

## Neue Kondensationsreaktionen an 4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid

Walter Ried\*, Oswald Bellinger<sup>1)</sup> und Gerhard Oremek

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

Eingegangen am 17. Mai 1979

4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**1**) reagiert mit primären Aminen je nach deren Basizität zu den Verbindungen **6a–h** oder **7**; mit Hydrazinen erfolgt Monohydrazonbildung zu **8a–d**. Kondensation mit aliphatischen Diaminen führt nur im Falle des 1,2-Ethandiamins zum ringgeschlossenen Produkt (**2**), höhere homologe Diamine bilden verbrückte Verbindungen (**3a–c**). Die Reaktion mit Methandiamin-dihydrochlorid führt zu Produkt **5**, das auch durch Umsetzung mit Ammoniak erhalten wird. Aktive Carbonsäurederivate setzen sich mit **1** zum Mono- (**9a,b**) bzw. Bisacylprodukt (**10**) um. Mit Thiophosgen liefert **1** das Dioxol **11**; mit Trialkylphosphiten erfolgt Alkylierung zu den vinylogenen Sulfonsäureestern **12a,b** analog der Umsetzung mit Diazomethan.

### New Condensation Reactions of

#### 4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophene 1,1-Dioxides

4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophene 1,1-dioxides (**1**) reacts with primary amines according to their basicity to give the compounds **6a–h**, and **7**, resp.; with hydrazines the monohydrazones (**8a–d**) are obtained. Condensation with aliphatic diamines leads only in the case of 1,1-ethanediamine to a ring system (**2**), with the higher homologues to bridged compounds (**3a–c**). Reaction with methylenediamine dihydrochloride leads to the same product (**5**) as with ammonia. Active derivatives of carboxylic acids react with **1** to give mono- (**9a,b**) or bisacylation (**10**), in the case of thiophosgene the corresponding dioxole **11** is formed. With trialkyl phosphites **1** produces the vinylogue sulfonic esters **12a,b** by simple alkylation, analogous to the reaction with diazomethane.

Das 4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**1**) besteht aus einem heterocyclischen Grundgerüst, das – unsubstituiert – sich der Isolierung durch Di- bzw. Trimerisierung im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Schwefeldioxidabspaltung entzieht<sup>2)</sup>. Die Titelverbindung **1** – gleichzeitig von *Overberger* et al.<sup>3)</sup> sowie *Eastman* und *Wagner*<sup>4)</sup> erstmals synthetisiert – sollte jedoch aufgrund der Erfahrungen mit Thiophen-1,1-dioxid-Derivaten<sup>5)</sup>, insbesondere infolge der Möglichkeit durch Ketonbildung die Ringspannung zu erniedrigen, ein stabiles System darstellen.

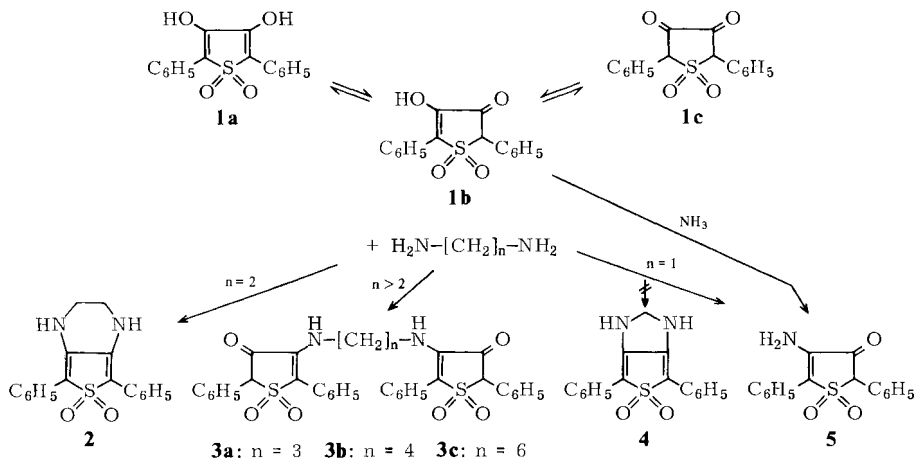
Von den drei möglichen tautomeren Formen **1a–c** liegt bei Raumtemperatur in fester Form wie auch in Lösung ausschließlich das Tautomere **1b** vor. Dies wird belegt durch die IR-Daten:  $\nu = 3350 - 3250, 1370$  und  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , die der O–H-Valenz-, der C–O-Valenz- bzw. O–H-Deformations- und der C=O-Valenzschwingung entsprechen.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980

0009 – 2940/80/0202 – 0750 \$ 02.50/0

chen, und durch NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln mit  $\delta = 6.0$  (s); 7.2–8.2 (m) und 12.0 (breit) im Verhältnis 1:10:1 bestätigt. Eine weitere Stütze für diese Aussage liefert die Tatsache, daß ein H/D-Austausch in  $[D_6]$ DMSO nur für das saure Proton ( $\delta = 12.0$ ) beobachtet werden kann.

Bei höherer Temperatur jedoch lassen sich stabile Verbindungen synthetisieren, die als Abkömmlinge der anderen tautomeren Formen, insbesondere der Bisenol-Form (**1a**), anzusehen sind und so das Thiophen-1,1-dioxidsystem fixieren.



Die Umsetzung von **1** mit aliphatischen primären Diaminen zeigt je nach deren Kettenlänge einen unterschiedlichen Reaktionsablauf.

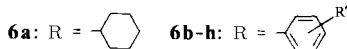
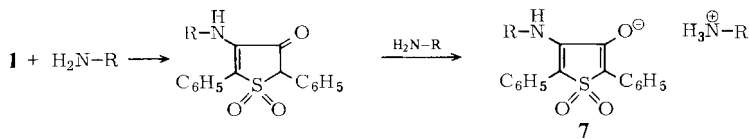
Lediglich mit 1,2-Ethandiamin-dihydrat erfolgt der erwartete Ringschluß zum Pyrazinabkömmling **2**, der, wie spektroskopische Daten zeigen, in der Bis-NH-Form, d. h. als Derivat von **1a** vorliegt.

Die homologen  $\alpha,\omega$ -Diaminoalkane ergeben in keinem Fall cyclische Kondensationen zu höhergliedrigen Heterocyclen, sondern stets verbrückte Verbindungen (**3a–c**), die allerdings neben Polymerprodukten nur in geringen Ausbeuten anfallen.

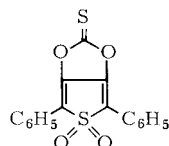
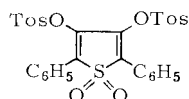
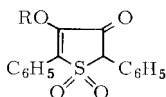
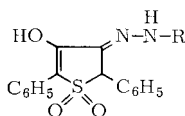
Beim Versuch der Cyclisierung mit Methandiamin-dihydrochlorid zum Imidazolderivat **4** wird das Diamin nach Freisetzung aus dem Hydrochlorid zu Formaldehyd und Ammoniak hydrolysiert, so daß lediglich eine Reaktion von **1** mit Ammoniak zum 4-Amino-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**5**) erfolgt, das auch durch die direkte Umsetzung erhalten wird.

Mit Cyclohexylamin und kernsubstituierten Anilinen setzt sich **1** nur zu den Monokondensationsprodukten **6a–h** um, die in der Enamin-Struktur vorliegen ( $\nu_{NH} = 3260–3330$ ;  $\nu_{C=O} = 1720–1710\text{ cm}^{-1}$ ). Ein weiterer Angriff an der Carbonylgruppe erfolgt nicht. Allerdings bildet sich bei Überschuß an Cyclohexylamin aufgrund seiner Basizität das Cyclohexylammonium-Salz **7**.

Die Umsetzung mit verschiedenen Hydrazinen führt – einschließlich des Hydrazinhydrats – zu den Monohydrazonen **8a–d**, die im Gegensatz zu **6a–h** in der Enol-Imino-Struktur vorliegen (IR:  $\nu_{OH} = 3410$ ;  $\nu_{C=N} = 1620–1640\text{ cm}^{-1}$ ).



	<b>6b</b>	<b>6c</b>	<b>6d</b>	<b>6e</b>	<b>6f</b>	<b>6g</b>	<b>6h</b>
R'	<i>o</i> -OH	<i>m</i> -OH	<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>p</i> -OH	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>
% Ausb.	23	26	25	21	50	62	95



	R
<b>8a</b>	H
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(2,4)
<b>d</b>	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (4)

	R
<b>9a</b>	SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> (4)
<b>b</b>	Ac
<b>12a</b>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

Hier überwiegt der Energiegewinn durch Konjugation die höhere Stabilität der C=O-Doppelbindung gegenüber der Enolform. Die geringe Carbonylreaktion von **1** wird deutlich durch die für die Umsetzung notwendigen verhältnismäßig hohen Reaktionstemperaturen und lange Reaktionszeiten. Sie zeigt sich auch darin, daß am 4-Methoxy-Derivat von **1** mit Phosphor-yliden keine Wittig-Reaktion erfolgt.

Ein Derivat des Tautomerem **1a** entsteht mit *p*-Toluolsulfochlorid, das sich über die isolierbare Monotosylverbindung **9a** zum leuchtend gelben 2,5-Diphenyl-3,4-bis(*p*-tolylsulfonyloxy)thiophen-1,1-dioxid (**10**) umsetzt. Die Acylierung mit Acetanhydrid liefert dagegen nur das Monoacetat **9b**.

Analog zur Bildung von **10** lassen sich mit Säuredichloriden Ringschlüsse, wie *Steglich* et al. mit Phosgen<sup>6)</sup> und Oxalylchlorid<sup>7)</sup> zeigen konnten, zu den entsprechenden Bicyclen erzielen. Entsprechend liefert die Umsetzung mit Thiophosgen das Dioxol **11**. Behandlung von **1** mit Trimethyl- bzw. Triethylphosphit führt zu den Monoalkylierungs-Produkten **12a,b**. Sie erfolgt nicht analog der Reaktion von *Saegusa* et al.<sup>8)</sup> über das bicyclische Phosphoran unter Reduktion.

Zu **12a** gelangt man auch direkt durch Umsetzung von **1** mit etherischer Diazomethan-Lösung; dabei wurde im Gegensatz zu anderen Angaben<sup>9)</sup> selbst bei großem Überschuß des Reagens kein 2facher Angriff beobachtet.

Wir danken der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten. Oswald Bellinger dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für ein Stipendium.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Electrothermal Apparatus 6304, London, unkorrt. – IR-Spektren: Perkin Elmer 177, KBr-Preßlinge. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 360,  $\text{CDCl}_3$  oder  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  als Lösungsmittel, Skala mit TMS als innerem Standard. – C,H,N-Analysen: Carlo Erba Analyser mode 1104.

4-Hydroxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (**1**) wird nach Angaben der Lit.<sup>3,4</sup>) dargestellt.

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung mit aliphatischen Diaminen (zu 2, 3a – c):* In einem Gemisch von 50 ml absol. Ethanol und 50 ml Aceton werden äquimolare Mengen des Diamins (bzw. seines Hydrats) und von **1** gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach vollständigem Eindampfen im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt aus Ethanol oder Methanol umkristallisiert.

*5,7-Diphenyl-1,2,3,4-tetrahydrothieno[3,4-b]pyrazin-6,6-dioxid (2):* Aus 900 mg (3.0 mmol) **1** und 288 mg (3.00 mmol) 1,2-Ethandiamin-dihydrat erhält man nach Umkristallisieren aus Ethanol 435 mg (45%) gelborangefarbene Kristalle vom Schmp. 224 °C. – IR: 3320 ( $\nu\text{NH}$ ), 1610 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1350, 1140, 1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). – NMR:  $\delta = 3.2$  (m, 4H), 6.9–7.8 (m, 12H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  (324.4) Ber. C 66.65 H 4.97 N 8.64 Gef. C 66.50 H 4.98 N 8.82

*4,4'-[1,3-Propandiylobis(amino)]bis(3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid) (3a):* Aus 900 mg (3.00 mmol) **1** und 330 mg 1,3-Propandiamin erhält man aus Methanol neben einem Anteil an Polymerprodukt 300 mg (16%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 242–245 °C. – IR: 3350 ( $\nu\text{NH}$ ), 1725 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1635 ( $\text{C}=\text{C}$  konj.), 1290, 1160, 1120  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). – NMR:  $\delta = 1.0$ –1.7 (m, 2H), 2.5–3.1 (m, 4H), 5.9 (s, 2H), 6.8–7.0 (m, 2H), 7.3–8.2 (m, 20H).

$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$  (638.8) Ber. C 65.81 H 4.73 N 4.39 Gef. C 65.10 H 4.85 N 4.71

*4,4'-[1,4-Butandiylobis(amino)]- (3b) und 4,4'-[1,6-Hexandiylobis(amino)]bis-(3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid) (3c):* Aus 372 mg 1,4-Butandiamin bzw. 456 mg 1,6-Hexandiamin und jeweils mit 900 mg **1** erhält man nach Umkristallisieren des zähflüssigen Reaktionsproduktes aus Methanol einige gelbe Kristalle, die durch Vergleich der IR-Spektren mit **3a** identifiziert werden.

### *4-Amino-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (5)*

a) In 100 ml Aceton/Ethanol (1:1) werden 380 mg (3.20 mmol) Methandiamin-dihydrochlorid und 400 mg **1** nach Zugabe von 2 ml Triethylamin 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Rühren über Nacht und Einengen der Lösung fallen 120 mg (26%) gelbliche Kristalle aus, die aus Ethanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 191 °C kristallisieren.

b) In 100 ml absol. THF werden 3.00 g (10 mmol) **1** 1 h erhitzt, während Ammoniak eingeleitet wird. Man läßt über Nacht rühren und engt die Lösung vollständig ein. Das zurückbleibende rote Öl ergibt bei Zugabe von Ethanol eine gelbe Festsubstanz, die abgesaugt und aus Ethanol zweimal umkristallisiert wird: 2.18 g (73%) farblose Kristalle vom Schmp. 191 °C. – IR: 3470, 3370 (NH), 1730 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1635 ( $\text{C}=\text{C}$  konj.), 1300, 1160  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). – NMR:  $\delta = 5.2$  (s, 1H), 6.0 (s, 2H), 7.0–7.8 (m, 10H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$  (299.4) Ber. C 64.20 H 4.38 N 4.68 (Methode a): Gef. C 64.16 H 4.46 N 4.91  
(Methode b): Gef. C 64.23 H 4.41 N 4.56

### *Allgemeine Vorschrift für die Reaktion mit primären aromatischen Aminen*

*Variante A:* In 50 ml Eisessig wird **1** mit der doppelt molaren Menge Amin zwischen 1.5 und 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer abgezogen und der zurückbleibende Feststoff umkristallisiert.

*Variante B:* In einem Gemisch von Ethanol und Aceton im Verhältnis 1:1 wird **1** mit der doppelt molaren Menge Amin gelöst und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen der Hälfte der Lösungsmittelmenge fällt das Produkt aus. Man läßt über Nacht stehen und nutschts es ab.

*4-Cyclohexylamino-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6a):* Nach Variante A ergeben 900 mg (3.0 mmol) **1** und 600 mg (66.0 mmol) Cyclohexylamin 426 mg (37%) **6a** mit Schmp. 197°C. – IR: 3260 (NH), 1720 (C=O), 1520 (NH), 1300, 1160, 1120 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR: δ = 0.4–2.0 (m, 10H), 2.7–3.2 (m, 1H), 6.6 (d, 1H), 7.1–7.9 (m, 10H).

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S (381.5) Ber. C 69.27 H 6.08 N 3.67 Gef. C 69.33 H 6.14 N 3.93

*4-(2-Hydroxyanilino)-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6b):* Nach Variante A liefern 900 mg (3.0 mmol) **1** mit 654 mg (6.0 mmol) *o*-Aminophenol aus Methanol 270 mg (23%) einer beigen Substanz mit Schmp. 189°C.

*4-(3-Hydroxyanilino)-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6c):* Nach Variante A ergeben 1.50 g (5.0 mmol) **1** mit 1.09 g (10 mmol) *m*-Aminophenol aus Ethanol 501 mg (26%) rote Kristalle mit Schmp. 205°C.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S (391.5) Ber. C 67.50 H 4.38 N 3.58 **6b:** Gef. C 67.54 H 4.43 N 3.71

**6c:** Gef. C 67.77 H 4.44 N 3.60

*4-(3-Nitroanilino)-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6d):* Nach Variante A ergeben 1.50 g (5.0 mmol) **1** mit 1.22 g (10 mmol) *m*-Nitroanilin aus Ethanol 532 mg (25%) gelbe Kristalle mit Schmp. 221°C.

*4-(4-Nitroanilino)-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6e):* Nach Variante A liefern 900 mg (3.0 mmol) **1** mit 632 mg *p*-Nitroanilin aus Ethanol 260 mg (21%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 170°C.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S (420.4) Ber. C 62.85 H 3.84 N 6.66 **6d:** Gef. C 62.65 H 3.86 N 6.69

**6e:** Gef. C 63.01 H 3.54 N 6.71

*3-Oxo-2,5-diphenyl-4-p-toluidino-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6f):* Nach Variante A ergeben 600 mg (2.0 mmol) **1** mit 428 mg *p*-Aminotoluol aus Ethanol 391 mg (50%) orangefarbene Substanz vom Schmp. 221°C.

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S (389.5) Ber. C 70.93 H 4.92 N 3.60 Gef. C 71.02 H 4.89 N 3.76

*4-(4-Hydroxyanilino)-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6g):* Nach Variante B ergeben 6.00 g (20 mmol) **1** und 4.36 g (40 mmol) *p*-Aminophenol aus Ethanol 4.85 g (62%) gelbe Substanz mit Schmp. 273.5°C.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>4</sub>S (391.5) Ber. C 67.50 H 4.38 N 3.58 Gef. C 67.59 H 4.04 N 3.87

*4-Anisidino-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (6h):* Nach Variante B ergeben 6.00 g (20 mmol) **1** und 4.92 g (40 mmol) *p*-Anisidin aus Ethanol 7.66 g (95%) tiefrote Substanz vom Schmp. 196°C. – IR: 3340 (NH), 1710 (C=O), 1610 (C=C), 1520 (NH), 1310, 1160, 1120 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR: δ = 3.5 (s, 3H), 6.0 (s, 1H), 6.5–7.4 (m, 14H), 9.1 (s, 1H).

C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>S (405.5) Ber. C 68.13 H 4.72 N 3.45 Gef. C 68.02 H 4.69 N 3.68

*Cyclohexylammoniumsalz von 4-Cyclohexylamino-3-hydroxy-2,5-diphenyl-thiophen-1,1-dioxid (7):* Nach Variante B ergeben 990 mg (3.00 mmol) **1** und 0.75 ml (6.0 mmol) Cyclohexylamin 787 mg (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. 204°C. – IR: 3220 (NH), 3200–3000 (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 1580, 1600 (NH<sub>3</sub> und C=C), 1170 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR: δ = 0.3–2.0 (m, 20H), 2.6–3.2 (m, 2H), 5.8 (d, 1H), 6.7–7.6 (m, 10H), 7.7–8.1 (d, 3H).

C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (480.7) Ber. C 69.97 H 7.55 N 5.83 Gef. C 70.00 H 7.57 N 5.72

*Allgemeine Vorschrift zur Bildung der Hydrazone 8a – d:* **1** wird mit der äquivalenten Menge Hydrazin (doppelt molare Menge hat keine Veränderung der Reaktion zur Folge) in 50–100 ml absol. Methanol 3 h unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Durch Einengen und Abkühlen des Reaktionsgemisches erhält man das kristallisierte Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

*3-Hydrazono-4-hydroxy-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (8a):* 6.0 g (20 mmol) **1** und 1.2 g (20 mmol) Hydrazinhydrat ergeben 5.0 g (80%) hellgelbes Pulver vom Schmp. 311 °C.

$C_{16}H_{14}N_2O_3S$  (314.4) Ber. C 61.13 H 4.49 N 8.91 Gef. C 61.37 H 4.56 N 8.73

*4-Hydroxy-2,5-diphenyl-3-phenylhydrazono-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (8b):* Aus 90 mg (3.00 mmol) **1** und 324 mg (3.00 mmol) Phenylhydrazin entstehen – aus wäbr. Ethanol nach mehreren Tagen im Tiefkühlschrank – 780 mg (67%) rötlich gelbe Kristalle vom Zers.-P. 128–130 °C. – IR: 3410 (OH), 3340 (NH), 1630 (C=N), 1580–1600 (C=C), 1520 (NH), 1270–1290 (SO<sub>2</sub>), 1120 cm<sup>-1</sup>. – NMR:  $\delta$  = 5.7 (s, 1H), 6.5–7.8 (m, 15H), 9.5 (s, 1H), 11.3 (breit, 1H).

$C_{22}H_{18}N_2O_3S$  (390.5) Ber. C 67.67 H 4.65 N 7.17 Gef. C 67.44 H 4.45 N 7.30

*3-(2,4-Dinitrophenylhydrazono)-4-hydroxy-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (8c):* 900 mg (3.00 mmol) **1** und 594 mg (3.00 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergeben 540 mg (38%) hellrotes Produkt mit Zers.-P. 271 °C.

$C_{22}H_{16}N_4O_7S$  (480.5) Ber. C 55.00 H 3.36 N 11.66 Gef. C 54.74 H 3.30 N 11.66

*4-Hydroxy-2,5-diphenyl-3-(p-tolylsulfonylhydrazono)-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (8d):* 3.00 g (10 mmol) **1** und 1.86 g (10 mmol) Tosylhydrazin ergeben aus Methanol 1.98 g (42%) gelbe Substanz mit Zers.-P. 199 °C.

$C_{23}H_{20}N_2O_5S_2$  (468.2) Ber. C 58.96 H 4.30 N 5.98 Gef. C 58.76 H 4.20 N 6.05

*3-Oxo-2,5-diphenyl-4-p-tolylsulfonyloxy-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (9a):* 1.00 g (3.3 mmol) **1** wird mit 628 mg (3.3 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid in 100 ml THF nach Zutropfen von 2 ml Pyridin 3 1/2 h unter Rückfluß erhitzt. Die rötliche Lösung wird vollständig eingedampft und das rote Öl mit Ether versetzt. Im Tiefkühlschrank fallen gelbliche Kristalle aus, die aus Methanol 720 mg (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 165 °C ergeben. – IR: 1730 (C=O), 1330, 1190, 1170 (SO<sub>2</sub>), 820 cm<sup>-1</sup> (*p*-subst. Aromat). – NMR:  $\delta$  = 2.4 (s, 3H), 5.2 (s, 1H), 6.9–7.9 (m, 14H).

$C_{23}H_{17}O_6S_2$  (453.5) Ber. C 60.78 H 3.99 Gef. C 60.99 H 4.19

*4-Acetoxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (9b):* Unter Feuchtigkeitsabschluß werden 3.00 g (10 mmol) **1** in 25 ml Acetanhydrid unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Bei Abkühlen der Lösung fällt ein farblos Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Hydrogencarbonat sowie Wasser gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wird: 2.8 g (82%) Produkt vom Schmp. 179.5 °C. – IR: 1770 (C=O Vinylester), 1725 (C=O Keton), 1380 (C–CH<sub>3</sub>), 1325, 1170 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR:  $\delta$  = 2.5 (s, 3H), 5.1 (s, 1H), 7.0–8.0 (m, 10H).

$C_{18}H_{14}O_5S$  (342.4) Ber. C 63.15 H 4.12 Gef. C 63.09 H 4.03

*2,5-Diphenyl-3,4-bis(p-tolylsulfonyloxy)thiophen-1,1-dioxid (10):* 6.0 g (20 mmol) **1** und 7.6 g (40 mmol) *p*-Toluolsulfochlorid werden in 100 ml absol. THF nach Zutropfen von 2.8 g Pyridin (40 mmol) 1 h unter Rückfluß erhitzt. Die tiefrote Lösung wird auf ca. 100 ml Eis/Hydrogencarbonat-Lösung gegossen. Dabei fällt langsam eine leuchtend gelbe Substanz aus. Aus CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> erhält man 8.0 g (66%) Produkt vom Schmp. 187 °C. – NMR:  $\delta$  = 2.3 (s, 6H), 6.9–7.8 (m, 18H).

$C_{30}H_{24}O_8S_3$  (608.7) Ber. C 59.20 H 3.79 Gef. C 59.21 H 3.95

**4,6-Diphenyl-2-thioxothienof[3,4-d]-1,3-dioxol-5,5-dioxid (11):** Zu 3.0 g (10 mmol) **1** und 1.5 ml Pyridin werden in 60 ml absol. THF unter Rühren in der Siedehitze 1.5 g (10 mmol) Thio-phosgen in 10 ml Benzol zugetropft. Nach 5 h läßt man abkühlen, saugt das ausgefallene Pyridi-niumchlorid ab und engt die Lösung stark ein. Man nimmt in heißem Benzol auf und läßt über Nacht abkühlen. Das an der Glaswand abgeschiedene gelbe Pulver wird aus Benzol/Heptan um-kristallisiert und ergibt 1.5 g (44%) hydrolyseempfindliches Produkt mit Zers.-P. ab 200°C. – IR: 1300, 1150 (SO<sub>2</sub>), 1250 cm<sup>-1</sup> (C=S). – NMR: δ = 7.0–8.3 (m).

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (342.4) Ber. C 59.64 H 2.94 Ber. C 60.14 H 3.11

**4-Methoxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (12a):** Die aus *N*-Nitroso-methylharnstoff nach bekanntem Verfahren frisch hergestellte etherische Lösung von Diazome-than wird zu einer Lösung von 1.5 g (5 mmol) **1** in 40 ml THF unter intensivem Rühren zu erst un-ter Eiskühlung, dann bei Raumtemp. zugetropft, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwindet und keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Man läßt noch mehrere Tage rühren und zerstört überschüssiges Diazomethan. Nach fast vollständigem Einengen wird in Methylenchlorid auf-genommen, mit Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Im Kühl-schrank fällt das Produkt aus und wird aus Ethanol umkristallisiert: 1.07 g (68%) farblose Nade-len vom Schmp. 166°C.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S (314.4) Ber. C 64.95 H 4.49 Gef. C 65.21 H 4.39

*Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung mit Trialkylphosphiten zu 12a,b:* **1** wird in absol. Xylol zum Sieden gebracht und innerhalb von 10 min die 1.5-fache molare Menge an Trialkyl-phosphit zugetropft. Man läßt 24 h unter Rückfluß sieden. Die goldgelbe Lösung wird eingeeengt und durch Zugabe von Ether das Produkt ausgefällt, in viel Ether aufgenommen und mit Hydro-gencarbonat und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Einengen fällt das Produkt aus und wird aus Ethanol umkristallisiert.

**4-Methoxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (12a):** Aus 900 mg (3.00 mmol) **1** und 558 mg Trimethylphosphit erhält man 160 mg (17%) Produkt vom Schmp. 165°C. – IR: 2860 (OCH<sub>3</sub>), 1720 (C=O), 1600 (C=C), 1310, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR: δ = 4.0 (s, 3H), 5.1 (s, 1H), 7.0–7.9 (m, 10H).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S (314.4) Ber. C 64.95 H 4.49 Gef. C 64.72 H 4.66

**4-Ethoxy-3-oxo-2,5-diphenyl-2,3-dihydrothiophen-1,1-dioxid (12b):** Aus 900 mg (3.00 mmol) **1** und 737 mg Triethylphosphit erhält man 190 mg (19%) vom Schmp. 129–131°C. – IR: 1720 (C=O), 1600 (C=C), 1310, 1150 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – NMR: δ = 1.3 (t, 3H), 4.4 (q, 2H), 5.0 (s, 1H), 7.0–8.1 (m, 10H).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>S (328.4) Ber. C 65.84 H 4.91 Gef. C 66.07 H 5.17

## Literatur

- 1) Teil der Diplomarbeit O. Bellinger, Univ. Frankfurt am Main 1978.
- 2) W. J. Bailey und E. W. Cummins, J. Am. Chem. Soc. **76**, 1932, 1936 (1954).
- 3) C. G. Overberger, J. P. Lighthelm und E. A. Swire, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2856 (1950).
- 4) R. H. Eastman und R. M. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **71**, 4089 (1949).
- 5) J. L. Melles und H. J. Backer, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **53**, 525 (1934).
- 6) O. Hollitzer, A. Seewald und W. Steglich, Angew. Chem. **88**, 480 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 444 (1976).
- 7) W. Steglich, H. Schmidt und O. Hollitzer, Synthesis **8**, 622 (1978).
- 8) T. Saegusa, S. Kobayashi, Y. Kimura und T. Yokoyama, J. Org. Chem. **42**, 2797 (1977).
- 9) C. G. Overberger und J. M. Hoyd, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3305 (1951).