

Umsetzung von 2-Benzoyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid mit Schwefelverbindungen

Walter Ried*, Joseph B. Mavunkal¹⁾ und Harald Knorr

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

Eingegangen am 5. Juli 1976

2-Benzoyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**1a**) reagiert mit Natrium-dithiocarbamaten **4a–e** zu den Dithiocarbamidsäureestern **5a–e**, mit Kalium-*O*-ethyl-dithiocarbonat zum Ester **6** und mit Thioharnstoffen zu den Sechsringheterocyclen **8** und **11**. Die Na-Salze von Benzol- und 4-Toluolsulfinsäure sowie Thiophenol setzen sich mit **1a** zu den Sulfonylen **1i, j** sowie zum Sulfid **1k** um. Die alkalische Hydrolyse von **5a–d** führt zu **1e**, diejenige von **5e** zur Mercaptoverbindung **1d**. **8** wird mit Triethylamin bzw. mit KOH zu dem Nitril **9** bzw. zu **1d** hydrolysiert.

Reaction of 2-Benzoyl-3-chloro-1-benzothiophene-1,1-dioxide with Sulfur Compounds

2-Benzoyl-3-chloro-1-benzothiophene-1,1-dioxide (**1a**) reacts with sodium dithiocarbamates **4a–e** to give the dithiocarbamic acid esters **5a–e**, with potassium *O*-ethyl dithiocarbonate to give the ester **6**, and with some thioureas to form the six-membered heterocycles **8** and **11**. The sodium salts of benzene- or 4-toluenesulfonic acid and thiophenol react with **1a** to form the sulfones **1i, j** and the sulfide **1k**. The alkaline hydrolysis of **5a–d** yields **1e**, that of **5e** yields the mercapto derivative **1d**. Hydrolysis of **8** with triethylamine or KOH gives the nitrile **9** or **1d**.

2-Benzoyl-3-chlor-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**1a**)²⁾ zeichnet sich als β -Chlorvinylsulfon durch eine große Reaktionsbereitschaft gegenüber nucleophilen Agenzien aus.

Das Chloratom wird bereits durch Wasser oder Methanol schnell substituiert. Es fallen die Methoxyverbindung **1b** sowie eine farblose Komponente **2a**³⁾, deren Bildung auf Sekundärreaktionen zurückgeführt werden kann. Die starke Base Cyclohexylamin reagiert glatt zum β -Aminovinylsulfon **1c**³⁾. Mit Schwefelwasserstoff läßt sich dagegen weder in Benzol noch in Tetrahydrofuran eine Reaktion erzwingen. Die Umsetzung mit Thioacetamid verläuft unübersichtlich. Es entstehen mehrere Verbindungen, die nicht rein isoliert werden konnten.

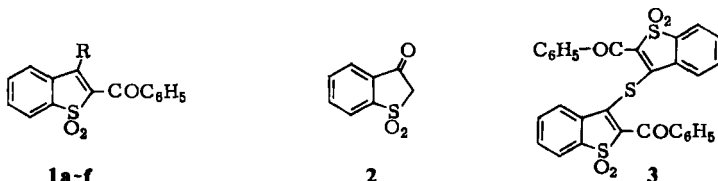
Die Behandlung von **1a** mit methanolischem Natriumhydrogensulfid ergibt ausschließlich den schwerlöslichen Thioether **3**. Die erwartete Bildung des 2-Benzoyl-3-mercapto-1-benzothiophen-1,1-dioxids (**1d**) wird nicht beobachtet. Wir erklären den angedeuteten Reaktionsablauf derart, daß **1d** zwar zunächst intermediär entsteht, von unverändertem Edukt **1a** jedoch abgefangen wird. Durch die unabhängige Umsetzung von **1a** mit **1d** vermochten wir den vermuteten Reaktionsweg zu bestätigen.

¹⁾ Teil der geplanten Diplomarbeit und Dissertation von J. B. Mavunkal, Univ. Frankfurt/M. 1976.

²⁾ W. Ried und W. Ochs, Chem. Ber. 107, 1334 (1974).

³⁾ W. Ried und W. Ochs, Liebigs Ann. Chem. 1974, 1248.

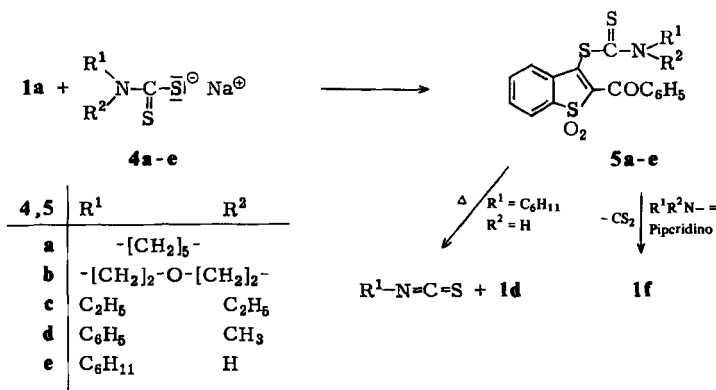
3 weist im IR-Spektrum eine Carbonylabsorption bei 1640 cm^{-1} auf, die dem intakten Benzoylrest zugeordnet werden muß.



R		R	
a	Cl	g	SCH ₃
b	OCH ₃	h	SC ₂ H ₅
c	NHC ₆ H ₁₁	i	SO ₂ C ₆ H ₅
d	SH	j	SO ₂ C ₆ H ₄ -CH ₃ -(<i>p</i>)
e	OH	k	SC ₆ H ₅
f	-N		

Die Natrium-dithiocarbamate **4a–e** lassen sich bei Raumtemperatur mit **1a** glatt zu den Dithiocarbamidsäureestern **5a–e** umsetzen. Im Falle von **4e** verläuft die Reaktion jedoch nur eindeutig, wenn die doppelte äquimolare Menge des Dithiocarbamins in absol. Tetrahydrofuran vorgelegt wird. Unter abgeänderten Reaktionsbedingungen wird hauptsächlich der Thioether **3** aus dem Produktgemisch isoliert. Für die Entstehung von **3** muß die thermische Labilität von monosubstituierten Dithiocarbamidsäureestern verantwortlich gemacht werden⁴⁾. Unter Eliminierung von Cyclohexylsenföhl entsteht intermediär **1d**, welches wiederum mit noch vorhandenem **1a** reagieren kann. Im Falle von $R^1R^2N =$ Piperidino wurden wir auf eine weitere Reaktionsvariante aufmerksam:

Unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff entsteht das β -Aminovinylsulfon **1f**.



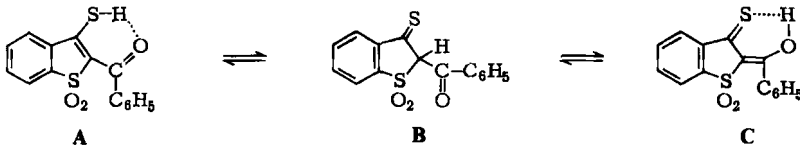
Die alkalische Hydrolyse der Dithiocarbamidsäureester **5a–d** liefert bevorzugt das farblose 2-Benzoyl-3-hydroxy-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**1e**). Die Konstitution dieser

⁴⁾ Methoden der Organ. Chem. (Houben-Weyl-Müller), Bd. IX, S. 837, Thieme, Stuttgart 1955.

Verbindung wird hauptsächlich durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten erhärtet. Bei $3600\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ wird eine starke Chelatbande der OH-Gruppe beobachtet. Bei 1630 cm^{-1} tritt die Carbonylabsorption des Benzoylrestes der Seitenkette auf. Natriummethylat in Methanol löst **1e**. Bei der Methylierung mit etherischer Diazomethanlösung wird der Methylether **1b** erhalten.

Die alkalische Hydrolyse von **5e**⁵⁾ ergibt das braunefärbte β -Mercaptovinylsulfon **1d** in ca. 40% Ausbeute. Diese Substanz hält hartnäckig Kristalllösungsmittel (Essigester, Tetrahydrofuran, CCl_4) gebunden und ist in Wasser leicht löslich. Sie besitzt deutlich sauren Charakter; für die wäßrige Lösung wird ein pH-Wert von ca. 4 ermittelt.

Im IR-Spektrum von **1d** tritt im Bereich von $3700\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande auf, die vermutlich auf eine Wasserstoffbrücke eines OH-Restes mit der C=O -Gruppe zurückgeführt werden kann. Die Carbonylbande erscheint stark nach kleinen Wellenzahlen verschoben bei 1580 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ DMSO, HMDSO intern) kann eine OH- oder SH-Absorption jedoch nicht aufgefunden werden. Sie wird im Aromatenbereich vermutet⁶⁾. Eine leichte Beweglichkeit des H-Atoms der Mercapto-Gruppe kommt auch in den chemischen Eigenschaften zum Ausdruck. So gelingt die Alkylierung mit Methyljodid und Ethylbromid zu den β -(Alkylthio)vinylsulfonen **1g, h**. Eine *O*-Substitution wird in keinem Falle festgestellt.



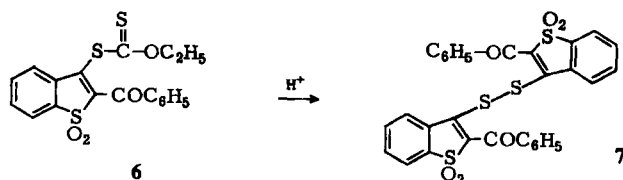
Von Verbindung **1d** sind mehrere tautomere Formen (A–C) möglich⁶⁾. Da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Methinproton aufgefunden wurde, sollte die Form **B** nicht beteiligt sein. Weitere Untersuchungen über diese interessante Verbindung und die Unterscheidung zwischen den Formen **A** und **C** werden an anderer Stelle mitgeteilt.

Kalium-*O*-ethyl-dithiocarbonat reagiert mit **1a** zum Dithiokohlensäureester **6**, dessen alkalische Hydrolyse wiederum die Verbindungen **1e** und **1d** liefert. Bei der Behandlung von **6** mit 2 N HCl wird überraschend nicht die Mercaptoverbindung **1d** isoliert. Vielmehr entsteht das gelbe Disulfid **7**, dessen Konstitution sowohl chemisch als auch spektroskopisch gestützt werden kann: Die IR-Carbonylabsorption bei 1640 cm^{-1} erscheint unverändert in bezug zum Edukt, jedoch in deutlichem Unterschied zur Mercaptoverbindung **1d**. Im Massenspektrum wird ein Fragment bei $m/e = 300$ ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_3\text{S}^+$) ermittelt. Dieses Bruchstück geht durch Halbierung des Moleküls **7** und einer zusätzlichen Abspaltung eines Wasserstoffatoms hervor. **7** reagierte nicht mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln sowie nicht mit **1a**.

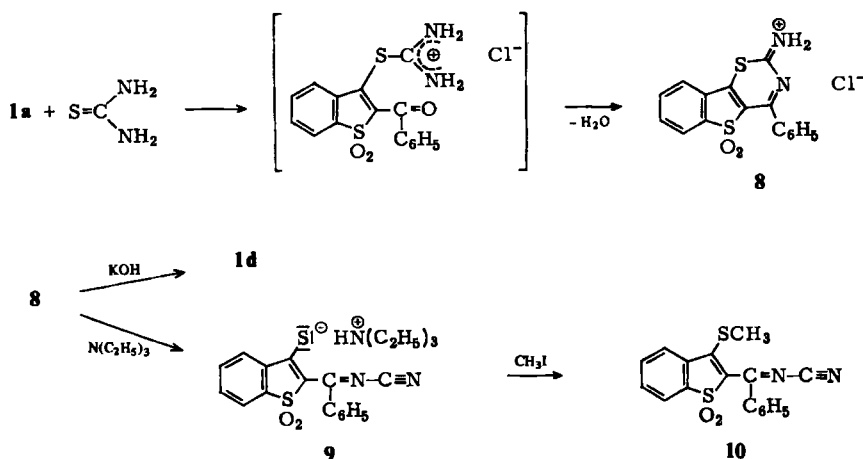
Die Umsetzung von **1a** mit Thioharnstoff bleibt völlig unerwartet nicht auf der Stufe eines Thiuroniumsalzes stehen. In einem anschließenden Kondensationsschritt entsteht die gelbe Verbindung **8**. Den Beweis für die angenommene Ringposition des Schwefels im Sechsring von **8** liefert die alkalische Hydrolyse zu **1d**.

⁵⁾ M. Kulka, Can. J. Chem. **34**, 1093 (1956).

⁶⁾ F. Duus, P. Jakobsen und S.-O. Lawesson, Tetrahedron **24**, 5323 (1968).

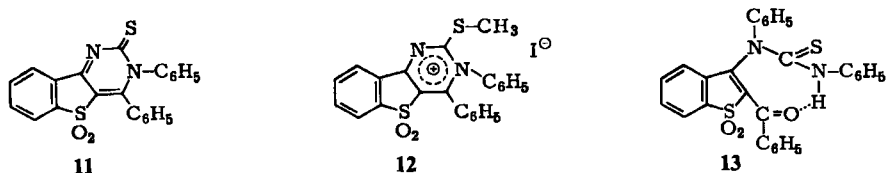


Völlig andersartig verhält sich **8** bei der Reaktion mit Triethylamin. Es resultiert das rotbraune Triethylammoniumsalz **9**. Die freie Base konnte hieraus nicht erhalten werden. Im IR-Spektrum wird der Salzcharakter vor allem anhand der Absorptionen im Bereich von 3100–2400 cm^{-1} deutlich. Bei 2160 cm^{-1} erscheint eine ausgeprägte Nitrilbande. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]$ DMSO, HMDSO intern) treten bei $\delta = 1.10$ (9H) ein Triplett sowie bei $\delta = 2.98$ ppm (6H) ein Quartett des Aminrestes auf.



Die Methylierung des Salzes **9** mit Methyljodid führt unter nucleophilem Angriff auf das S-Atom zum β -(Methylthio)vinsulfon **10**. Die ebenfalls mögliche *N*-Methylierung wird nicht beobachtet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3 , HMDSO intern) erfolgt die CH_3 -Absorption bei $\delta = 2.25$ ppm⁷⁾ und beweist das Vorhandensein einer SCH_3 -Gruppe.

Die Reaktion von **1a** mit *N*-Phenylthioharnstoff verläuft nicht in Analogie zur Bildung von **8**. Wir isolieren eine intensiv rote Substanz, die als Verbindung **11** aufgefaßt werden muß. Ihr basischer Charakter kann durch die Methylierung zum Salz **12** festgestellt werden.



⁷⁾ NMR Spectra Catalog; N. S. Bhacca, D. P. Hollis, L. F. Johnson und E. A. Pier, Varian Associates, 1963.

Wird **1a** mit einem *N,N'*-disubstituierten Thioharnstoff umgesetzt, kann ein Ringschluß nicht mehr stattfinden. Erwartungsgemäß isolieren wir bei der Einwirkung von *N,N'*-Diphenylthioharnstoff deshalb die freie Base **13**. Eine Chelatisierung zwischen der NH- (3360 cm^{-1}) und der CO-Gruppe (1615 cm^{-1}) wird im IR-Spektrum schwach wahrgenommen.

Die Natriumsalze der Benzol- bzw. 4-Toluolsulfonsäure vermögen das Chloratom in **1a** gleichfalls nucleophil zu substituieren. Wir erhalten in guten Ausbeuten die β -Sulfonylsulfone **1i, j**. Mit Thiophenol entsteht das Sulfid **1k**. Dessen Oxidation mit H_2O_2 in Eisessig bewirkt unerwartet nicht die Spaltung des Fünfringsystems sondern die Bildung des Sulfons **1i**.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Überlassung eines Gitterspektrographen sowie der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden. J. B. Mavunkal dankt dem *KAAD* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Schmp.: Electrothermal Apparat, London, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 337, KBr-Preßlinge. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100.

3,3'-Thiobis(2-benzoyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid) (**3**): 6.0 g methanol. Natriumhydrogensulfidlösung (3 mmol NaHS) werden mit 10 ml THF vorgelegt. Unter Rühren gibt man 0.3 g (1 mmol) **1a** in THF tropfenweise zu. Die Lösung färbt sich erst rot, dann wieder gelb. Nach 30 min wird eingengt, in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wird filtriert und CCl_4 zugegeben. Ausb. 207 mg (69%) gelbe Kristalle, Schmp. $129-130^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}_3$ (570.7) Ber. C 63.14 H 3.18 Gef. C 62.93 H 3.16

Synthese von **3** aus **1a** und **1d**: Äquivalente Mengen von **1a** und **1d** werden in absol. THF gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Nach $\frac{1}{2}$ h wird das Lösungsmittel i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Aus Methylenchlorid/Methanol Ausb. 60–65%, Schmp. ca. 130°C .

2-Benzoyl-3-(piperidinothiocarbonylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**5a**): 0.18 g (1 mmol) Natrium-1-piperidindithiocarboxylat (**4a**)⁴⁾ werden in absol. THF suspendiert und unter Rühren tropfenweise 0.6 g (2 mmol) **1a** in absol. THF zugegeben. Nach 1 h wird vom Niederschlag abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid/Methanol versetzt. Ausb. 500 mg (58%) gelbe Kristalle vom Schmp. 154°C .

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_3$ (429.6) Ber. C 58.71 H 4.45 N 3.26 Gef. C 59.02 H 4.67 N 4.03

2-Benzoyl-3-(morpholinothiocarbonylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**5b**): Analog **5a** mit Natrium-4-morpholindithiocarboxylat (**4b**)⁴⁾. Ausb. 604 mg (70%) gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Methanol. Schmp. $163-164^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}_3$ (431.6) Ber. C 55.65 H 3.96 N 3.24 Gef. C 55.44 H 3.90 N 3.52

2-Benzoyl-3-(diethylthiocarbamoylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (**5c**): Analog **5a** mit Natrium-diethylthiocarbaminat (**4c**)⁴⁾. Ausb. 600 mg (72%) gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Methanol. Schmp. $157-158^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{S}_3$ (417.2) Ber. C 57.53 H 4.57 N 3.34 Gef. C 57.74 H 4.38 N 3.56

2-Benzoyl-3-(methylphenylthiocarbamoylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (5d): Analog **5a** mit Natrium-methylphenyldithiocarbaminat (**4d**)⁴. Ausb. 660 mg (73%) gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Methanol. Schmp. 158°C.

$C_{23}H_{17}NO_3S_3$ (451.6) Ber. C 61.17 H 3.79 N 3.10 Gef. C 61.54 H 3.70 N 3.56

2-Benzoyl-3-(cyclohexylthiocarbamoylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (5e): 400 mg (2 mmol) Natrium-cyclohexyldithiocarbaminat (**4e**)⁴ werden vorgelegt und mit 0.6 g (2 mmol) **1a** in absol. THF versetzt. Es wird 1 h gerührt und vom Salz abgesaugt. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vorsichtig eingeeengt. Man nimmt in $CHCl_3$ und CCl_4 auf und gewinnt 373 mg (42%) gelbrote zersetzliche Kristalle. Schmp. 188°C.

$C_{22}H_{21}NO_3S_3$ (443.6) Ber. C 59.57 H 4.77 N 3.16 Gef. C 58.84 H 5.16 N 3.57

2-Benzoyl-3-piperidino-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1f): 0.18 g (1 mmol) Natrium-1-piperidin-dithiocarboxylat (**4a**)⁴ werden in absol. THF vorgelegt. Hierzu werden 0.3 g (1 mmol) **1a** in THF unter Rühren zugefügt und $\frac{1}{2}$ h gekocht. Nach dem Absaugen vom Salz wird das Filtrat i. Vak. im Rotationsverdampfer eingeeengt. Den Rückstand kristallisiert man aus Methylenchlorid/Methanol um, Ausb. 245 mg (58%), Schmp. 228–229°C.

$C_{20}H_{19}NO_3S$ (353.4) Ber. C 67.96 H 5.41 N 3.94 Gef. C 68.04 H 5.37 N 4.23

2-Benzoyl-3-hydroxy-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1e): a) 1 mmol der Dithiocarbamidsäureester **5a–e** werden mit 1 mmol ethanol. KOH versetzt und 1 h gekocht, bis Entfärbung der Lösung eintritt. Es wird i. Vak. im Rotationsverdampfer eingeeengt und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Schwachgelbe Kristalle, Ausb. 170 mg (60%) aus Methanol/Chloroform. Schmp. 192–193°C.

$C_{15}H_{10}O_4S$ (286.3) Ber. C 62.93 H 3.52 Gef. C 62.90 H 3.46

b) 5 mmol **6** werden mit 5 mmol ethanol. KOH 1 h gekocht und die Lösung sodann i. Vak. im Rotationsverdampfer eingeeengt. Man säuert mit konz. Salzsäure an. Fast quantit. Ausb. an **1e**. Umkristallisieren erfolgt mehrmals aus Methanol/Methylenchlorid oder Methylenchlorid/ CCl_4 .

2-Benzoyl-3-mercapto-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1d): 0.45 g (1 mmol) **5e** werden in Ethanol/Wasser (1:1) vorgelegt und mit 1.0 g 40proz. KOH-Lösung versetzt. Es wird 20 min unter Rückfluß gekocht, danach i. Vak. eingeeengt und der Rückstand in Wasser gelöst. Man säuert mit konz. Salzsäure an und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird in Benzol/Acetonitril (3:2) an Kieselgel (Woelm, 0.2–0.063 mm) im gleichen Laufmittel säulenchromatographisch getrennt. Die rote Fraktion liefert seidige gelbe Kristalle aus Benzol/Chloroform (rotbraune Kristalle aus THF und CCl_4). Ausb. 122 mg (40%), Schmp. ca. 90°C (Zers.).

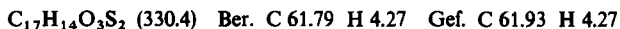
$C_{15}H_{10}O_3S_2$ (301.4) Ber. C 59.78 H 3.01 Gef. (enthält Kristall-THF) C 58.42 H 4.83

2-Benzoyl-3-(methylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1g): 0.3 g (1 mmol) **1d** werden in absol. Acetonitril vorgelegt, mit 0.71 g (5 mmol) Methyljodid 30 min gerührt und noch 15 min gekocht. Die anfänglich rote Farbe der Lösung schlägt nach gelb um. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert. Ausb. 95 mg (30%). Schmp. 126°C.

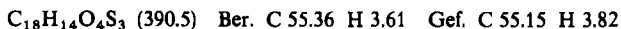
$C_{16}H_{12}O_3S_2$ (316.4) Ber. C 60.73 H 3.82 Gef. C 60.67 H 3.78

2-Benzoyl-3-(ethylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1h): 0.3 g (1 mmol) **1d** werden in absol. Ethanol mit einigen Tropfen Triethylamin unter Rühren versetzt. Man tropft 0.22 g (2 mmol) Ethylbromid zu und kocht 30 min unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der

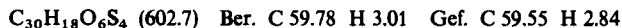
Rückstand in Methylenchlorid gelöst und mit Methanol angerieben. Ausb. 115 mg (35%). Schmp. 131°C.



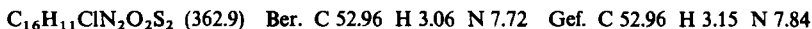
2-Benzoyl-3-(ethoxythiocarbonylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (6): 0.8 g (5 mmol) Kalium-O-ethyl-dithiocarbonat werden in absol. THF suspendiert und mit 1.5 g (5 mmol) **1a** in absol. THF tropfenweise versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ h Rühren wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert. Ausb. 1.4 g (74%) gelbe Kristalle vom Schmp. 133°C.



3,3'-Dithiobis(2-benzoyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid) (7): 1.56 g (4 mmol) **6** werden in 25 ml Ethanol und 25 ml 2 N HCl suspendiert und $2\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß gekocht. Die anfänglich gelbe Lösung wird grün. Es fallen gelbe Kristalle aus. Es wird eingengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mehrfach mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird filtriert, eingengt und mit Petrolether versetzt. Ausb. 445 mg (30%) gelbe Kristalle aus Chloroform vom Schmp. 327–328°C.

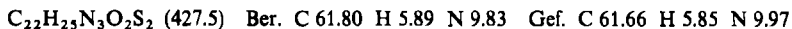


2-Iminio-4-phenyl-2H-[1]benzothieno[2,3-e]-1,3-thiazin-5,5-dioxid-chlorid (8): Zu 1.5 g (5 mmol) **1a** in absol. THF werden 0.38 g (5 mmol) Thioharnstoff portionsweise unter Rühren gefügt. Nach 30 min werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit warmem, absol. Ether gewaschen. Ausb. 1.27 g (70%) feine gelbe Kristalle vom Schmp. 165–167°C.

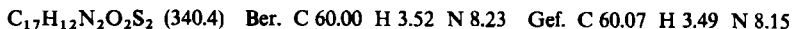


Zersetzung von **8** mit KOH: Kocht man ca. 400 mg **8** mit 20proz. KOH-Lösung auf und extrahiert mit Methylenchlorid, so können nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ca. 150 mg (45%) **1d** gewonnen werden.

Triethylammonium-2-[α -(cyanimino)benzyl]-3-sulfido-1-benzothiophen-1,1-dioxid (9): Ansatz wie bei **8**. Die abgesaugten Kristalle werden in absol. THF suspendiert und schnell mit der 3–4fachen Menge Triethylamin versetzt. Man rührt bei Raumtemp., wobei der Ansatz dunkel wird. Beim Einengen der Lösung i. Vak. fällt **9** in Form rotbrauner Kristalle aus, Ausb. 1.5 g (ca. 95%) aus Methylenchlorid/Methanol, Schmp. 160–162°C.



2-[α -(Cyanimino)benzyl]-3-(methylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (10): 1.0 g **9** und die äquimolare Menge Methyljodid werden in 40 ml Acetonitril 10 min gerührt, danach 20 min gekocht. Die dunkelrote Farbe der Lösung verschwindet – sonst Zusatz von etwas CH_3I . Das Lösungsmittel wird i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird mit Methanol versetzt. Nach einiger Zeit fallen gelbe Kristalle vom Schmp. 194°C aus. Ausb. 725 mg (70%).



3,4-Diphenyl-2-thioxo-2,3-dihydro-[1]benzothieno[3,2-d]pyrimidin-5,5-dioxid (11): 0.6 g (2 mmol) **1a** werden in ca. 40 ml absol. THF gelöst und mit 300 mg (2 mmol) *N*-Phenylthioharnstoff versetzt. Die Lösung färbt sich rot, und es fällt ein krist. Niederschlag aus. Nach $\frac{1}{2}$ h Rühren bei Raumtemp. wird die 3–4fache Menge Triethylamin zugesetzt, danach i. Vak. im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Es wird filtriert. Das Filtrat wird in Benzol/Essigester (6:1) an Kieselgel im gleichen Laufmittel über eine Säule chromatographiert.

Die rote Fraktion wird abgenommen. Kristallisation aus Methylenchlorid/Petrolether, Ausb. 330 mg (45%), Schmp. 320°C.

$C_{22}H_{14}N_2O_2S_2$ (402.4) Ber. C 65.67 H 3.48 N 6.96 Gef. C 65.57 H 3.46 N 7.17

2-Methylthio-5,5-dioxo-3,4-diphenyl-2,3-dihydro-5 λ^6 -[1]benzothieno[3,2-d]pyrimidinium-iodid (12): 0.1 mmol 11, in wenig absol. Acetonitril suspendiert, und die 3fache äquimolare Menge Methyl-iodid werden bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Ausb. 270 mg (50%), Schmp. 325°C.

$C_{23}H_{17}N_2O_2S_2$ (544.3) Ber. C 50.76 H 3.15 N 5.15 Gef. C 50.62 H 3.06 N 5.32

2-Benzoyl-3-(*N,N'*-diphenylthioureido)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (13): 0.6 g (2 mmol) 1a in 30 ml absol. THF werden mit 456 mg (2 mmol) *N,N'*-Diphenylthioharnstoff versetzt. Es wird bei Raumtemp. gerührt, wobei 0.5 g gelbe Kristalle ausfallen, die in wenig absol. THF aufgenommen und mit der 3–4fachen Menge Triethylamin versetzt werden. Man filtriert ab und engt das Filtrat i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus Chloroform/Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (40%) gelbe Nadeln vom Schmp. 182–185°C.

$C_{28}H_{20}N_2O_3S_2$ (496.6) Ber. C 67.72 H 4.06 N 5.64 Gef. C 67.44 H 4.07 N 5.31

2-Benzoyl-3-phenylsulfonyl-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1i): 0.6 g (2 mmol) 1a werden mit 0.33 g (2 mmol) Natrium-benzolsulfinat 30 min in Eisessig unter Rückfluß am Sieden gehalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den Rückstand in Methylenchlorid, trennt vom NaCl ab und versetzt mit Methanol. Ausb. 490 mg (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 205°C.

$C_{21}H_{14}O_5S_2$ (410.5) Ber. C 61.45 H 3.44 Gef. C 61.42 H 3.38

1i durch Oxidation aus 1k: In die siedende Lösung des Reaktionsansatzes von 1k werden 0.5 g 30proz. H_2O_2 gegeben. Die gelbe Lösung entfärbt sich langsam. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Methylenchlorid/Methanol kristallisiert. Ausb. 515 mg (66%), Schmp. 205°C.

2-Benzoyl-3-(*p*-tolylsulfonyl)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1j): 1.2 g (4 mmol) 1a und 0.72 g (4 mmol) Natrium-4-toluolsulfinat werden in Eisessig 30 min unter Rückfluß am Sieden gehalten. Farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Methanol, Ausb. 1.0 g (60%), Schmp. 166–168°C.

$C_{22}H_{16}O_5S_2$ (424.5) Ber. C 62.25 H 3.83 Gef. C 62.51 H 3.88

2-Benzoyl-3-(phenylthio)-1-benzothiophen-1,1-dioxid (1k): 0.6 g (2 mmol) 1a werden mit 0.22 g (2 mmol) Thiophenol in Eisessig 1 h gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle aus Chloroform/Methanol, Ausb. 345 mg (46%), Schmp. 186–187°C.

$C_{21}H_{14}O_3S_2$ (378.5) Ber. C 66.65 H 3.73 Gef. C 66.83 H 3.85

[307/76]