

## Notizen

## Synthese von neuen 1,2,6-Thiadiazinen und 1,3,2,4-Dithiadiazinen

Walter Ried\* und Roland Pauli<sup>1)</sup>

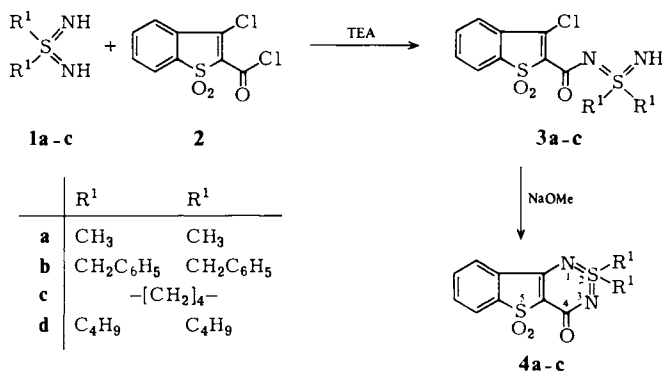
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt, Laboratorium Niederrad, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 23. Dezember 1983

## Synthesis of New 1,2,6-Thiadiazines and 1,3,2,4-Dithiadiazines

The synthesis of some new benzo- and benzothieno-substituted 1,2,6-thiadiazin-3-ones **4a–c**, **9a–f** by cyclisation of dialkylsulfur diimides **1a–c** with halide substituted acid chlorides **2** and **5a–c** is described. Analogous cyclisation of the sulfonyl chloride **6** with **1a–d** leads to 1,3,2,4-dithiadiazines **10a–d**.

Dialkylschwefeldiimide sind mäßig basische Substanzen mit  $pK_a$ -Werten ihrer monoprotonierten Stufe zwischen 3 und 6<sup>2,3)</sup> und eignen sich als Grundbausteine für Heterocyclensynthesen<sup>4)</sup>. Die Darstellung neuartiger Benzo[4,5]thieno[3,2-c][1 $\lambda$ <sup>6</sup>,2,6]thiadiazin-4-on-5,5-dioxide **4a–c** gelingt durch Reaktion von **1a–c** mit 3-Chlorbenzo[*b*]thiophen-2-carbonylchlorid-1,1-dioxide (**2**)<sup>5,6)</sup>. Die Umsetzung führt in polarem aprotischen Medium in Gegenwart von Triethylamin zu den Monoacylderivaten **3a–c**, die in alkalisch-methanolischer Lösung zu farblosen, sehr stabilen, im langwelligeren UV-Licht blau fluoreszierenden Substanzen **4a–c** cyclisieren.



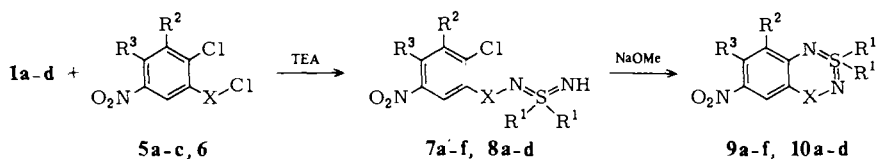
In analoger Weise reagieren **1a–c** mit nitrosubstituierten *o*-Chlorbenzoylchloriden **5a–c** zu den leuchtend gelben 2,1,3-Benzothiadiazinen **9a–f**. Erwartungsgemäß erfolgt im Falle **7f** bei der Cyclisierung unter basisch-methanolischen Bedingungen eine gleichzeitige Substitution der 4-Position zu **9f**.

Chem. Ber. **117**, 2779–2784 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984

0009–2940/84/0808–2779 \$ 02.50/0

Die Umsetzung des Sulfonylchlorids **6**<sup>7)</sup> mit **1a–d** zu den *N*-Sulfonylschwefeldiimiden **8a–d** führt in verdünnter Natronlauge zu den blaßgelben, an der Luft stabilen 3,3-Dialkyl-1,3,2,4-benzodithiadiazinen **10a–d**.



	X	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		X	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
<b>5a</b>	CO	H	H	<b>7a, 9a</b>	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
<b>5b</b>	CO	NO <sub>2</sub>	H	<b>7b, 9b</b>	CO	CH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
<b>5c</b>	CO	NO <sub>2</sub>	Cl	<b>7c, 9c</b>	CO	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		H	H
<b>6</b>	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	<b>7d, 9d</b>	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H
				<b>7e, 9e</b>	CO	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		NO <sub>2</sub>	H
				<b>7f</b>	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	Cl
				<b>9f</b>	CO	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>
				<b>8a, 10a</b>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	H
				<b>8b, 10b</b>	SO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NO <sub>2</sub>	H
				<b>8c, 10c</b>	SO <sub>2</sub>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		NO <sub>2</sub>	H
				<b>8d, 10d</b>	SO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NO <sub>2</sub>	H

Charakterisiert wurden die Substanzen **4a–c**, **9a–f** und **10a–d** elementaranalytisch und IR-spektroskopisch anhand der gegenüber den ringoffenen Verbindungen **3a–c**, **7a–f** und **8a–d** fehlenden NH-Valenzschwingung im Bereich 3300–3200 cm<sup>-1</sup>. Die CarbonylabSORption von **4a–c** und **9a–f** tritt bei 1620–1630 cm<sup>-1</sup> in Erscheinung. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum treten die Alkylprotonen im Vergleich zu den Edukten **1a–d** tieffeldverschoben in Resonanz.

Wir danken den Firmen *Hoechst AG* und *Degussa AG* für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Apparat 6304 der Fa. Elektrothermal. – IR-Spektren: Perkin Elmer-Gerät 398; KBr-Preßlinge. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian-Gerät EM 360, 60 MHz; TMS innerer Standard; [D<sub>6</sub>]DMSO und [D<sub>1</sub>]Trifluoressigsäure als Lösungsmittel. – Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. – Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, 2.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Dialkylschwefeldiimide 1a–d*: Nach der Variante von *Haake*<sup>4)</sup> werden 0.20 mol des entsprechenden Thioethers in 500 ml absol. Acetonitril bei –50°C mit 100 ml fl. Ammoniak versetzt und der Mischung unter Beibehaltung der Kühlung langsam 110 g *tert*-Butylhypochlorit zuge tropft. Nach 48 h Rühren bei Raumtemp. wird das von Ammoniumchlorid abgetrennte Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Nach mehrmaligem Digerieren mit heißem Benzol lassen sich **1a–d** in der Kälte isolieren; farblose Nadeln. Schmp. [°C] (Lit.<sup>4)</sup>: **1a** 105–110, **1b** 126, **1c** 50, **1d** (als Hydrochlorid) 131–132.

Tab. 1. Namen, Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Aussehen	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H N
3a	<i>N</i> -(3-Chlorbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-2-carbonyl)- <i>S</i> , <i>S</i> -dimethylschwefeldiimid- <i>S</i> ' <i>S</i> '-dioxid	155 (Zers.) (68)	farblose Nadeln	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (318.8)	Ber. 41.44 3.48 8.79 Gef. 41.62 3.30 8.96
3b	<i>S</i> , <i>S</i> -Dibenzyl- <i>N</i> -(3-chlorbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-2-carbonyl)schwefeldiimid- <i>S</i> ' <i>S</i> '-dioxid	124 (79)	farblose Nadeln	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (471.0)	Ber. 58.65 4.07 5.95 Gef. 58.70 3.96 6.17
3c	1-(3-Chlorbenzo[ <i>b</i> ]thiophen-2-carbonylimino)-tetrahydro-1- <i>imino</i> - $\lambda^6$ -thiophen- <i>S</i> ' <i>S</i> '-dioxid	154 (73)	farblos, mikro- kristallin	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (344.8)	Ber. 45.28 3.80 8.12 Gef. 45.30 4.01 8.37
4a	2,2-Dimethyl-4 <i>H</i> -benzo[4,5]thieno[3,2- <i>c</i> ][1 $\lambda^6$ ,2,6]-thiadiazin-4-on- <i>S</i> , <i>S</i> -dioxid	254 (Zers.) (89)	farblos, mikro- kristallin	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (282.3)	Ber. 46.80 3.57 9.92 Gef. 46.78 3.37 9.78
4b	2,2-Dibenzyl-4 <i>H</i> -benzo[4,5]thieno[3,2- <i>c</i> ][1 $\lambda^6$ ,2,6]-thiadiazin-4-on- <i>S</i> , <i>S</i> -dioxid	174 (92)	blaßgelbe Nadeln	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (434.5)	Ber. 63.58 4.18 6.45 Gef. 63.39 4.23 6.31
4c	2',3',4',5'-Tetrahydrospiro[4 <i>H</i> -benzo[4,5]thieno[3,2- <i>c</i> ][1 $\lambda^6$ ,2,6]thiadiazin-2,1'- $\lambda^6$ -thiophen]-4-on- <i>S</i> , <i>S</i> -dioxid	274 (Zers.) (87)	farblos, mikro- kristallin	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (308.4)	Ber. 50.63 3.92 9.08 Gef. 50.40 4.12 9.27
7a	<i>N</i> -(2-Chlor-5-nitrobenzoyl)- <i>S</i> , <i>S</i> -dimethylschwefeldiimid	160 (91)	farblose Nadeln	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (275.7)	Ber. 39.21 3.66 15.24 Gef. 39.24 3.63 14.98
7b	<i>S</i> , <i>S</i> -Dibenzyl- <i>N</i> -(2-chlor-5-nitrobenzoyl)schwefeldiimid	199 (77)	blaßgelbe Quader	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (427.9)	Ber. 58.95 4.24 9.82 Gef. 58.93 4.07 9.78
7c	1-(2-Chlor-5-nitrobenzoylimino)tetrahydro-1- <i>imino</i> - $\lambda^6$ -thiophen	131 (93)	blaßgelbe Platten	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (301.8)	Ber. 43.79 4.01 13.93 Gef. 43.59 3.80 13.79
7d	<i>N</i> -(2-Chlor-3,5-dinitrobenzoyl)- <i>S</i> , <i>S</i> -dimethylschwefeldiimid	136 (Zers.) (85)	blaßgelb, mikro- kristallin	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S (320.7)	Ber. 33.71 2.83 17.47 Gef. 33.77 2.91 17.22
7e	1-(2-Chlor-3,5-dinitrobenzoylimino)tetrahydro-1- <i>imino</i> - $\lambda^6$ -thiophen	144 (88)	blaßgelbe Nadeln	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S (346.8)	Ber. 38.10 3.20 16.16 Gef. 38.36 3.25 16.13
7f	<i>N</i> -(2,4-Dichlor-3,5-dinitrobenzoyl)- <i>S</i> , <i>S</i> -dimethylschwefeldiimid	198 (Zers.) (71)	farblose Nadeln	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S (355.2)	Ber. 30.44 2.27 15.78 Gef. 30.27 2.34 15.55
9a	2,2-Dimethyl-6-nitro-4 <i>H</i> -2 $\lambda^6$ ,1,3-benzothiadiazin-4-on	245 (Zers.) (73)	gelbe Nadeln	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (239.3)	Ber. 45.18 3.79 17.56 Gef. 45.38 3.91 17.47

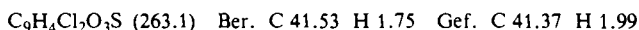
Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Ausb. %)	Aussehen	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
9b	2,2-Dibenzyl-6-nitro-4 <i>H</i> -2λ <sup>6</sup> ,1,3-benzothiadiazin-4-on	194 (Zers.) (82)	gelbe Nadeln	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (405.5)	Ber. 64.44 Gef. 64.15	4.38 4.38	10.74 10.64
9c	2',3',4',5'-Tetrahydro-6-nitrospiro[4 <i>H</i> -2λ <sup>6</sup> ,1,3-benzothiadiazin-2,1'-λ <sup>6</sup> -thiophen]-4-on	262 (Zers.) (88)	gelbe Nadeln	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S (265.3)	Ber. 49.80 Gef. 49.63	4.06 4.06	15.84 15.77
9d	2,2-Dimethyl-6,8-dinitro-4 <i>H</i> -2λ <sup>6</sup> ,1,3-benzothiadiazin-4-on	271 (Zers.) (83)	gelb, mikro- kristallin	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (284.3)	Ber. 38.03 Gef. 38.10	2.84 2.72	19.71 19.67
9e	2',3',4',5'-Tetrahydro-6,8-dinitrospiro[4 <i>H</i> -2λ <sup>6</sup> ,1,3-benzothiadiazin-2,1'-λ <sup>6</sup> -thiophen]-4-on	239 (Zers.) (86)	gelbe Nadeln	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S (310.3)	Ber. 42.58 Gef. 42.77	3.26 3.28	18.06 17.95
9f	7-Methoxy-2,2-dimethyl-6,8-dinitro-4 <i>H</i> -2λ <sup>6</sup> ,1,3-benzothiadiazin-4-on	234 (Zers.) (78)	blaßgelb, mikro- kristallin	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S (314.3)	Ber. 38.22 Gef. 38.07	3.21 3.12	17.83 17.58
8a	<i>N</i> -(2-Chlor-3,5-dinitrophenylsulfonyl)- <i>S</i> , <i>S</i> -dimethylschwefeldimid	185 (Zers.) (93)	farblose Nadeln	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (356.8)	Ber. 26.93 Gef. 27.17	2.54 2.37	15.71 15.61
8b	<i>S</i> , <i>S</i> -Dibenzyl- <i>N</i> -(2-chlor-3,5-dinitrophenylsulfonyl)schwefeldimid	157 (77)	gelbe Nadeln	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (509.0)	Ber. 47.20 Gef. 46.97	3.37 3.40	11.01 10.86
8c	1-(2-Chlor-3,5-dinitrophenylsulfonylimino)tetrahydro-1-imino-λ <sup>6</sup> -thiophen	170 (Zers.) (90)	blaßgelbe Nadeln	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (382.8)	Ber. 31.88 Gef. 31.71	2.99 3.15	14.64 14.39
8d	<i>S</i> , <i>S</i> -Dibutyl- <i>N</i> -(2-chlor-3,5-dinitrophenylsulfonyl)schwefeldimid	103 (76)	blaßgelb, mikro- kristallin	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (440.9)	Ber. 38.14 Gef. 37.99	4.80 4.62	12.71 12.54
10a	3,3-Dimethyl-5,7-dinitro-1,3λ <sup>6</sup> ,2,4-benzodithiadiazin-1,1-dioxid	224 (Zers.) (81)	lindgrüne Nadeln	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (320.3)	Ber. 29.99 Gef. 30.24	2.52 2.42	17.49 17.68
10b	3,3-Dibenzyl-5,7-dinitro-1,3λ <sup>6</sup> ,2,4-benzodithiadiazin-1,1-dioxid	147 (Zers.) (60)	blaßgelb, mikro- kristallin	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (472.5)	Ber. 50.84 Gef. 50.95	3.41 3.39	11.86 11.77
10c	2',3',4',5'-Tetrahydro-5,7-dinitrospiro[1,3λ <sup>6</sup> ,2,4-benzodithiadiazin-3,1'-λ <sup>6</sup> -thiophen]-1,1-dioxid	179 (Zers.) (79)	orange Rhomben	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (346.3)	Ber. 34.68 Gef. 34.86	2.91 2.93	16.18 15.98
10d	3,3-Dibutyl-5,7-dinitro-1,3λ <sup>6</sup> ,2,4-benzodithiadiazin-1,1-dioxid	145 (71)	blaßgelb, mikro- kristallin	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (404.5)	Ber. 41.58 Gef. 41.36	4.98 5.01	13.85 13.73

Tab. 2. Spektroskopische Eigenschaften einiger Verbindungen

	IR [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR (TMS intern); δ-Werte
<b>3a</b>	3300 (NH), 3060 (Aryl), 2930 (Alkyl), 1590 (CO), 1310 (SO <sub>2</sub> )	([D <sub>6</sub> ]DMSO): 3.3 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.8 (s, 1H, NH), 7.8 (s, 4 arom. H)
<b>4a</b>	3050 (Aryl), 2900 (Alkyl), 1630 (CO), 1310 (SO <sub>2</sub> )	([D <sub>6</sub> ]DMSO): 3.9 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 7.8 (s, 4 arom. H)
<b>7b</b>	3200 (NH), 3060 (Aryl), 2920–2990 (Alkyl), 1590 (CO), 1520 (NO <sub>2</sub> )	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 5.3 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.3 (s, 5H, Ph), 7.5 (s, 5H, Ph), 8.1–8.5 (m, 3 arom. H)
<b>7f</b>	3220 (NH), 3070 (Aryl), 2890–2970 (Alkyl), 1600 (CO), 1530 (NO <sub>2</sub> )	([D <sub>6</sub> ]DMSO): 3.4 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.9 (s, 1H, NH), 8.6 (s, 1 arom. H)
<b>9a</b>	3080 (Aryl), 2910–2990 (Alkyl), 1620 (CO)	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 4.0 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 7.2–7.4 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 1 arom. H), 8.3–8.6 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 1 arom. H), 9.0 (s, 1 arom. H)
<b>9b</b>	3050 (Aryl), 2900–2950 (Alkyl), 1610 (CO)	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 5.0 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.4 (s, 10H, Ph), 8.5–9.1 (m, 3 arom. H)
<b>9c</b>	3070 (Aryl), 2930 (Alkyl), 1640 (CO)	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 2.4–3.0 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.8–4.3 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.1–7.4 (d, 9 Hz; 1 arom. H), 8.2–8.5 (d, <i>J</i> = 9 Hz; 1 arom. H), 8.8 (s, 1 arom. H)
<b>9d</b>	3080 (Aryl), 2910–2990 (Alkyl), 1640 (CO)	([D <sub>6</sub> ]DMSO): 4.2 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 8.6 (s, 1 arom. H), 8.7 (s, 1 arom. H)
<b>9e</b>	3080 (Aryl), 2930 (Alkyl), 1650 (CO), 1550 (NO <sub>2</sub> )	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 2.4–2.7 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 3.7–4.0 (m, 4H, CH <sub>2</sub> ), 8.6 (s, 1 arom. H), 8.9 (s, 1 arom. H)
<b>9f</b>	3070 (Aryl), 2900–2980 (Alkyl), 1650 (CO), 1550 (NO <sub>2</sub> ), 1260 (C–O–C)	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 3.9 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 4.2 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 8.9 (s, 1 arom. H)
<b>8a</b>	3300 (NH), 3020 (Aryl), 2920 (Alkyl), 1540 (NO <sub>2</sub> ), 1340 (SO <sub>2</sub> )	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 3.5 (s, 6H, CH <sub>3</sub> ), 8.8 (s, 1 arom. H), 9.0 (s, 1 arom. H)
<b>8b</b>	3300 (NH), 3070 (Aryl), 2900–2970 (Alkyl), 1530 (NO <sub>2</sub> ), 1330 (SO <sub>2</sub> )	([D <sub>6</sub> ]DMSO): 4.3 (s, 1H, NH), 4.8 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.6 (s, 10H, Ph), 8.8 (s, 1 arom. H), 9.1 (s, 1 arom. H)
<b>10b</b>	3080 (Aryl), 2910–2990 (Alkyl), 1510 (NO <sub>2</sub> ), 1330 (SO <sub>2</sub> )	([D <sub>1</sub> ]Trifluoressigsäure): 5.4 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 7.4 (s, 10H, Ph), 9.0 (s, 1 arom. H), 9.2 (s, 1 arom. H)

*3-Chlorbenzo[b]thiophen-2-carbonylchlorid-1,1-dioxid* (2): Die Lösung von 2.6 g (10 mmol) 3-Chlorbenzo[b]thiophen-2-carbonsäure-1,1-dioxid<sup>6)</sup> in 20 ml Thionylchlorid wird mit 2 Tropfen DMF versetzt. Nach 3 h Erhitzen auf 70 °C wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert; farblose Nadeln, Schmp. 183 °C (Lit.<sup>6)</sup> 184 °C); Ausb. 85%.



*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3a–c und 7a–f*: Einer Lösung von 2.0 mmol **1a–c** und 2.5 mmol Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid wird die Lösung von 2.0 mmol **2** bzw. **5a–c** in 30 ml Methylenchlorid zugetropft und anschließend noch 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit heißem Benzol mehrmals digeriert. Die daraus isolierten Produkte **3a–c** bzw. **7a–f** werden aus Ethanol umkristallisiert.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 4a–c und 9a–f:* In eine Lösung von 0.5 g Natrium-methylat in 50 ml Methanol werden 2.0 mmol der entsprechenden *N*-Acylverbindung **3a–c** einge-rührt. Nach ca. 1/2 h fallen die Produkte **4a–c** fast quantitativ aus. Für die Cyclisierung von **7a–f** zu **9a–f** sind 3 h Siedehitze notwendig. Die Umkristallisation erfolgt aus DMF.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a–c:* 50 mmol der entsprechenden Carbonsäure in 100 ml absol. Benzol werden mit 60 mmol  $\text{PCl}_5$  versetzt. Nach 5 h Siedehitze wird das Lösungs-mittel entfernt und **5a–c** aus *n*-Hexan isoliert; farblose Nadeln, Schmp. [ $^\circ\text{C}$ ]: **5a** 59 (Lit.<sup>8)</sup> 59), **5b** 62 (Lit.<sup>9)</sup> 62), **5c** 98.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 8a–d:* 2.0 mmol **1a–d** und 2.5 mmol Triethylamin in 20 ml Methylenchlorid werden langsam mit einer Lösung von 2.0 mmol **6**<sup>7)</sup> in 20 ml Methylen-chlorid versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 3proz. Essigsäure gewaschen; Umkristallisation aus Ethanol.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 10a–d:* 2.0 mmol **8a–d** werden in 30 ml 2 N NaOH eingerührt. Die Suspension wird 1/2 h auf 50 $^\circ\text{C}$  erwärmt. Der Rückstand (**10a–d**) wird aus DMF umkristallisiert.

<sup>1)</sup> R. Pauli, Teil der geplanten Dissertation, Univ. Frankfurt (Main).

<sup>2)</sup> J. A. Cogliano und G. L. Braude, *J. Org. Chem.* **29**, 1397 (1964).

<sup>3)</sup> R. G. Laughlin und W. Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2435 (1967).

<sup>4)</sup> M. Haake in *Topics on Sulfur Chemistry (A. Senning)*, Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.

<sup>5)</sup> W. Ried, G. Oremek und B. Ocakcioglu, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1424.

<sup>6)</sup> G. Oremek, Dissertation, Univ. Frankfurt (Main) 1980.

<sup>7)</sup> Eastman Kodak Company (Erf. J. G. McNally und J. B. Dickey), US-Pat. 2 358 465 (19. Sept. (1944) [Chem. Abstr. **39**, P 2207<sup>7</sup> (1945)]).

<sup>8)</sup> J. B. Cohen und H. P. Ames, *J. Chem. Soc.* **89**, 458 (1906).

<sup>9)</sup> J. N. Ashley, W. H. Perkin jr. und R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1930**, 382.