



Tabelle. 3.3-Bis[alkylthio]-2-(2-chlorophenylsulfonyl)-acetonitrile **3a-c** und 2-Cyano-3-alkylthio-1,4-benzodithiin-1,1-dioxide **4a-f**

Pro- dukt	R	X	Aus- beute [%]	F [°C] (Solvens)	Summenformel <sup>a</sup> (Molmasse)	I.R. (KBr) $\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) $\delta$ [ppm]	M.S. <i>m/e</i> (re. Int. %)
<b>3a</b>	H	H	64	112–114° (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (319.8)	1120, 1130, 1155, 1325, 2210	2.42 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ); 2.76 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ); 7.62 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.22 (m, 1H <sub>arom</sub> )	319 (M <sup>+</sup> , 61)
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H	35	106–108° (CH <sub>3</sub> OH)	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (347.9)	1155, 1330, 2210	0.89 (t, 3H, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ); 1.35 (t, 3H, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ); 2.92 (q, 2H, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ); 3.22 (q, 2H, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ); 7.54 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.22 (m, 1H <sub>arom</sub> )	347 (M <sup>+</sup> , 44)
<b>3c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	51	107–109° (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (472.0)	1120, 1160, 1325, 2220	4.21 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 4.30 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 6.94–7.56 (m, 13H <sub>arom</sub> ); 8.16 (m, 1H <sub>arom</sub> )	380 ([M <sup>+</sup> -91], 71)
<b>4a</b>	H	H	41	179–181° ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (269.4)	1140, 1170, 1230, 2210	2.88 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ); 7.66 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.15 (m, 1H <sub>arom</sub> )	269 (M <sup>+</sup> , 61); 205 (83); 190 (100); 172 (45); 146 (65); 114 (22); 108 (95); 96 (73)
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	H	32	120–121° (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (283.4)	1140, 1170, 1325, 2210	1.46 (t, 3H, J = 7 Hz, CH <sub>3</sub> ); 3.38 (q, 2H, J = 7 Hz, CH <sub>2</sub> ); 7.66 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.10 (m, 1H <sub>arom</sub> )	283 (M <sup>+</sup> , 48); 255 (31); 219 (30); 204 (20); 191 (90); 172 (73); 164 (15); 159 (45); 146 (43); 140 (35); 135 (19); 124 (39); 115 (56); 108 (100); 96 (65)
<b>4c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	35	144–145.5° ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (345.5)	1140, 1170, 1325, 2210	4.55 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ); 7.33 (m, 5H <sub>arom</sub> ); 7.62 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.06 (m, 1H <sub>arom</sub> )  3.80 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ); 4.12 (s, 2H, CH <sub>2</sub> );	345 (M <sup>+</sup> , 100); 251 (39); 280 (38); 248 (28); 223 (14); 204 (26); 191 (48); 190 (58); 172 (54); 146 (60); 114 (21); 108 (64)
<b>4d</b>	COOCH <sub>3</sub>	H	34	173–175° ( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (327.4)	1145, 1205, 1305, 1320,	7.66 (m, 3H <sub>arom</sub> ); 8.16 (m, 1H <sub>arom</sub> )	327 (M <sup>+</sup> , 100); 296 (58); 263 (68); 231 (16); 204 (79); 190 (62); 172 (53); 146 (40); 124 (23); 108 (54); 96 (70)
<b>4e</b>	H	5-Cl	37	191–193° (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (303.8)	1130, 1170, 1330, 2220	2.88 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ); 7.65 (m, 2H <sub>arom</sub> ); 8.08 (m, 1H <sub>arom</sub> )	303 (M <sup>+</sup> , 69); 239 (90); 224 (98); 206 (47); 180 (56); 158 (23); 142 (100); 130 (79); 114 (16); 107 (33); 97 (20)
<b>4f</b>	H	6-Cl	31	191–193° ( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (303.8)	1155, 1170, 1330, 2220	2.89 (s, 3H, SCH <sub>3</sub> ); 7.67 (m, 2H <sub>arom</sub> ); 8.06 (m, 1H <sub>arom</sub> )	303 (M <sup>+</sup> , 53); 239 (84); 224 (100); 206 (22); 189 (11); 180 (40); 158 (16); 142 (80); 130 (58); 114 (13); 107 (25); 97 (22)

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten: C ± 0.27, H ± 0.13, N ± 0.19, Cl ± 0.12; Ausnahme **4f**: C ± 0.44.

70°C. Nach dem Abkühlen läßt man das Alkylierungsmittel (0.025 mol) zutropfen, und das Gemisch wird anschließend 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird in Eiswasser (250 ml) gegossen, der Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

#### 3-Amino-2-methoxycarbonyl-thieno[3,2-*b*][1,4]benzodithiin-4,4-dioxid (**5d**):

Eine heiße Lösung von 2-Cyano-3-(methoxycarbonyl-methylthio)-1,4-benzodithiin-1,1-dioxid (**4d**; 0.327 g, 0.001 mol) in Methanol

(10 ml) versetzt man mit einer 0.1-normalen methanolischen Natriummethoxid-Lösung (1 ml). Nach 30 min wird in Vacuum eingengt und der Niederschlag umkristallisiert; Ausbeute: 0.143 g (44 %); F: 135–137°C (Methanol).

$C_{12}H_9NO_4S_3$  ber. C 44.02 H 2.77 N 4.28  
(327.4) gef. 44.09 2.79 4.19

M.S.:  $m/e = 327$  ( $M^+$ , 100 %).

I.R. (KBr):  $\nu = 1170, 1315$  ( $SO_2$ ); 1690 (CO); 3380, 3500  $cm^{-1}$  ( $NH_2$ ).

$^1H$ -N.M.R. ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.85$  (s, 3 H,  $COOCH_3$ ); 6.53 (br s, 2 H,  $NH_2$ ); 7.54 (m, 3  $H_{arom}$ ); 8.14 ppm (m, 1  $H_{arom}$ ).

**2-Acetyl-3-amino-thieno[3,2-*b*][1,4]benzodithiin-4,4-dioxid (5g):**

Analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für 4 unter Verwendung von Bromoaceton (3.4 g, 0.025 mol) als Alkylierungsmittel; Ausbeute: 1.64 g (21 %); F: 197–199.5°C (*n*-Butanol).

$C_{12}H_9NO_3S_3$  ber. C 46.29 H 2.92 N 4.50  
(311.4) gef. 46.55 2.89 4.42

M.S.:  $m/e = 311$  ( $M^+$ , 100 %).

I.R. (KBr):  $\nu = 1170, 1315$  ( $SO_2$ ); 1635 (CO); 3335, 3455  $cm^{-1}$  ( $NH_2$ ).

$^1H$ -N.M.R. ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.35$  (s, 3 H,  $COCH_3$ ); 7.24 (br s, 2 H,  $NH_2$ ); 7.55 (m, 3  $H_{arom}$ ); 8.14 ppm (m, 1  $H_{arom}$ ).

Eingang: 23. Februar 1984

\* Korrespondenzadresse.

<sup>1</sup> A. D. Brewer, R. A. Davis, *German Patent (DOS)* 2527639, *C. A.* **84**, 150640 (1976).

<sup>2</sup> M. E. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 1327 (1923).

<sup>3</sup> G. Beck, D. Günther, *Chem. Ber.* **106**, 2758 (1973).

<sup>4</sup> M. Augustin, R. Schmidt, W.-D. Rudolf, *Z. Chem.* **17**, 289 (1977).

<sup>5</sup> G. Kobayashi et al., *Yakugaku Zasshi* **99**, 38 (1979); *C. A.* **90**, 186863 (1979).

<sup>6</sup> W.-D. Rudolf, A. Schierhorn, M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **321**, 1021 (1979).

<sup>7</sup> Q. N. Porter, *Aust. J. Chem.* **20**, 103 (1967).