

Synthese und Reaktionsverhalten von 3-(*Bis*(alkylthio)methylen)-3*H*-isobenzofuran-1-on- und 2-(*Bis*(alkylthio)methylen)-3(2*H*)-benzofuranon-Derivaten[#]

T. Gildenast und W. Dölling*

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie, D-06120 Halle, Bundesrepublik Deutschland

Synthesis and Reaction Behaviour of 3-(*Bis*(alkylthio)methylene)-3*H*-isobenzofuran-1-one and 2-(*Bis*(alkylthio)methylene)-3(2*H*)-benzofuranone Derivatives

Summary. 3(*Bis*(alkylthio)methylene)-3*H*-isobenzofuran-1-ones **2a–e** and 2-(*bis*(alkylthio)methylene)-3(2*H*)-benzofuranone derivatives **4a–c** are obtained by reaction of phthalides **1a–d** or 3(2*H*)-benzofuranone (coumaranone **3**), respectively, with carbon disulfide under basic conditions followed by alkylation. The reaction behaviour of the new compounds **2** and **4** is investigated. 2-((2-Dimethylthio-1-oxo)ethyl)benzoic acid *N,N*-dimethylamide (**7a**) and 2-((2-dimethylthio-1-oxo)ethyl)benzoic acid 2-methylpiperidide (**7b**) are surprisingly formed instead of the methylthio substitution products by treatment of **2a** with the corresponding amine in the presence of aluminum chloride.

Keywords. Carbon disulfide; Phthalide; 3(2*H*)-Benzofuranone; 3-(*Bis*(alkylthio)methylene)-3*H*-isobenzofuran-1-ones; 2-(*Bis*(alkylthio)methylene)-3(2*H*)-benzofuranones.

Einleitung

Der Gegenstand dieser Arbeit sind Dithiocarboxylierungsreaktionen von α -sauerstoffsubstituierten C-Nucleophilen, aus der Motivation heraus, daß die auf derartige Weise aus methylenaktiven Verbindungen, Schwefelkohlenstoff und geeignetem Basen/Lösungsmittelregime oft in Eintopfreaktionen zugänglich Verbindungsklasse der polarisierten Ketendithioacetale für zahlreiche Transformationen herangezogen werden kann [1, 2].

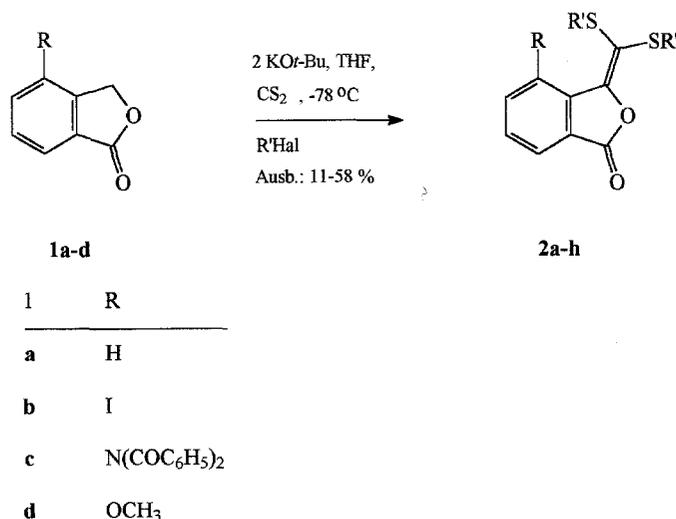
Die synthetische Bedeutung und präparative Vielseitigkeit der α -Oxo-keten-S,S-acetale, [3, 4] war für uns Veranlassung, auch die Phthalide **1a–d** und 3(2*H*)-Benzofuranon (**3**) mit dieser Funktionalität herzustellen und die Folgechemie dieser Produkte zu untersuchen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß mit dem O-Atom als Substituent an der C=C-Doppelbindung noch ein weiteres Donoratom neben den beiden S-Atomen vorhanden ist und demzufolge der *push-pull*-Charakter der angestrebten Spezies nicht sehr ausgeprägt sein sollte.

[#] Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Waldemar Adam zum 60. Geburtstag gewidmet

Ergebnisse und Diskussion

Während über Reaktionen von 3(2*H*)-Benzofuranon mit Elektrophilen aus der Literatur wenig bekannt ist weiß man deutlich mehr über Umsetzungen des Phthalids. Für den ersteren Fall werden neben der oxidativen, nicht zum Oxindigo führenden Kupplung mittels Dischwefeldichlorid [5] lediglich einige Kondensationsreaktionen mit Aldehyden beschrieben [6], wohingegen das deprotonierte Phthalid öfters als C-Nucleophil verwendet worden ist [7–15]. Es wurden zahlreiche Reaktionen des Enolates von Phthalid beschrieben [16–20]. In beiden Fällen war der Frage nachzugehen, ob die entsprechenden Enolate am C- oder am O-Atom mit dem Elektrophil Schwefelkohlenstoff reagieren können [21]. Erst unlängst haben wir eine detaillierte Studie zu Arylthiocarbamoylierungen von Phthalid publiziert [22], wobei in Abhängigkeit von der verwendeten Menge der Base entweder 3-Oxo-1,3-dihydro-isobenzofuran-1-thiocarbonsäure-arylamid oder 3-Alkylthio-4-hydroxy-2-phenyl-2*H*-isochinolin-1-one entstehen. Entsprechende Keten-N,S-acetale konnten entgegen Literaturangaben in zahlreichen anderen Fällen nicht erhalten werden [3].

Bei der Umsetzung des Phthalids **1a** unter Standardbedingungen der Dithiocarboxylierung (Schutzgasatmosphäre, abs. THF, 2 Äquivalente Kalium-*tert*-butylat, Temperatur -78°C , Schwefelkohlenstoff, entspr. äquivalente Menge Alkylierungsmittel) bilden sich die 3-(*Bis*(alkylthio)methylen)-3*H*-isobenzofuran-1-one **2a–e** in akzeptablen Ausbeuten. Auch Substituenten in Position 4 des Phthalids werden toleriert, wie die Beispiele der Umsetzung von **1b–d** zu den Verbindungen **2f–h** zeigen (Tabelle 1).



Schema 1

Die IR-, Kernresonanz- und Massenspektren belegen eindeutig die formulierten Strukturen der Verbindungen **2a–h**. Im Gegensatz zu den IR-Spektren der Keten-S,S-acetale **4a–c** finden wir keine Verschiebung der Signale der Carbonylvalenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Die über den Aromaten in Konjugation zur C=O-Gruppe neu entstandene Doppelbindung übt praktisch

Tabelle 1. 3-(Bis(alkylthio)methylen)-3*H*-isobenzofuran-1-on-Derivate **2a–h**

	<i>R</i>	<i>R'</i>	<i>R''</i>	Ausb. (%)	Schmp. (°C) (Solvens)	Summenformel (Molmasse) ¹
2a	H	CH ₃	CH ₃	48	76–78 (Ethanol)	C ₁₁ H ₁₀ O ₂ S ₂ (238.3)
2b	H	–CH ₂ –CH ₂ –		38	131–133 (Ethanol)	C ₁₁ H ₈ O ₂ S ₂ (236.3)
2c	H	CH ₂ CN	CH ₂ CN	11	158–161 (Ethanol)	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (288.3)
2d	H	CH ₂ COC ₆ H ₅	CH ₂ COC ₆ H ₅	20	132–134 (Ethanol)	C ₂₅ H ₁₈ O ₄ S ₂ (446.5)
2e	H	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅	58	41–43 (Ethanol/ Petrolether 2:1)	C ₁₇ H ₁₈ O ₆ S ₂ (382.4)
2f	I	CH ₃	CH ₃	44	105–107 (Ethanol)	C ₁₁ H ₉ IO ₂ S ₂ (364.2)
2g	N(COC ₆ H ₅) ₂	CH ₃	CH ₃	22	138–140 (Ethanol)	C ₂₅ H ₁₉ NO ₄ S ₂ (461.5)
2h	CH ₃ O	–CH ₂ –CH ₂ –		34	162–164 (Ethanol)	C ₁₂ H ₁₀ O ₃ S ₂ (266.3)

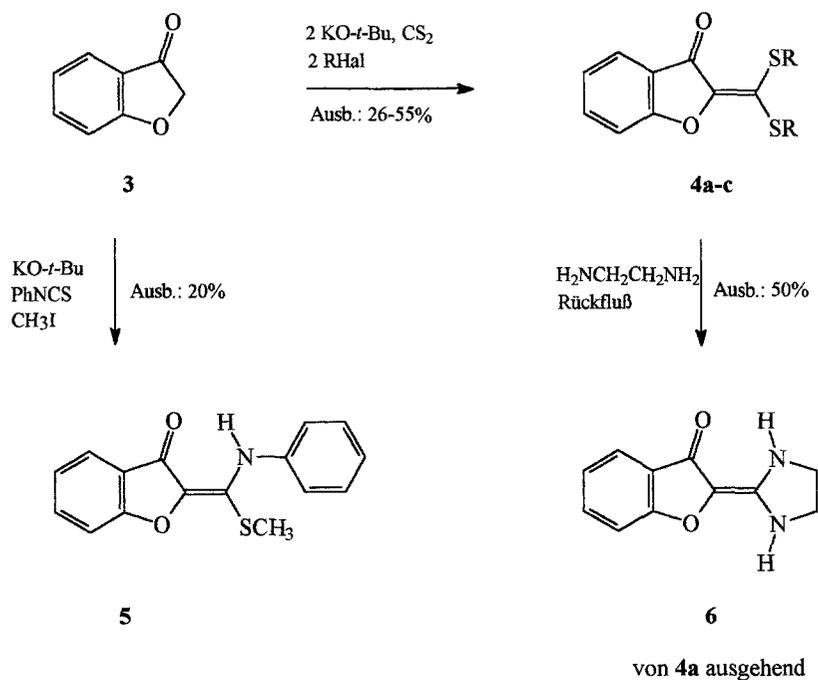
¹ Die gefundenen Werte der C-, H-, N- und S-Analyse stimmen innerhalb der Fehlergrenze ($\pm 0.3\%$) mit den berechneten Werten überein

keinen Einfluß auf die Lage der Carbonylschwingung aus. Die von uns in Nujol ermittelten Werte liegen im Bereich von 1750–1790 cm⁻¹ (vgl. Tabelle 2). Die ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren weisen jeweils einen doppelten Signalsatz für die Methylthio- bzw. Thiomethylengruppen in den für die Keten-S,S-acetale typischen Bereichen auf, während das Signal der α -Sauerstoffmethylengruppe verschwunden ist. Die Keten-S,S-acetale **4a–c** entstehen auf ähnlich Weise aus 3(2*H*)-Benzofuranon (Cumaranon **3**).

Die Verbindungen **4a–c** werden als intensiv gelb gefärbte Substanzen isoliert, deren langwelligste Absorptionsmaxima im UV/Vis-Spektrum im Bereich von 382–400 nm zu finden sind. Die beschriebenen Strukturen stimmen mit den infrarot-, kernresonanz- und massenspektroskopischen sowie den elementaranalytischen Befunden überein.

Die Synthese der Verbindung **5** gelang nur durch Umsetzung mit Phenylisothiocyanat, während eine Aminolyse von **4a** zu **5** mit Anilin nicht möglich war. Allerdings ist Verbindung **6** durch Umsetzung von **4a** mit Ethylendiamin zugänglich, während **2a** nicht mit diesem dinucleophilen Reagenz unter Substitution der Methylthiogruppen reagiert. Aus dem Ansatz wurde das Ausgangsprodukt unverändert quantitativ zurückgewonnen.

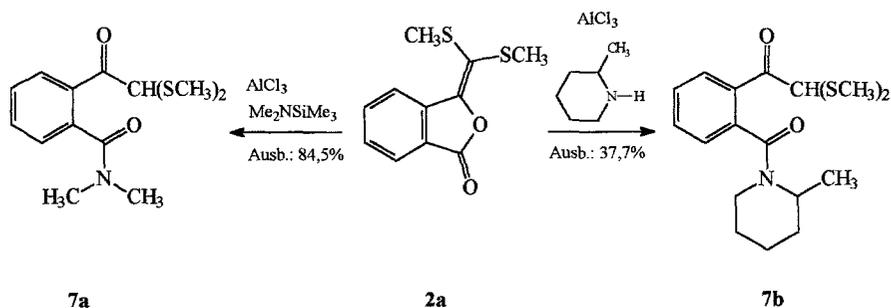
Führt man allerdings die Aminolyse von **2a** in 1,2-Dichlorethan in Anwesenheit von Aluminiumchlorid mittels Dimethylaminotrimethylsilan oder 2-Methylpiperidin durch, erhält man unter Öffnung des phthalidischen Ringsystems die entsprechenden Carbonsäureamide **7a** bzw. **7b**. Dabei ist anzunehmen, daß erstere Aminolyse über den Silyenoether und die Enolform verläuft. Für die Bildung der diskutierten Verbindungen sprechen die NMR-Signale bei ca. 5.20 ppm für



4	R	R
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₂ CH ₂	
c	CH ₂ COOC ₂ H ₅	CH ₂ COOC ₂ H ₅

Schema 2

die Methinprotonen. Daneben erfahren die Signale der Methylthiogruppen eine geringe Hochfeldverschiebung und erscheinen im Unterschied zur Ausgangsverbindung jeweils nur noch als Singulett. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen je ein Signal einer Carbonylgruppe vom Ketontyp, jedoch keine zusätzlichen C=C-Doppelbindungssignale.



Schema 3

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen, daß für Dithiocarboxylierungsreaktionen nicht nur C-Nucleophile mit klassischen Akzeptorgruppen in Frage kommen, sondern auch α -sauerstoffsubstituierte Spezies, wie Phthalid und 3(2*H*)-Benzofuranon. Unter bestimmten Bedingungen können sie mit schwefelhaltigen Heterokumulenen reagieren, obwohl aus der Literatur bekannt ist, daß α -Sauerstoffcarbanionen instabilere Intermediate im Vergleich zu α -Schwefelcarbanionen darstellen. Das Basensystem Kalium-*tert*-butylat/*THF* und Reaktionstemperaturen von -78°C waren am besten für diese Umsetzungen geeignet. Die Resultate zum Aminolyseverhalten der Syntheseprodukte **2a** und **4a** zeigen, daß deren *push-pull*-Charakter offenbar nahezu aufgehoben ist. Aminolysereaktionen laufen nur erschwert oder überhaupt nicht ab.

Experimentelles

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Heitzschmikroskop nach Boëtius bestimmt und sind nicht korrigiert. Die Elementaranalysen wurden im Mikromaßstab mit dem Elementaranalyser nach Carlo Erba und im Halbmikromaßstab auf konventionelle Weise angefertigt. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer des Typs Specord IR 75 der Fa. Carl Zeiss Jena in Nujol (wenn nicht anders angegeben). Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Beckmann DK-2A Spektrophotometer aufgenommen. $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden mit Spektrometern WP 200 und AC 80 der Fa. Bruker aufgenommen (*TMS* als interner Standard). Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfolien, für Säulenchromatographie und zur Flashchromatographie wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet. Die Massenspektren wurden an einem Massenspektrometer AMD 402 der Fa. AMD Intrecta GmbH aufgenommen.

Das Phthalid wurde von der Fa. MERCK bezogen. Die anderen eingesetzten Ausgangsstoffe wurden nach Literaturangaben präpariert: **1b**, **1c** [23, 24], **1d** [25], **3** [26, 27].

Allgemeine Synthesevorschrift für die Keten-*S,S*-acetale **2a–h**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.01 mol des entsprechenden Phthalids **1a–d** unter kräftigem Rühren in 30 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt die Lösung auf -78°C und gibt nacheinander 0.76 g (0.01 mol) Schwefelkohlenstoff und 2.24 g (0.02 mol) Kalium-*tert*-butylat zu. Nach zweistündigem Rühren bei dieser Temperatur erfolgt das Zutropfen des jeweiligen Alkylierungsmittels in den entsprechenden Molverhältnissen. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt mindestens sechs Stunden nach. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 400 ml Wasser/Eis gegeben, der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert (siehe Angaben zu den einzelnen Keten-*S,S*-acetalen in Tabelle 1). Die spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Allgemeine Synthesevorschrift für die Keten-*S,S*-acetale **4a–c**

1.34 g (0.01 mol) 3(2*H*)-Benzofuranon (**3**) werden in 80 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Kühlung auf -78°C und Inertgasatmosphäre (Argon) versetzt man die Lösung mit 0.76 g (0.01 mol) Schwefelkohlenstoff, gefolgt von der portionsweisen Zugabe von 2.24 g (0.02 mol) Kalium-*tert*-butylat. Dabei wird die zähflüssige Lösung kräftig gerührt. Nach drei Stunden tropft man das Alkylierungsmittel zu, rührt zwei Stunden nach, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt mindestens noch zwölf Stunden nach. Die Reaktionslösung gießt man in 400 ml Wasser/Eis, saugt die ausgefallenen Kristalle ab und kristallisiert um.

Tabelle 2. IR-, NMR- und massenspektroskopische Daten der Verbindungen **2a–h**

	IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ in ppm)	MS (m/z , (%))
2a	1765, 1600, 1580, 1570, 1450, 1370, 1330, 1300, 1250, 1180, 1100, 1000, 970, 920, 760, 710, 680	2.41 (s, 3H, SCH_3), 2.48 (s, 3H, SCH_3), 7.48 (t, 1H, H-C(6)), 7.67 (t, 1H, H-C(5)), 7.86 (d, 1H, H-C(7)), 8.63 (d, 1H, H-C(4))	16.9 (SCH_3), 18.0 (SCH_3), 121.1 (C(8)), 125.1 (C(4)), 125.4 (C(7a)), 125.7 (C(7)), 129.7 (C(6)), 134.8 (C(5)), 137.9 (C(3a)), 146.2 (C(3)), 166.1 (C(1), C=O)	238 (M^+ , 100), 223 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 5), 191 ($[\text{M}-\text{SCH}_3]^+$, 81), 179 (62), 163($[\text{M}-\text{SCH}_3-$ $\text{CO}]^+$, 39), 120 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$, 10), 104 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 20), 76 ($[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 19)
2b	1760, 1600, 1580, 1450, 1370, 1330, 1270, 1260, 1240, 1150, 1100, 1000, 980, 950, 860, 840, 760, 720, 690	3.45 (m, 2H, SCH_2), 3.60 (m, 2H, SCH_2), 7.37 (t, 1H, H-C(6)), 7.63 (t, 1H, H-C(5)), 7.74 (d, 1H, H-C(4)), 7.82 (d, 1H, H-C(7))	37.5 (SCH_2), 39.8 (SCH_2), 121.8 (C(4)), 123.4 (C(7a)), 124.9 (C(8)), 125.8 (C(7)), 127.8 (C(6)), 134.3 (C(3)), 134.5 (C(5)), 137.6 (C(3a)), 165.9 (C(1), C=O)	236 (M^+ , 100), 190 ($[\text{M}-\text{SCH}_2]^+$, 5), 176 ($[\text{M}-\text{SC}_2\text{H}_4]^+$, 56), 132 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2]^+$, 57), 120 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}]^+$, 8), 104 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 99), 76 ($[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 91)
2c	2240, 1790, 1600, 1590, 1460, 1380, 1340, 1260, 1180, 1100, 1000, 930, 850, 780, 690	4.16 (s, 2H, SCH_2); 4.20 (s, 2H, SCH_2); 7.76 (t, $^3J=7.5$, 1H, aromat); 7.91–8.04 (m, 2H, aromat) 8.72 (d, $^3J = 8.0$, 1H, aromat)	18.4 (SCH_2), 19.6 (SCH_2), 109.9 (C=C oder C=C _{aromat.}) 116.8 (CN) 117.3 (CN), 125.2, 125.3, 125.7, 131.8, 135.6, 136.3, 151.4, (C=C, C=C _{aromat.}) 164.3 (C=O)	288 (M^+ , 21), 248 ($[\text{M}-\text{CH}_2\text{CN}]^+$, 47), 204 ($[\text{M}-\text{CSCH}_2\text{CN}]^+$, 100, 104 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 41) 76 ($[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 31)
2d	1780, 1690, 1670, 1600, 1580, 1460, 1400, 1375, 1340, 1320, 1280, 1250, 1200, 1180, 1150, 1100, 1000, 940, 880, 770, 750, 690, 650, 630	4.44 (s, 2H, SCH_2) 4.49 (s, 2H, SCH_2), 7.34–7.60 (m, 10H, aromat), 7.81–7.94 (m, 3H, aromat), 8.54 (d, $^3J = 7.7$, 1H, aromat)	40.5 (SCH_2) 41.1 (SCH_2); 114.7, 125.3, 125.5, 128.0, 128.5, 128.6, 128.7, 130.2, 133.6, 134.6, 135.4, 135.5, 137.3, 149.7, (C=C, C=C _{aromat.}), 165.1 (C=O _{Lacton}) 193.7 (C=O _{Keton})	446 (M^+ , 2), 295 ($[\text{M}-\text{SCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]^+$, 1), 283 ($[\text{M}-$ $\text{SCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5]^+$, 1), 218.3 ($[\text{M}-$ $\text{SCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 35), 105 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$, 100) 77 ($[\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 74)
2e	1770, 1690, 1580, 1430, 1360, 1340, 1280, 1240, 1150, 1120, 1090, 1000, 930, 870, 750, 670	1.12 (t, $^3J = 7.2$ 3H, CH_3), 1.22 (t, $^3J =$ 7.2, 3H, CH_3), 3.74 (s, 2H, SCH_2), 3.76 (s, 2H, SCH_2), 4.05 (q, $^3J = 7.2$, 2H, OCH_2), 4.16 (q, $^3J = 7.2$, 2H, OCH_2), 7.45–7.96 (m, 3H, aromat), 8.76 (d, $^3J = 7.1$, 1H, aromat)	13.9 (CH_3), 14.0 (CH_3), 35.7 (SCH_2), 35.9 (SCH_2), 61.6 (2 OCH_2), 114.5, 125.4, 125.5, 125.6, 130.4, 134.6, 137.4, 149.7 (C=C, C=C _{aromat.}), 165.1 (C=O _{Lacton}), 168.8 (C=O _{Ester}), 168.9 (C=O _{Ester})	382 (M^+ , 100), 337 ($[\text{M}-\text{OC}_2\text{H}_5]^+$, 7), 336 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^+$, 7) 309 ($[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-$ $\text{C}_2\text{H}_5]^+$, 14) 263 ($[\text{M}-$ $\text{SCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]^+$, 50) 104 ($[\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}]^+$, 57) 76 ($[\text{C}_6\text{H}_4]^+$, 28)

Tabelle 2. (Fortsetzung)

	IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (δ in ppm)	$^{13}\text{C-NMR}$ (δ in ppm)	MS (m/z , (%))
2f	1760, 1580, 1550, 1450, 1390, 1370, 1310, 1255, 1210, 1110, 1090, 1040, 1000, 960, 920, 830, 800, 755, 730, 690	2.51 (s, 3H, SCH ₃), 2.53 (s, 3H, SCH ₃), 7.13 (t, $^3J = 7.6$; 1H, aromat) 7.89 (d, $^3J =$ 7.5, 1H, aromat), 8.20 (d, $^3J = 7.5$, 1H, aromat)		364 (M ⁺ , 100), 349 ([M-CH ₃] ⁺ , 4) 317 ([M-SCH ₃] ⁺ , 81) 305 ([M-CSCH ₃] ⁺ , 27), 103 ([C ₆ H ₃ CO] ⁺ , 7), 75 ([C ₆ H ₃] ⁺ , 13)
2g	1750, 1675, 1610, 1590, 1450, 1365, 1330, 1310, 1260, 1230, 1150, 1120, 1060, 1010, 970, 930, 870, 810, 750, 720, 700, 660	2.15 (s, 3H, SCH ₃), 2.47 (s, 3H, SCH ₃), 7.27–7.95 (m, 13H, aromat)		461 (M ⁺ , 16) 356 ([M- C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 19) 105 ([C ₆ H ₅ CO] ⁺ , 100), 77 ([C ₆ H ₅] ⁺ , 48)
2h	1750, 1600, 1580, 1490, 1460, 1375, 1340, 1280, 1260, 1160, 1130, 1040, 1010, 980, 940, 880, 860, 830, 740	3.33–3.61 (m, 4H, SCH ₂), 3.92 (s, 3H, OCH ₃), 6.95–7.63 (m, 3H, aromat)	37.2 (SCH ₂), 39.5 (SCH ₂), 55.2 (OCH ₃), 115.3, 117.4, 125.4, 126.3, 128.9, 129.7, 133.3, 152.6 (C=C, C=C _{aromat}) 165.5 (C=O)	266 (M ⁺ , 100), 251 ([M-CH ₃] ⁺ , 4) 235 ([M-OCH ₃] ⁺ , 4) 134 ([CH ₃ OC ₆ H ₃ CO] ⁺ , 20), 104 ([C ₆ H ₄ CO] ⁺ , 11), 76 ([C ₆ H ₄] ⁺ , 21)

2-(Bis(methylthio)-methylen)-3(2H)-benzofuranon **4a**, R = CH₃)

Alkylierung mit 2.84 g (0.02 mol) Methyljodid; Ausb.: 1.3 g (54.6%); Schmp.: 80–82°C (Ethanol/Petrolether 3:1); C₁₁H₁₀O₂S₂ (238.3); ber.: C 55.44, H 4.23, S 26.91; gef.: C 55.44, H 4.24, S 26.91; IR: $\tilde{\nu} = 1160$ (C=O), 1610, 1590, 1510, 1470, 1380, 1300, 1190, 1170, 1140, 1100, 960, 930, 860, 760 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 249 (3.48); 320 (3.86); 386 (3.82) nm; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.48$ (s, 3H, SCH₃), 2.56 (s, 3H, SCH₃), 7.08 (t, 1H, H-C(5)), 7.15 (d, 1H, H-C(7)), 7.49 (t, 1H, H-C(6)), 7.68 (d, 1H, H-C(4)) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 18.0$ (SCH₃), 18.7 (SCH₃), 112.6 (C(5)), 123.1 (C(4)) oder C(7)), 123.4 (C(3a)), 124.4 (C(4) oder C(7)), 135.7 (C(6)), 138.0 (C(8)), 145.2 (C(2)), 163.2 (C(7a)), 178.5 (C(3), C=O) ppm; MS (%): $m/z = 238$ (M⁺, 100), 223 ([M-CH₃]⁺, 8), 191 ([M-SCH₃]⁺, 26), 177 ([M-CH₂SCH₃]⁺, 76), 104 ([C₆H₄CO]⁺, 18), 76 ([C₆H₄]⁺, 53).

2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3(2H)-benzofuranon (**4b**, R,R = -CH₂CH₂-)

Alkylierung mit 1.87 g (0.01 mol) 1,2-Dibromethan; Aush.: 0.6 g (25.4%); Schmp.: 166–167°C (Ethanol); C₁₁H₈O₂S₂ (236.3); ber.: C 55.91, H 3.41, S 27.14; gef.: C 55.49, H 3.35, S 27.08; IR: $\tilde{\nu} = 1650$ (C=O), 1600, 1580, 1500, 1440, 1370, 1270, 1180, 1160, 1130, 1080, 1010, 940, 840, 740 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 252 (3.80), 315 (4.18), 384 (4.24), 400 (4.24) nm; $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.39 - 3.60$ (m, 4H, SCH₂CH₂S), 7.07–7.83 (m, 4H, aromat) ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 37.2$ (SCH₂), 39.3 (SCH₂), 112.5, 122.5, 123.0, 123.9, 134.9, 139.5, 140.3, 163.2 (C=C, C=C_{aromat}), 178.3 (C=O) ppm; MS (%): $m/z = 236$ (M⁺, 100), 208 ([M-C₂H₄]⁺, 37), 176 ([M-SC₂H₄]⁺, 11), 120 ([C₆H₄OCO]⁺, 48), 104 ([C₆H₄CO]⁺, 31), 76 ([C₆H₄]⁺, 27).

2-(Bis(ethoxycarbonylmethylthio)methylen)-3(2H)-benzofuranon (**4c**, $R=CH_2COOC_2H_5$)

Alkylierung mit 3.34 g (0.02 mol) Bromessigsäureethylester; Ausb.: 1.8 g (54.5%); Schmp.: 76–77°C (Ethanol/Petrolether 3:1); $C_{17}H_{18}O_6S_2$ (382.4); ber.: C 53.39, H 4.74, S 16.77; gef.: C 53.49, H 4.76, S 17.00; IR: $\tilde{\nu} = 1710$ (C=O_{Ester}), 1660 (C=O_{Keton}), 1600, 1580, 1510, 1440, 1370, 1280, 1160, 1140, 1120, 1000, 870, 840, 740 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 242 (3.94), 323 (4.19), 382 (4.23) nm; ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.23$ (t, ³J = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃), 3.88 (s, 2H, SCH₂), 3.97 (s, 2H, SCH₂), 4.15 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 4.18 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 7.08–7.81 (m, 4H, arom.) ppm; ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 14.0$ (2 CH₃), 35.8 (SCH₂), 37.1 (SCH₂), 61.7 (OCH₂), 61.8 (OCH₂), 112.4, 122.8, 123.3, 124.5, 129.9, 136.2, 146.7, 163.4 (C=C, C=C_{aromat}), 168.4 (C=O_{Ester}), 168.5 (C=O_{Ester}), 178.7 (C=O_{Keton}) ppm; MS (%): $m/z = 382$ (M⁺, 37), 336 ([M-C₂H₅OH]⁺, 39), 308 ([M-C₂H₅OH-C₂H₄]⁺, 88), 263 ([M-SCH₂COOC₂H₅]⁺, 21), 177 (100), 104 ([C₆H₄CO]⁺, 31), 76 ([C₆H₄]⁺, 24).

2-((Methylthio-phenylamino)methylen)-3(2H)-benzofuranon (**5**)

Man löst 1.34 g (0.01 mol) 3(2H)-Benzofuranon (**3**) in 80 ml absolutem Tetrahydrofuran. Bei –78°C erfolgt unter starkem Rühren die Zugabe von 1.35 g (0.01 mol) Phenylisothiocyanat. Anschließend werden 1.12 g (0.01 mol) Kalium-*tert*-butylat in kleinen Portionen zugegeben. Nach zweistündigem Rühren versetzt man die Reaktionslösung mit 1.42 g (0.01 mol) Methyljodid, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt mindestens fünf Stunden nach. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 250 ml Wasser/Eis gegossen. Das sich abscheidende Rohprodukt wird in Diethylether aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Chloroform) und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 0.55 g (19.4%); Schmp.: 115–116°C; $C_{16}H_{13}NO_2S$ (283.3); ber.: C 67.83, H 4.62, N 4.94, S 11.32; gef.: C 67.62, H 4.51, N 4.79, S 10.62; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3155$ (NH), 1650 (C=O), 1610, 1590, 1555, 1530, 1480, 1420, 1290, 1220, 1190, 1150, 1100, 900, 870, 760, 740, 700, 630, 600 cm^{-1} ; UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 255 (3.94), 312 (4.05), 415 (4.24) nm; ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.50$ (s, 3H, SCH₃), 7.08–7.89 (m, 9H, arom.) ppm; NH-Signal fehlt; ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.5$ (SCH₃), 112.6, 122.3, 123.4, 123.7, 124.0, 125.7, 129.2, 133.7, 135.4, 139.2, 148.5, 160.8 (C=C, C=C_{aromat}), 175.9 (C=O) ppm; MS (%): $m/z = 283$ (M⁺, 39), 236 ([M-SCH₃]⁺, 100), 133 ([M-C₆H₅NCSC₃]⁺, 8), 104 ([C₆H₄CO]⁺, 16), 77 ([C₆H₅]⁺, 74), 76 ([C₆H₄]⁺, 21).

2-(Imidazolidin-2-yliden)-3(2H)-benzofuranon (**6**)

Man löst 0.36 g (1.5 mmol) 2-(Bis(methylthio)methylen)-2H-benzo[*b*]furan-3-on (**4a**) in 4 ml Ethanol und versetzt mit 0.72 g (12 mmol) 1,2-Diaminoethan. Die Reaktionsmischung wird drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wird der Niederschlag abgesaugt und aus 4 ml *n*-Butanol umkristallisiert.

Ausb.: 0.15 g (49.5%); Schmp.: 266–8°C (Zers.); $C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202.2); ber.: C 65.34, H 4.98, N 13.85; gef.: C 65.65, H 5.02, N 13.88; IR: $\tilde{\nu} = 3270$ (NH), 1635 (C=O), 1580, 1550, 1520, 1455, 1375, 1310, 1290, 1250, 1215, 1175, 1140, 1100, 1030, 1000, 979, 910, 865, 740, 700, 665 cm^{-1} ; ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 3.59 - 3.65$ (dd, ³J = 4.2 Hz, 4H, 2 NCH₂), 7.02–7.62 (m, 5H, arom.), 8.29 (br s, 2H, 2 NH) ppm; ¹³C-NMR (20 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 43.3$ (NCH₂), 43.7 (NCH₂), 111.9, 119.7, 121.0, 121.7, 126.4, 129.6, 152.6, 157.6 (C=C, C=C_{aromat}), 169.4 (C=O) ppm; MS (%): $m/z = 202$ (M⁺, 100), 173 ([M-C₂H₅]⁺, 17), 146 ([M-NCH₂CH₂N]⁺, 21), 104 ([C₆H₄-CO]⁺, 9), 76 ([C₆H₄]⁺, 9).

2-((2-Dimethylthio-1-oxo)ethyl)benzoesäure-N,N-dimethylamid (7a)

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.43 g (3.25 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml absolutem 1,2-Dichlorethan gibt man unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 0.6 g (2.5 mmol) 3-(Bis(methylthio)methylen)-3*H*-isobenzofuran-1-on (**2a**). Nach fünf Minuten versetzt man mit 0.76 g (6.5 mmol) Dimethylaminotrimethylsilan. Man läßt langsam erwärmen und rührt 5 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend wird unter Eiskühlung 50 ml eiskaltes Wasser zugetropft und mit 30 ml konzentrierter Salzsäure das Rohprodukt ausgefällt. Man saugt ab und kristallisiert aus wenig Ethanol um.

Ausb.: 0.6 g (84.5%); Schmp.: 157–159°C; C₁₃H₁₇NO₂S₂ (283.4); ber.: C 55.09, H 6.05, N 4.94, S 22.63; gef.: C 54.63, H 5.96, N 4.89, S 22.64; IR (CHCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1670 (C=O_{Keton}), 1620 (C=O_{Amid}), 1590, 1560, 1500, 1430, 1390, 1255, 1170, 1110, 1070, 1035, 990, 790, 750, 690, 640 cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.14 (s, 6H, 2 SCH₃), 2.80 (s, 3H, NCH₃), 3.12 (s, 3H, NCH₃), 5.23 (s, 1H, CH), 7.31–7.86 (m, 4H, arom) ppm; ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 12.4 (2 SCH₃), 34.9 (NCH₃), 38.7 (NCH₃), 58.1 (CH), 127.5, 128.6, 128.7, 132.6, 133.7, 137.5 (C=C_{aromat}), 169.6 (C=O_{Amid}), 192.1 (C=O_{Keton}) ppm; MS (%): *m/z* = 238 ([M-NH(CH₃)₂]⁺, 23), 176 ([M-CH(SCH₃)₂]⁺, 100), 133 ([C₆H₄COCOH]⁺, 58), 104 ([C₆H₄CO]⁺, 8), 76 ([C₆H₄]⁺, 13).

2-((2-Dimethylthio-1-oxo)ethyl)benzoesäure-(2-methylpiperidid) (7b)

Zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 0.43 g (3.25 mmol) Aluminiumchlorid in 20 ml absolutem 1,2-Dichlorethan gibt man unter Stickstoffatmosphäre und Rühren 0.64 g (6.5 mmol) 2-Methylpiperidin hinzu. Nach Beendigung der Rauch- und Wärmeentwicklung werden 0.6 g (2.5 mmol) 3-(Bis(methylthio)methylen)-3*H*-isobenzofuran-1-on (**2a**), gelöst in 5 ml 1,2-Dichlorethan, zugetropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt fünf Stunden auf 50°C. Anschließend versetzt man unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser/Eis und filtriert eventuell durch wenig Kieselgur. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase zweimal mit je 40 ml 1,2-Dichlorethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser, Natriumchloridlösung und erneut mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 0.3 g (37.7%); Schmp.: 130–132°C; C₁₇H₂₃NO₂S₂ (337.5); ber.: C 60.50, H 6.87, N 4.15, S 19.00; gef.: C 59.50, H 6.72, N 3.82, S 18.64; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1670 (C=O_{Keton}), 1620 (C=O_{Amid}), 1565, 1490, 1430, 1445, 1425, 1350, 1270, 1230, 1200, 1140, 1060, 1020, 1000, 850, 800, 770, 750, 730, 650 cm⁻¹; ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.14 (d, ³J = 6.8 Hz, 3H, CH₃), 1.28–1.80 (m, 6H, 3 CH₂), 2.12 (s, 6H, 2 SCH₃), 3.65 (t, ³J = 6.6 Hz, 2H, NCH₂), 4.95 (br s, 1H, NCH), 5.19 (s, 1H, CH), 7.27–7.82 (m, 4H, arom) ppm; ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 12.2 (CH₃), 12.6 (CH₃), 15.1, 16.2 (CH₂), 18.9 (SCH₃), 25.4, 25.6, (CH₂), 29.7, 30.2 (CH₂), 36.6, 42.6 (NCH₂), 44.0, 50.3 (NCH), 56.1 (CH), 127.0, 128.2, 128.7, 132.1, 133.7, 138.6 (C=C_{aromat}), 168.8, 169.2 (C=O_{Amid}), 191.8 (C=O_{Keton}) ppm; MS (%): *m/z* = 337 (M⁺, 1), 322 [(M-CH₃)⁺, 1), 230 [(M-CH(SCH₃)₂)⁺, 46), 160 (100), 133 ([C₆H₄COCOH]⁺, 8), 98 ([C₆H₁₂N]⁺, 6), 76 ([C₆H₄]⁺, 6).

Literatur

- [1] Dieter RK (1986) *Tetrahedron* **42**: 3029
- [2] Dunn AD, Rudolf W-D (1989) *Carbon Disulfide in Organic Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester
- [3] Junjappa H, Ila H, Asokan CV (1990) *Tetrahedron* **46**: 5423
- [4] Junjappa H, Ila H (1994) *Phosphorous, Sulfur, and Silicon* **95–96**: 35
- [5] Langhals H, Wagner B, Polborn K (1996) *Tetrahedron* **52**: 1961
- [6] Varma RS, Varma M (1992) *Tetrahedron Lett* **33**: 5937

- [7] Ogawa Y, Hosaka K, Chin M, Mitsuhashi H (1991) *Heterocycles* **32**: 1737
- [8] Bloomer JL, Lankin ME (1992) *Tetrahedron Lett* **33**: 2769
- [9] Napolitano E, Spinelli G, Fiaschi R, Marsili A (1985) *Synthesis*: 38
- [10] Knight DW, Pattenden G (1975) *J Chem Soc Perkin Trans I*, 635
- [11] Howe RK (1973) *J Org Chem* **38**: 4164
- [12] Watanabe M, Ijichi S, Morimoto H, Nogami K, Furukawa S (1993) *Heterocycles* **36**: 553
- [13] Sammes PG, Dodsworth DJ (1979) *J Chem Soc Chem Commun*: 33
- [14] Kraus GA, Cho H, Crowley S, Roth B, Sugimoto H, Prugh S (1983) *J Org Chem* **48**: 3439
- [15] Dodsworth JD, Calagno M-P, Ehrmann EU, Devadas B, Sammes PG (1981) *J Chem Soc Perkin Trans I*, 2120
- [16] Becker HD (1964) *J Org Chem* **29**: 3070
- [17] Trueb W, Eugster CH (1972) *Helv Chim Acta* **55**: 969
- [18] Bräm A, Eugster CH (1972) *Helv Chim Acta* **55**: 974
- [19] Beno A, Hrnčiar P, Lácová M (1972) *Collect Czech Chem Commun* **37**: 3295
- [20] Zimmer H, Barry RD (1962) *J Org Chem* **27**: 1602
- [21] Hrnčiar P (1962) *Chem Zvesti* **14**: 96
- [22] Dölling W, Gildenast Th, Biedermann M, Hartung H (1996) *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* (im Druck)
- [23] Wang CH, Isensee R, Griffith AM, Christensen BE (1947) *J Am Chem Soc* **69**: 1909
- [24] Tirouflet J (1951) *Bull Soc Sci Bretagne Spec* **26**: 7; (1953) *Chem Abstr* **47**: 8692g
- [25] Buehler CA, Powers TA, Michels JG (1944) *J Am Chem Soc* **66**: 417
- [26] Rosenmund KW, Zetzsche F (1923) *Ber Dtsch Chem Ges* **56**: 1481
- [27] Stoermer R, Atenstädt P (1902) *Ber Dtsch Chem Ges* **35**: 3560

Received October 3, 1996. Accepted (revised) December 10, 1996