$  252.0482  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{NOS}$ .

<sup>26)</sup> D. H. Williams und J. Fleming, Spektroskopische Methoden in der Organ. Chemie, S. 86, 90, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.