

Ein Beitrag zur Chemie des 2,3-Dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxids Synthesen mit Nitrilen, 86. Mitt. [1]

Claudia Tauber, Manfred Klade, Heinz Sterk und Hans Junek*

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Organische Chemie,
Karl-Franzens-Universität Graz, A-8010 Graz, Österreich

Syntheses with Nitriles, LXXXVI:

On the Chemistry of 2,3-Dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophene-1,1-dioxide

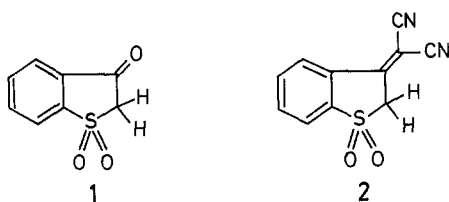
Summary. 2,3-Dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophene-1,1-dioxide (**1**) reacts as CH-acidic component with amidines of orthoesters and anilines resp. to give the anilinomethylene derivatives **3**, **4**, and **5**. With triethyl orthoformate the hydroxymethylene-compound **7** is obtained. Anilino- and phenylhydrazino derivatives **8** and **9** prove the carbonyl activity of **1**, azo-coupling leads to **10**, whereas treatment of **1** with sulfur and malononitrile yields the benzo[b]thieno[2,3-d]thiophenes **11**. Introduction of substituents with active NH-functions in position 2 of the dicyanomethylene-product **2**, such as azo-coupling, reaction with phenyl isocyanate and formation of enamines, leads to ring closure reactions between a nitrile and the NH-group. Thereby the phenyl-benzo[4, 5]thieno[2,3-c]pyridazines **12**, the phenyl-1*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridines **13** and the phenylamino-benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridines **14** are obtained. ¹³C and ¹⁵N-NMR spectroscopy was used as proof of the ring closure reactions.

Keywords. 3-Dicyanomethylene-2,3-dihydro-benzo[b]thiophene-1,1-dioxide; Benzo[b]thieno[2,3-d]-thiophene-8,8-dioxide; Benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridazine-9,9-dioxide; 1,2-Dihydro-1-oxo-1*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridine-9,9-dioxide; Benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridine-9,9-dioxide.

Einleitung

2,3-Dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (**1**) ist bereits seit 1925 in der Literatur bekannt [2]. 1964 wurde die Darstellung über *o*-Carboxyphenyl-mercaptoessigsäure näher beschrieben [3], eine weitere Synthese geht vom Benzoylessigester aus [4]. Ab 1980 gewann **1** zunehmend an Interesse, als in mehreren Patenten die Umsetzung mit Malononitril zur entsprechenden Dicyanmethylenkomponente **2** beschrieben wurde; sie liefern mit aromatischen Aldehyden bzw. Nitrosoverbindungen blaue Farbstoffe, die Polyester, Polyamid oder Celluloseacetat anfärben [5]. Auch die Kondensation von **2** mit heteroaromatischen Aldehyden wurde vor kurzem bekannt [6].

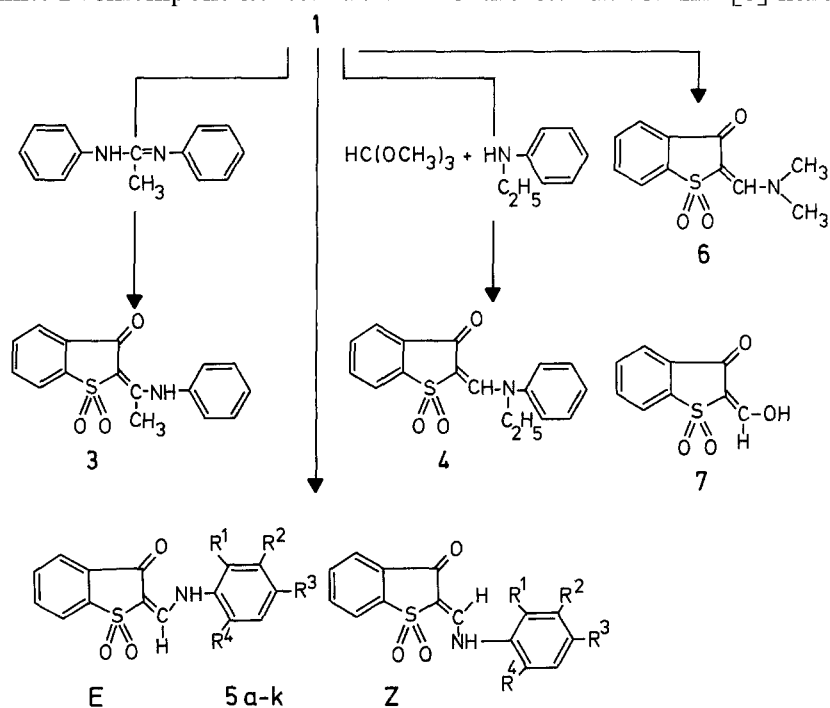
In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Reaktivität von **1** und **2** näher untersucht, insbesondere die Möglichkeit zur Synthese heterocyclischer Ringsy-



steme aufgezeigt, wobei ein direkter Vergleich von **1** und **2** mit dem carbonyl-analogen Indan-1,3-dion und 1-Dicyanomethylen-3-indanon möglich ist [7].

Ergebnisse und Diskussion

Der Einfluß der Dicyanmethylengruppe auf die Acidität einer Methylengruppe gegenüber einer CO-Funktion ist bekannt [7], die Unterschiede zwischen **1** und **2** sind jedoch beachtlich: So wurde für **1** ein pK_s -Wert von 7.50 ± 0.1 , für **2** dagegen 5.16 ± 0.07 gemessen (siehe exp. Teil). Die Acidität von **1** genügt, um die entsprechenden Anilinomethylenverbindungen **3**, **4** bzw. **5** darzustellen. Da hierzu die sogenannte Dreikomponentenreaktion mit Orthoester und Anilin [8] keine befrie-



- | | 5 a-k | Z |
|------------|--|----------|
| 5 a | $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ | |
| b | $R^2 = R^3 = CH_3, R^1 = R^4 = H$ | |
| c | $R^2 = iso-Prop., R^1 = R^3 = R^4 = H$ | |
| d | $R^1 = CF_3, R^2 = R^3 = R^4 = H$ | |
| e | $R^2 = CF_3, R^1 = R^3 = R^4 = H$ | |
| f | $R^1 = F, R^2 = R^3 = R^4 = H$ | |
| g | $R^3 = F, R^1 = R^2 = R^4 = H$ | |
| h | $R^1 = Cl, R^2 = R^3 = R^4 = H$ | |
| i | $R^1 = Cl, R^4 = CF_3, R^2 = R^3 = H$ | |
| j | $R^3 = Br, R^1 = R^2 = R^4 = H$ | |
| k | $R^3 = I, R^1 = R^2 = R^4 = H$ | |

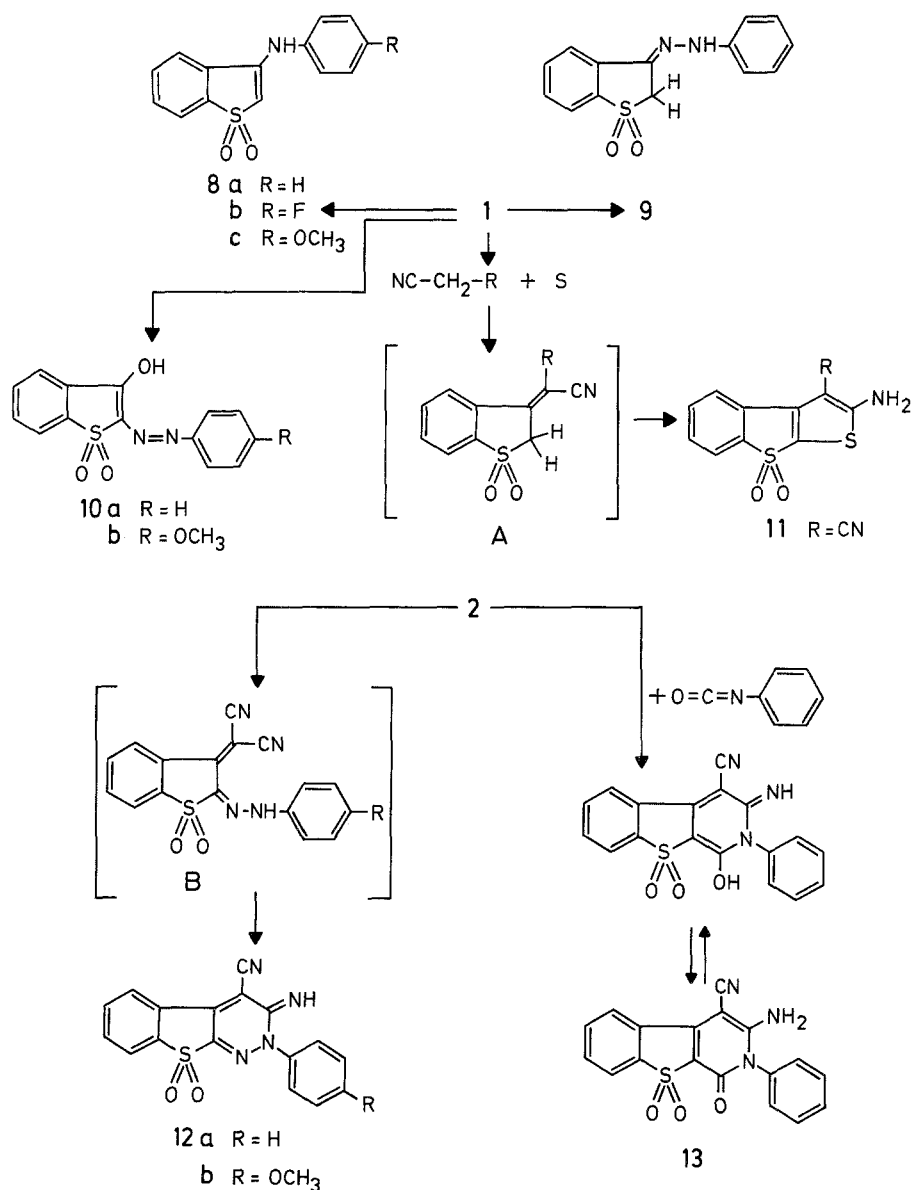
11.3 ppm, während das NH-Signal der Z-Form bei 8.82 ppm auftritt ($E:Z = 60:40$).

Mit Dimethylformamid-dimethylacetal wird **6** erhalten. Die Darstellung des Aldehyds **7** durch Hydrolyse von **6** gelang nicht, sodaß dazu die Reaktion von **1** mit Triethylorthoformiat in Gegenwart von Essigsäureanhydrid heranzuziehen ist. Mit Anilinen, bzw. Phenylhydrazin sind die Anilino-, bzw. Phenylhydrazinoderivate **8** und **9** zugänglich. Es ist festzuhalten, daß **8** nicht als Azomethin von **1** vorliegt, das Kondensationsprodukt mit Phenylhydrazin jedoch laut ^1H -NMR Spektrum als Phenylhydrazon von **1** auftritt. Azokupplung von **1** führt zu den gelborange gefärbten Azoverbindungen **10** (λ_{max} 450 nm). Neben der Azoform ist hier auch die isomere Hydrasonform zu berücksichtigen.

Durch eine Gewalt-Reaktion – die gleichzeitige Einwirkung von Schwefel und Malononitril auf die CH-acide Komponente **1** – wird über das nicht faßbare Zwischenprodukt **A** ein Ringschluß zu dem 2-Amino-benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophen **11** erreicht. Wie schon aus der Bildung von **11** ersichtlich, sind Reaktionen an der Methylengruppe von **2**, welche durch Einführung eines Substituenten mit reaktiven H-Atomen ausgezeichnet sind, vielfach durch einen sekundären Ringschluß zu 3-gliedrigen Heterocyclen charakterisiert. Es ist jedoch, wie am Beispiel der Kupplungsreaktion von **2** mit Diazoniumsalzen gezeigt werden kann, erst durch einen spektroskopischen Nachweis möglich, zu entscheiden, ob die Hydrasonform **B**, oder die Benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]pyridazine **12 a–b** vorliegen. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind im ^{13}C -NMR Spektrum von **12 a** die Signale der C-Atome **1**, **14** und **16** charakteristisch für den Effekt eines Ringschlusses der NH-Funktion mit einem Nitril der Dicyanmethylengruppe; eindeutig ist lediglich eine Cyangruppe nachweisbar. Zusätzlich liegen die Signale der vergleichbaren C-Atome in demselben Bereich, wie sie auch bei den carbonyl-analogen 4-Cyano-3-imino-9-oxo-2,3-dihydro-9*H*-indanopyridazinen gefunden wurden [7]. Diese Ergebnisse werden durch die ^{15}N -NMR Daten ergänzt (Tabelle 2).

Das Signal bei -36 ppm in **12 a** wird dem N-3 des Pyridazinringes zugeordnet, durch die als Lösungsmittel angewandte Trifluoressigsäure kommt es zu einer Protonisierung der Iminogruppe (N-4), das Signal zeigt Tripletstruktur mit einer ^1J NH-Kopplung von 93.5 Hz. Die Größe der Kopplungskonstante weist darauf hin, daß die Positivierung hierbei ausschließlich am N-2 erfolgt und die ursprünglich vorhandene Iminogruppe als NH_2 -Funktion erscheint (Triplet). Im Gegensatz dazu wurde bei den oben erwähnten, zu **12 a** carbonylanalogen Indanopyridazinen [7] eine Protonisierung unter Ausbildung eines mesomeren Kations, das sowohl die ursprüngliche Iminogruppe, als auch den Pyridazinringstickstoff N-2 umfaßt, beobachtet. Die Folge dieser Ladungsverteilung ist eine austauschbedingte Verringerung der ^1J NH-Kopplungskonstante auf 9 Hz.

Auch die Reaktion von **2** mit Phenylisocyanat ist durch einen zusätzlichen Cyclisierungsschritt ausgezeichnet. Wie bekannt [10], erfolgt der Primärangriff an der reaktiven Methylengruppe, und die Ringschlußreaktion führt zum 3-Amino-4-cyan-1,2-dihydro-1-oxo-2-phenyl-1*H*-benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]pyridin-9,9-dioxid (**13**). Im ^{13}C -NMR Spektrum ist vor allem wieder die Lage der C-Atome **1** und **14** mit einer Verschiebung von etwa 45 ppm charakteristisch für die ringgeschlossene Form (Tabelle 1), während im ^{15}N -NMR Spektrum durch die Protonisierung mit Trifluoressigsäure die relative Lage der Signale zwar verschoben ist [11], die NH-Kopplung jedoch wiederum eindeutig die Struktur bestätigt. Die Kopplungskonstante liegt mit 93 Hz im selben Bereich wie bei **12 a**, auch hier findet sich eine

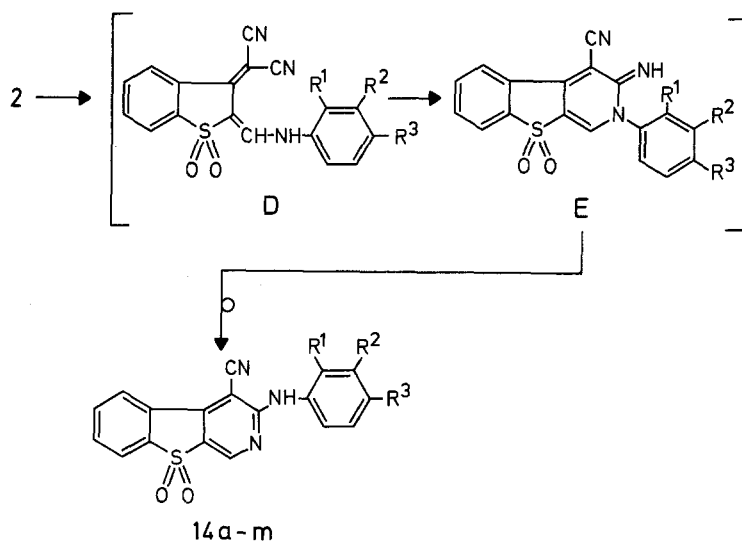


Triplettaufspaltung am N-4 Atom. Zusätzlich kann das Vorliegen eines Keto-Enol Gemisches nachgewiesen werden.

Wie schon an **1** gezeigt wurde, ist die Reaktion mit Diphenylformamidinen bevorzugt geeignet, um die Anilinomethylenverbindungen **5** zu erhalten. Aufgrund der größeren Acidität liefert **2** in dieser Reaktion ebenfalls sehr rasch eine Umsetzung; die erhaltenen Produkte **14a–m** sind jedoch spektroskopisch einwandfrei als 3-Phenylamino-4-cyan-benzo[4,5]thieno[2,3-c]pyridin-9,9-dioxide zu identifizieren. Hierzu ist primär die Bildung der erwähnten Anilinomethylenverbindungen **D** anzunehmen, Ringschluß der N-Phenyl-benzothienopyridine **E** und anschließende Dimrothumlagerung ergibt schließlich **14**. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, bringt wieder die Analyse des ¹³C-NMR Spektrums den Nachweis, daß einerseits in **14a** nur mehr eine Nitrilgruppe vorhanden ist (C-14), andererseits C-Atom 1 in **14a** bei 157.1 ppm im Pyridinring eingebaut ist.

Im ^{15}N -NMR Spektrum von **14a** tritt ebenfalls nur ein Signal für einen Nitrilstickstoff bei 93.9 ppm auf, das Signal bei 287.0 ppm zeigt Dublettcharakter und wird dem Anilinstickstoff mit einer $^1J\text{-NH}$ Kopplungskonstante von 96 Hz zugeordnet. Eine solche NH-Kopplung kann jedoch nur bei erfolgter Dimroth-Umlagerung auftreten.

Eine hierzu völlig analoge Reaktion ist bei der Darstellung der entsprechenden Anilinomethylenverbindungen des 1-Dicyanomethylen-3-indanon beobachtet worden [7]. Die hierbei erhaltenen 3-Phenylamino-4-cyano-9-oxo-9H[2,1-c]pyridine sind somit carbonylanalog zu **14**.



14a	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$
b	$\text{R}^1 = \text{F}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$
c	$\text{R}^2 = \text{F}, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$
d	$\text{R}^3 = \text{F}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
e	$\text{R}^2 = \text{CF}_3, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$
f	$\text{R}^3 = \text{CF}_3, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
g	$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Cl}, \text{R}^1 = \text{H}$
h	$\text{R}^2 = \text{Cl}, \text{R}^3 = \text{CF}_3, \text{R}^1 = \text{H}$
i	$\text{R}^3 = \text{I}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
j	$\text{R}^1 = \text{F}, \text{R}^3 = \text{I}, \text{R}^2 = \text{H}$
k	$\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$
l	$\text{R}^3 = \text{OCH}_3, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$
m	$\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{H}$

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. UV-Spektren: Perkin Elmer Hitachi 200. IR: Perkin Elmer 421. ^1H -NMR-Spektren: Varian 360 A. ^{13}C - und ^{15}N -Spektren: Varian XL 200. Die Bestimmung der pK_s -Werte von **1** und **2** erfolgte UV-spektroskopisch in Aceton mit Phosphatpuffer und graphischer Auswertung.

2,3-Dihydro-2-(methyl-phenylamin-methylen)-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (**3**)

Eine Mischung von 1.3 g (6 mmol) Diphenylacetamidin und 0.9 g (5 mmol) **1** wird in 7 ml Chloroform 3 h zum Sieden erhitzt. Man kühlt ab, läßt das Lösungsmittel abdampfen, nimmt den Niederschlag

in Ethanol auf und saugt ab. Gelbe Nadeln aus Dimethylformamid/H₂O. Ausb.: 1.0 g (69% d. Th.), Schm.: 214 °C. C₁₆H₁₃NO₃S (299.2). Ber.: C 64.23, H 4.34, N 4.68, S 10.72. Gef.: C 64.28, H 4.41, N 4.58, S 10.65. IR (KBr): 1 640, 1 550, 1 470, 1 330 cm⁻¹.

2,3-Dihydro-2-(N-ethyl-phenylamin-methylen)-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (4)

0.8 g (7.5 mmol) Trimethylorthoformiat und 0.6 g (5 mmol) N-Ethylanilin werden zusammen mit 5 ml Eisessig auf 50 °C erwärmt, 0.9 g (5 mmol) **1** langsam zugefügt und 4 h bei 70 °C gerührt. Nach dem Erkalten wird das Produkt abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Orange Kristalle, Ausb.: 1.0 g (64% d. Th.), Schmp. 142 °C. C₁₇H₁₅NO₃S (313.2). Ber.: C 65.18, H 4.79, N 4.47, S 10.24. Gef.: C 64.90, H 4.95, N 4.21, S 10.02.

2-Anilinomethylen-2,3-dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (5a und 5b–k)

1.0 g (6 mmol) Diphenylformamidin wird mit 0.9 g (5 mmol) **1** in 7 ml Chloroform 2 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt, abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Das Produkt fällt analysenrein an. Gelbe Kristalle aus Ethanol, Ausb.: 1.2 g (81% d. Th.), Schmp.: 219 °C. C₁₅H₁₁NO₃S (285.2). Ber.: C 63.17, H 3.86, N 4.91. Gef.: C 63.12, H 3.85, N 4.93. IR (KBr): 3 230, 1 660, 1 620, 1 320 cm⁻¹. ¹H-NMR (DMSO-d₆): 7.2–7.6 (m, 5H), 7.8–8.1 (m, 4H Aromat + 1H, CH), 8.8 (s, NH), 11.6 (s, NH) ppm.

Die Darstellung der Substitutionsprodukte **5b–k** erfolgt analog, Nomenklatur und experimentelle Daten siehe Tabelle 3.

Tabelle 3. Nomenklatur und experimentelle Daten von **5b–k**

2-(... Anilinomethylen)-2,3-dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Summen- formel Mol.-Masse	Elementaranalyse			
				Ber.: C	H	N	S
				Gef.: C	H	N	S
5b 3,4-Dimethyl-	80	248	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ S 313.2	65.19 64.95	4.79 4.82	4.47 4.40	10.24 10.13
c 3-Isopropyl-	78	195	C ₁₈ H ₁₇ NO ₃ S 327.3	66.06 66.11	5.20 5.25	4.28 4.27	9.78 9.60
d 2-Trifluormethyl-	76	220	C ₁₆ H ₁₀ NSF ₃ O ₃ 353.2	54.39 54.46	2.83 3.04	3.97 3.73	
e 3-Trifluormethyl-	72	290	C ₁₆ H ₁₀ NSFO ₃ 353.2	54.39 54.17	2.83 2.82	3.97 3.93	9.07 9.20
f 2-Fluor-	68	271	C ₁₅ H ₁₀ NSFO ₃ 303.2	59.41 59.09	3.30 3.28	4.62 4.63	
g 4-Fluor-	92	275	C ₁₅ H ₁₀ NSFO ₃ 303.2	59.41 59.18	3.30 3.27	4.62 4.63	
h 2-Chlor-	85	255	C ₁₅ H ₁₀ NSClO ₃ 319.4	56.36 56.19	3.13 3.32	4.38 4.33	10.02 11.14
i 2-Chlor-6-trifluormethyl-	73	245	C ₁₆ H ₉ NSClF ₃ O ₃ 387.4	49.56 49.32	2.32 2.39	3.61 3.45	
j 4-Brom-	87	270	C ₁₅ H ₁₀ NSBrO ₃ 364.1	49.45 49.44	2.75 2.92	3.85 3.95	8.78 9.08
k 4-Jod-	79	265	C ₁₅ H ₁₀ NSJO ₃ 411.1	43.80 43.83	2.43 2.38	3.41 3.47	

2-(N,N-Dimethylamin-methylen)-2,3-dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (6)

0.9 g (5 mmol) **1** und 1.2 g (10 mmol) N,N-Dimethylformamid dimethylacetal werden in 15 ml Methanol 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Das Produkt fällt analysenrein an, hellgelbe Kristalle, Ausb.: 0.9 g (76% d. Th.), Schmp.: 204 °C. $C_{11}H_{11}NO_3S$ (237.2). Ber.: C 55.71, H 4.64, N 5.91, S 13.52. Gef.: C 55.82, H 4.63, N 5.85, S 13.30. IR (KBr): 2940, 1670, 1620, 1330 cm^{-1} . 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 3.4 (s, N-CH₃), 3.5 (s, N-CH₃), 7.8–7.9 (m, 5H) ppm.

2-Hydroxymethylen-2,3-dihydro-3-oxo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (7)

Eine Mischung von 3.0 g (16.5 mmol) **1**, 3.7 g (25 mmol) Triethylorthoformiat und 15 ml Essigsäureanhydrid wird 6 h unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und mit Ethanol gewaschen, in 10 ml 0.5 N KOH suspendiert, abgesaugt und wieder mit Ethanol gewaschen. Das Kaliumsalz wird in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit conc. Salzsäure angesäuert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Rote Kristalle, Ausb.: 0.5 g (17% d. Th.), Schmp.: 240 °C. $C_9H_6O_4S$ (210.1). Ber.: C 51.44, H 2.86. Gef.: C 51.53, H 3.07. IR (KBr): 2500–3500, 1560, 1320 cm^{-1} . 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 7.3–7.7 (m, Aromat, H, OH) ppm.

3-Anilino-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (8a)

1.8 g (10 mmol) **1** werden zusammen mit 1.9 g (20 mmol) Anilin in 10 ml Eisessig 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Farblose Kristalle aus Dimethylformamid/Wasser. Ausb.: 2.3 g (91% d. Th.), Schmp.: 230 °C. $C_{14}H_{11}NO_2S$ (257.2). Ber.: C 65.38, H 4.28, N 5.45, S 12.47. Gef.: C 65.56, H 4.35, N 5.48, S 12.28. IR (KBr): 3320, 1595, 1320 cm^{-1} . 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 6.1 (s, 1H, CH), 7.2–7.8 (m, Aromat), 9.15 (s, 1H, NH) ppm.

3-(4-Fluorphenylamin)-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (8b)

0.9 g (5 mmol) **1** werden zusammen mit 1.1 g (10 mmol) *p*-Fluoranilin in 5 ml Eisessig 30 min zum Sieden erhitzt. Farblose Nadeln aus Ethanol. Ausb.: 1.0 g (73% d. Th.), Schmp.: 250 °C. $C_{14}H_{10}FNO_2S$ (275.2). Ber.: C 61.10, H 3.63, N 5.09, S 11.65. Gef.: C 61.23, H 3.74, N 5.08, S 11.48. IR (KBr): 3340, 1610, 1310 cm^{-1} .

3-(4-Methoxyphenylamin)-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (8c)

1.8 g (10 mmol) **1** werden zusammen mit 2.5 g (20 mmol) *p*-Anisidin in 10 ml Eisessig 3 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt, abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Zur Reinigung wird mit heißem Toluol behandelt. Schwach gelbe Kristalle, Ausb.: 1.3 g (45% d. Th.), Schmp.: 205 °C. $C_{15}H_{13}NO_3S$ (287.2). Ber.: C 62.71, H 4.52, N 4.87. Gef.: C 62.29, H 4.73, N 4.45.

2,3-Dihydro-3-(2-phenylhydrazono)-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (9)

0.9 g (5 mmol) **1** werden mit 1.1 g (10 mmol) Phenylhydrazin in 7 ml Eisessig gerührt. Der Niederschlag wird nach 1.5 h abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Schwach gelbe Kristalle. Ausb.: 1.3 g (96% d. Th.), Schmp.: 242 °C. $C_{14}H_{12}N_2O_2S$ (272.2). Ber.: C 61.77, H 4.41, N 10.29, S 11.78. Gef.: C 61.50, H 4.60, N 10.17, S 11.71. IR (KBr): 3300, 1600, 1310 cm^{-1} . 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 4.4 (s, 2H, CH₂), 7.2–8.1 (m, 9H, Aromat), 9.8 (s, 1H, NH) ppm.

3-Hydroxy-2-phenylazo-benzo[b]thiophen-1,1-dioxid (10a)

0.9 g (5 mmol) **1** werden unter Eiskühlung in 15 ml Pyridin gelöst, auf 5 °C abgekühlt und 50 ml einer Diazoniumsalzlösung aus 1.6 g Anilin, 7.0 g Natriumnitrit, 30 ml H₂O und 21 ml 2N-Salzsäure bei

5 °C versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Behandeln mit heißem Acetonitril, orange Kristalle, Ausb.: 0.9 g (63% d. Th.), Schmp.: 245 °C. $C_{14}H_{10}N_2O_3S$ (286.2). Ber.: C 58.75, H 3.49, N 9.79, S 11.20. Gef.: C 58.95, H 3.68, N 9.76, S 11.09. IR (KBr): 1 660, 1 590, 1 330 cm^{-1} . UV/VIS (Aceton): λ_{max} : 426 nm (ϵ = 20 158).

*3-Hydroxy-2-(4-methoxyphenylazo)-benzo[*b*]thiophen-1,1-dioxid (10b)*

0.9 g (5 mmol) **1** werden unter Eiskühlung in 15 ml Pyridin gelöst, auf 5 °C abgekühlt und 50 ml einer wie bei **10a** beschriebenen Diazoniumsalzlösung aus *p*-Anisidin so zugetropft, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird mit 80 ml Wasser versetzt, abgesaugt und mit H_2O gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Behandeln mit heißem Acetonitril, rote Kristalle, Ausb.: 1.4 g (87% d. Th.), Schmp.: 145 °C. $C_{15}H_{12}N_2O_4S$ (316.2). Ber.: C 56.98, H 3.80, N 8.86, S 10.14. Gef.: C 56.80, H 3.86, N 8.81, S 9.92. IR (KBr): 1 640, 1 590, 1 340 cm^{-1} . UV/VIS (Aceton): λ_{max} : 451 nm (ϵ = 19 731).

*2-Amino-3-cyan-benzo[*b*]thieno[2,3-*d*]thiophen-8,8-dioxid (11)*

Eine Mischung aus 0.6 g (10 mmol) Malononitril, 1.8 g (10 mmol) **1**, 0.3 g (10 mmol) Schwefel, 0.7 g (10 mmol) Diethylamin und 6 ml Ethanol werden 4.5 h bei 40 °C gerührt, abgesaugt und mit kaltem Ethanol gewaschen. Das Produkt fällt analysenrein an. Schwach gelbe Kristalle, Ausb.: 1.3 g (50% d. Th.), Schmp.: 280 °C. $C_{11}H_6N_2O_2S_2$ (262.2). Ber.: C 50.38, H 2.29, N 10.68, S 24.45. Gef.: C 50.53, H 2.50, N 10.76, S 23.96. IR (KBr): 3 440, 3 340, 2 220, 1 620, 1 290 cm^{-1} .

*4-Cyan-2,3-dihydro-3-imino-2-phenyl-benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]pyridazin-9,9-dioxid (12a)*

1.2 g (5 mmol) **2** werden unter Eiskühlung in 15 ml Pyridin gelöst, auf 5 °C abgekühlt und 50 ml einer aus 7.0 g Natriumnitrit, 30 ml Wasser, 1.6 g Anilin und 21 ml 2*N*-HCl dargestellten Diazoniumsalzlösung werden so zugetropft, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird mit Wasser verdünnt und gewaschen. Die Reinigung erfolgt durch Behandeln mit heißem Acetonitril, orange Kristalle, Ausb. 1.4 g (84% d. Th.), Schmp. Zers: 310 °C. $C_{17}H_{10}N_4O_2S$ (334.3). Ber.: C 61.08, H 2.99, N 16.76. Gef.: C 61.38, H 3.22, N 16.37. IR (KBr): 3 310, 2 220, 1 630, 1 320 cm^{-1} . UV/VIS (Aceton): λ_{max} : 436 nm (ϵ = 2 206).

*4-Cyan-2,3-dihydro-3-imino-2-(4-methoxyphenyl)-benzo[4,5-*c*]thieno[2,3-*c*]pyridazin-9,9-dioxid (12b)*

Darstellung aus **2** und einer Diazoniumsalzlösung aus *p*-Anisidin wie für **12a** angegeben. Orange Plättchen aus Acetonitril. Ausbeute 1.5 g (82% d. Th.), Schmp.: 246 °C. $C_{18}H_{12}N_4O_3S$ (364.3). Ber.: C 59.35, H 3.29, N 15.38, S 8.80. Gef.: C 59.26, H 3.39, N 15.31, S 8.50. IR (KBr): 3 320, 2 220, 1 630, 1 310 cm^{-1} . UV/VIS (Aceton): λ_{max} : 328 nm (ϵ = 4 644), 442 nm (ϵ = 2 459).

*3-Amino-4-cyan-1,2-dihydro-1-oxo-2-phenyl-[1*H*]benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]pyridin-9,9-dioxid (13)*

Eine Mischung von 2.3 g (10 mmol) **2**, 1.1 g (10 mmol) Triethylamin wird in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran zum Sieden erhitzt und 1.3 g (11 mmol) Phenylisocyanant in 1 ml trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Es wird 4.5 h zum Sieden erhitzt, die Lösung wird dann mit einer Eis/Wasser-Mischung, die 1.5 ml konz. Salzsäure enthält, versetzt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wird mit heißem Acetonitril behandelt. Gelbe Kristalle, Ausb.: 2.0 g (57% d. Th.), Schmp. 340 °C. $C_{18}H_{11}N_3O_3S$ (349.3). Ber.: C 61.90, H 3.15, N 12.03. Gef.: C 61.68, H 3.66, N 11.37. IR (KBr): 3 300, 2 220, 1 670 cm^{-1} .

Tabelle 4. Nomenklatur und experimentelle Daten von **14 a – m**

4-Cyan-3-(... phenylamino)- benzo-[4,5]thieno[2,3-c]- pyridin-9,9-dioxid	Ausb. % d. Th.	Schmp. °C	Summenformel Mol.-Masse	Elementaranalyse			
				Ber.: C	H	N	S
				Gef.: C	H	N	S
14 a –	90	286	C ₁₈ H ₁₁ N ₃ O ₂ S 333.3	64.87 64.47	3.30 3.30	12.61 12.53	9.62 9.72
b 2-Fluor-	63	231	C ₁₈ H ₁₀ FN ₃ O ₂ S 351.3	61.55 60.75	2.85 2.91	11.96 11.63	
c 3-Fluor-	80	251	C ₁₈ H ₁₀ FN ₃ O ₂ S 351.3	61.55 61.33	2.85 2.85	11.96 11.81	9.13 9.08
d 4-Fluor-	43	240	C ₁₈ H ₁₀ FN ₃ O ₂ S 351.3	56.87 56.40	2.49 2.56	10.47 10.31	
e 3-Trifluormethyl-	65	275	C ₁₉ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ S 401.3	56.87 56.79	2.49 2.54	10.47 10.31	7.99 8.50
f 4-Trifluormethyl-	80	300	C ₁₉ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ S 401.3	61.55 61.64	2.85 2.98	11.96 11.94	
g 3,4-Dichlor-	90	310	C ₁₈ H ₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ S 402.2	53.76 53.71	2.24 2.36	10.45 10.16	
h 3-Chlor-4-trifluormethyl-	73	290	C ₁₈ H ₉ ClF ₃ N ₃ O ₂ S 385.7	56.09 55.99	2.33 2.34	10.89 10.60	8.31 8.39
i 4-Jod-	87	320	C ₁₈ H ₁₀ JN ₃ O ₂ S 459.2	47.08 46.78	2.18 2.15	9.18 8.99	6.98 7.13
j 2-Fluor-4-Jod	21	246	C ₁₈ H ₉ FJN ₃ O ₂ S 477.2	45.31 45.04	1.89 1.83	8.81 8.67	
k 3-Methyl-	88	252	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ S 347.3	65.72 65.42	3.74 3.93	12.10 11.97	9.23 9.04
l 4-Methoxy-	56	275	C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₃ S 363.3	62.82 62.78	3.58 3.54	11.57 11.33	
m 3,4-Dimethyl-	78	286	C ₂₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ S 361.3	66.49 66.10	4.15 4.26	11.63 11.39	8.88 8.67

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von 14 a – m

6 mmol des entsprechenden Diphenylformamidins werden mit 1.15 g (5 mmol) **2** in 10 ml Chloroform zum Sieden erhitzt. Die Reaktionszeiten liegen zwischen 30 min bis 2 h. Die gelb gefärbten Produkte fallen entweder in der Siedehitze oder nach dem Erkalten aus der meist braun gefärbten Lösung aus. Sie werden abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und sind bereits analysenrein; siehe Tabellen 1, 2 und 4.

Literatur

- [1] 85. Mitt.: Dworczak R., Sterk H., Junek H. (1990) Monatsh. Chem. (im Druck)
- [2] Feist F. (1925) Chem. Ber. **58**: 2311
- [3] Regitz M. (1965) Chem. Ber. **98**: 36
- [4] Matsakanova M., Vanags G. Y. (1960) Doklady Akad. Nauk SSSR **132**: 615; Chem. Abstr. **54** (1960) 24636
- [5] Sandoz A. G., Basel, UK Patent: 2026 528; Chem. Abstr. **93** (1980) 48 539 und Franz. Pat. 2 438 045 (1980); Chem. Abstr. **94** (1981) 4953

- [6] Shenoy V. U., Patel V. P., Seshadri S. (1989) *Dyes Pigments* **11**: 37; Bello K. A., Griffiths J. (1986) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*: 1639
- [7] Junek H., Klade M., Sterk H (1989) *Monatsh. Chem.* **120**: 781
- [8] Wolfbeis O. S. (1981) *Chem. Ber.* **114**: 3471
- [9] Uray G., Wolfbeis O. S. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 627
- [10] Kadin S. B. (1969) *J. Org. Chem.* **34**: 3178
- [11] Martin G. J., Martin M. L., Gouesward J. P. (1981) *¹⁵N-NMR Spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg New York

Eingegangen 5. Dezember 1989. Angenommen 8. Januar 1990