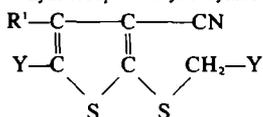


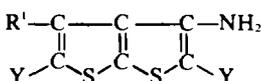
Tabelle 5. 2-Alkylmercapto-4-aryl-3-cyan-5-subst.-thiophene 6



Nr.	R ¹	Y	F. [°C] umkrist.	Ausb. (% d.Th.)	ν(CN) [cm ⁻¹]	ν(CO) in Nujol	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef.		
								C	H	N
6a	C ₆ H ₅	CN	150–152 Methanol	30	2230 2255	—	C ₁₄ H ₇ N ₃ S ₂ (281.4)	59.76 59.30	2.51 2.39	14.93 14.92
6d	C ₆ H ₅	COOCH ₃	101–102° Methanol	25	2220	1725	C ₁₆ H ₁₃ NO ₄ S ₂ (347.4)	55.33 55.13	3.77 3.86	4.03 4.06
6e	p-Br-C ₆ H ₄	COOCH ₃	123–126 Methanol	42	2225	1720 1750	C ₁₆ H ₁₂ BrNO ₄ S ₂ (426.3)	45.08 44.94	2.84 2.57	3.29 3.05
6f	p-Cl-C ₆ H ₄	COOCH ₃	112–114 Äthanol	47	2225	1730	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂ (381.9)	50.32 50.25	3.17 3.01	3.67 3.23
6k	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CO-CH ₃	156–158 Methanol	26	2220	1720 1650	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ S ₂ (384.3)	50.01 49.75	2.89 2.68	3.65 3.70
6l	2-Thienyl	CO-CH ₃	119–121 Methanol	24	2225	1715 1645	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S ₃ (321.4)	52.32 52.15	3.45 3.25	4.36 4.26
6m	2-Furyl	CO-CH ₃	127–128.5 Methanol	17	2225	1720 1670	C ₁₄ H ₁₁ NO ₃ S ₂ (305.4)	55.06 54.65	3.63 3.38	4.59 4.14
6n	C ₆ H ₅	CO-C ₆ H ₅	153–154 Aceton	20	2220	1725 1680	C ₂₆ H ₁₇ NO ₂ S ₂ (439.6)	71.04 70.73	3.98 4.04	3.18 3.15
6o	C ₆ H ₅	p-NO ₂ C ₆ H ₄	211–213 Aceton	74	2220	—	C ₂₄ H ₁₅ N ₃ O ₄ S ₂ (473.5)	60.88 61.00	3.19 2.98	8.87 8.48

*Lit. F. 100.5–101.5°C³.

Tabelle 6. Thieno[2,3-b]thiophene 7



Nr.	R ¹	Y	F. [°C] umkrist.	Ausb. (% d.Th.)	ν(NH) [cm ⁻¹]	ν(CN) in Nujol	ν(CO)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef.		
									C	H	N
7a	C ₆ H ₅	CN	278–284 Aceton	20	3420 3270 3175	2215	—	C ₁₄ H ₇ N ₃ S ₂ (281.4)	59.76 59.58	2.51 2.73	14.93 14.53
7b	p-Br-C ₆ H ₄	CN	231–233 Aceton	14.6	3485 3340 3275	2210	—	C ₁₄ H ₆ BrN ₃ S ₂ (360.3)	46.67 46.38	1.68 1.92	11.66 11.46
7c	p-Cl-C ₆ H ₄	CN	238–240 Aceton	34.4	3485 3345 3280	2215	—	C ₁₄ H ₆ ClN ₃ S ₂ (315.8)	53.24 52.97	1.91 2.25	13.31 12.97
7d	C ₆ H ₅	COOCH ₃	184–185 Methanol	57	3500 3380	—	1725 1680	C ₁₆ H ₁₃ NO ₄ S ₂ (347.4)	55.32 55.63	3.78 3.87	4.03 4.21
7e	p-Br-C ₆ H ₄	COOCH ₃	224–226 Aceton	35	3490 3385	—	1725 1680	C ₁₆ H ₁₂ BrNO ₄ S ₂ (426.3)	45.08 45.72	2.84 2.39	3.29 3.26
7f	p-Cl-C ₆ H ₄	COOCH ₃	216–217 Aceton	25	3510 3390	—	1730 1680	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₄ S ₂ (381.9)	50.32 50.41	3.17 2.89	3.67 3.64
7g	C ₆ H ₅	CO-CH ₃	130–132 Methanol	28	3490 3470 3350 3325	—	1655 1625	C ₁₆ H ₁₃ NO ₂ S ₂ (315.4)	60.93 61.07	4.16 4.10	4.44 4.40
7h	p-Br-C ₆ H ₄	CO-CH ₃	195–197 Aceton	24	3480 3345	—	1655 1625	C ₁₆ H ₁₂ BrNO ₂ S ₂ (394.3)	48.74 48.61	3.07 2.92	3.56 3.33
7i	p-Cl-C ₆ H ₄	CO-CH ₃	196–197 Aceton	14	3480 3320 3150	—	1650 1620	C ₁₆ H ₁₂ ClNO ₂ S ₂ (349.9)	54.93 54.96	3.46 3.42	4.00 3.91
7k	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CO-CH ₃	238–241 Aceton	17	3495 3340	—	1655 1605	C ₁₆ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ S ₂ (384.3)	50.01 49.76	2.89 2.57	3.65 3.63
7l	2-Thienyl	CO-CH ₃	149–150 Methanol	45	3470 3310	—	1650 1625	C ₁₄ H ₁₁ NO ₂ S ₃ (321.4)	52.32 52.07	3.45 3.30	4.36 4.19

Base unter Wasserabspaltung zu den Anilino-thiophenen 9. Auf die Isolierung der Keten-S,N-acetale 8a–e wurde verzichtet, da sie unter den angewendeten Reaktions-

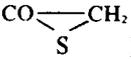
bedingungen stets nur im Gemisch mit den cyclischen Produkten 9 auftraten.

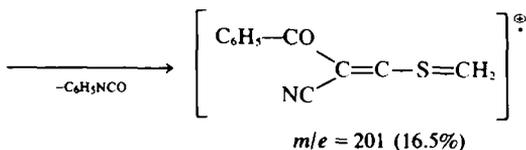
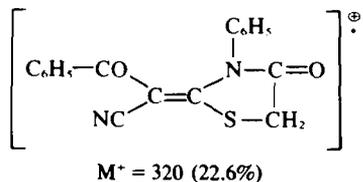
Von Interesse war in diesem Zusammenhang die

Das ¹H-NMR-Spektrum erlaubt keine Entscheidung zwischen den Strukturen **10** und **11**.

Das Massenspektrum liefert den eindeutigen Beweis für das Vorliegen der Thiazolidonstruktur **10**. Die Bildung des Bruchstücks mit *m/e* = 201 ist dafür charakteristisch.

Der Basispeak bei *m/e* = 215 (Eliminierung einer Benzoylgruppe) und die Bruchstücke bei *m/e* = 278 und

141 (Eliminierung von CH₂=C=O und ) sind für die Strukturaufklärung allerdings ohne Bedeutung.



Die Umsetzung von Benzoylacetonitril (**1** (R¹ = C₆H₅)) mit Natriumhydrid, Phenylsenföl und Chloracetylchlorid führt in einer "Eintopfreaktion" ebenfalls zu dem Thiazolidon **10**.

EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena angefertigt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden in CDCl₃ mit einem Gerät HA 100 der Firma Varian aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard.

Keten-S,S-acetale 3

0.05 Mol des Aroyl- bzw. Heteroacylacetonitrils **1** werden in 100 ml abs. Dimethylsulfoxid gelöst. Unter Rühren und mässiger äusserer Kühlung mit kaltem Wasser werden zunächst 0.05 Mol Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann in kleinen Portionen 0.1 Mol Natriumhydrid. Die gesamte Reaktion wird unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1–2 h bei Raumtemp. gerührt. Nachdem 0.05 Mol Methyljodid langsam unter Kühlung zugetropft wurden, wird weitere 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Sodann erfolgt unter Kühlung die tropfenweise Zugabe von 0.05 Mol des Chloracetonitrils, Bromessigsäuremethylesters, Bromacetons, Phenacylbromids bzw. *p*-Nitrobenzylchlorids. Feststoffe werden zuvor in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Anschliessend wird 2 h bei Raumtemp. weiter gerührt, über Nacht stehengelassen und danach in Eiswasser eingegossen.

Feststoffe werden abgesaugt und vorsichtig umkristallisiert. **3a** fällt als Öl an und wird durch mehrmaliges Kochen mit Äthanol/A-Kohle zur Kristallisation gebracht. Von Ölen und Schmierern wird das Wasser möglichst vollständig abdekantiert. Sie werden ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Keten-S,S-acetale 5

Die Darstellung erfolgt analog zu den Keten-S,S-acetalen **3**. Anstelle des Methyljodids werden sofort 0.1 Mol Chloracetonitril, Bromessigsäuremethylester, Bromaceton, *p*-Bromphenacylbromid bzw. *p*-Nitrobenzylchlorid zugetropft. Von den gebildeten Keten-S,S-acetalen liess sich nur die Verbindung **5o** (R¹ = C₆H₅, Y = *p*-NO₂-C₆H₄) in reiner Form isolieren.

2-Benzoyl-3,3-bis-*p*-nitrobenzylmercapto-acrylnitril 5o: F. 141–143°C (Äthanol). Ausb. 36%. C₂₄H₁₇N₃O₅S₂ (491.6) Ber. C, 58.64; H, 3.49; N, 8.55; Gef. C, 58.53; H, 3.55; N, 8.33. IR (Nujol): CN 2215; CO 1650 cm⁻¹.

2-Methylmercapto-3-cyan-5-thiophencarbonitrile 4a-g

Die als Rohprodukte anfallenden Keten-S,S-acetale **3**, die aus den Aroyl- bzw. Heteroacylacetonitrilen **1**, Schwefelkohlenstoff, Methyljodid und Chloracetonitril entstehen, werden in einer

gerade ausreichenden Menge Alkohol gelöst. Dabei kann mässig erwärmt werden. Nach Zugabe meist nur weniger Tropfen einer 0.5 n alkoholischen Natriumäthylat-Lösung setzt die Cyclisierung ein. Der sich oft augenblicklich bildende Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert.

2-Methylmercapto-3-cyan-5-thiophencarbonitrile 4h-n

Die unter Verwendung von Methyljodid und Bromessigsäuremethylester gebildeten Keten-S,S-acetale **3** werden in 50–100 ml Methanol unter Erwärmen gelöst, dann auf

Raumtemp. abgekühlt und mit 2 ml einer 0.5 n Natriumäthylat-Lösung versetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der abgesaugt und umkristallisiert wird. Im Falle der Verbindung **4n** erfolgt die Bildung des Niederschlags erst nach längerem Stehen.

2-Methylmercapto-3-cyan-5-acetylthiophene 4o-u

Die unter Verwendung von Methyljodid und Bromaceton erhältlichen Keten-S,S-acetale **3** werden unter Erwärmen in einer minimalen Menge Äthanol oder Methanol gelöst. Dann wird 1 ml einer 0.5 n Natriumäthylat- oder Natriummethylat-Lösung hinzugefügt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert. Die als Rohprodukte eingesetzten Keten-S,S-acetale **3o–u** enthalten bereits einen hohen Prozentsatz an cyclischem Produkt **4**.

2-Methylmercapto-3-cyan-4-phenyl-5-benzoylthiophen 4v. F. 143–144°C (Methanol). Ausb. 37%. C₁₉H₁₃NOS₂ (335.5) Ber. C, 68.02; H, 3.90; N, 4.17. Gef. C, 68.59; H, 3.75; N, 4.17. IR (Nujol): CN 2220; CO 1638 cm⁻¹.

2-Methylmercapto-3-cyan-4-phenyl-5-(*p*-nitrophenyl)-thiophen 4w. F. 184–186°C (Aceton). Ausb. 36%. C₁₈H₁₂N₂O₂S₂ (352.4) Ber. C, 61.35; H, 3.44; N, 7.95; Gef. C, 60.65; H, 3.33; N, 7.57. IR (Nujol): CN 2225 cm⁻¹.

2-Alkylmercapto-4-aryl-3-cyan-5-subst.-thiophene 6

Die Keten-S,S-acetale **5** werden ohne weitere Reinigung in einer minimalen Menge Methanol gelöst und mit 5–10 ml einer 0.5 n methanolischen Natriummethylat-Lösung versetzt. Die Thiophene werden abgesaugt und umkristallisiert. **6a, d, k** und **n** entstehen direkt, ohne dass es gelang, das entsprechende Keten-S,S-acetal **5** zu isolieren.

Thieno[2,3-*b*]thiophene 7

Die isolierbaren Thiophene **6** werden in Methanol bzw. Aceton gelöst, mit 5 ml einer 0.5 n Natriummethylat-Lösung versetzt und kurz zum Sieden erhitzt. Die Thieno[2,3-*b*]thiophene beginnen sofort oder nach einigem Stehen auszukristallisieren. Sie werden abgesaugt und umkristallisiert.

2-Anilino-4-phenyl-5-subst.-3-thiophencarbonitrile 9

0.05 Mol Benzoylacetonitril werden in 50 ml abs. Dimethylformamid (DMF) gelöst. Die auf 0°C gekühlte Lösung wird unter Rühren portionsweise mit 0.05 Mol Natriumhydrid versetzt. Ohne weitere Kühlung tropft man langsam 0.05 Mol Phenylsenföl zu. Dabei sollte die Temperatur 25°C nicht übersteigen. Dann wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, und im Anschluss daran werden 0.05 Mol Bromaceton, Phenacylbromid bzw. *p*-Nitrobenzylchlorid zugetropft. Feste Substanzen werden vorher in 15 ml DMF gelöst. Es wird noch 2 h gerührt und über Nacht stehengelassen. Die Lösung wird in Eiswasser eingegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt. Ihre methanolischen Lösungen bzw. Suspensionen versetzt man mit 10 ml einer 0.5 n Natriummethylat-Lösung. Man lässt 30 Min. stehen und saugt ab.

3 - Anilino - 2 - benzoyl - 3 - (äthoxycarbonylmethylmercapto) - acrylnitril (8f)

(A) Die Umsetzung erfolgt zunächst entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Thiophene 9. Nach dem Zutropfen von 0.05 Mol Bromessigsäureäthylester wird weitere 2 h gerührt und über Nacht stengelassen. Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser liefert einen Feststoff, der umkristallisiert wird. F. 106–107°C (Äthanol), Ausb. 58%. $C_{20}H_{18}N_2O_3S$ (366.4) Ber. C, 65.56; H, 4.95; N, 7.64; Gef. C, 65.77; H, 5.16; N, 7.50. IR (Nujol): CN 2200; CO 1740, 1600 cm^{-1} . IR ($CHCl_3$): NH 3230–2720 cm^{-1} . 1H -NMR δ [ppm]: CH_3 , 1.12(t). CH_2 , 4.08(q). SCH_2 , 3.56(s). C_6H_5 , 7.36(m), 7.81(m), NH 13.86(breit).

(B) 0.01 Mol Anilino (thiocarbonyl)benzoylacetonitril (12) werden in 20 ml Acetonitril gelöst und unter Rühren nacheinander mit 0.01 Mol Triäthylamin und 0.01 Mol Bromessigsäureäthylester versetzt. Es wurde noch 2 h gerührt und dann 12 h stengelassen. Nach Verdampfen des Acetonitrils wurde der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 55%.

(4 - Oxo - 3 - phenylthiazolidin - 2 - ylidene)benzoylacetonitril (10)

(A) 0.005 Mol 3 - Anilino - 2 - benzoyl - 3 - (äthoxycarbonylmethylmercapto) - acrylnitril (8f) werden in 40 ml

Äthanol gelöst und mit 5 ml einer 0.5 n Natriumäthylat-Lösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt. F. ab 214°C Zers. (Aceton). Ausb. 57%. $C_{18}H_{12}N_2O_2S$ (320.4) Ber. C, 67.48; H, 3.78; N, 8.74; Gef. C, 67.38; H, 3.63; N, 8.43. IR (Nujol): CN 2210; CO 1735, 1630 cm^{-1} .

(B) Die Umsetzung erfolgt analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Thiophene 9. Anstelle des Halogenketons werden 0.05 Mol Chloracetylchlorid in 15 ml DMF bei $-5^\circ C$ unter Rühren zugetropft. Nach 4 h wird die gebildete Suspension in Eiswasser eingegossen, der Feststoff abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 50%.

LITERATUR

- ¹W.-D. Rudolf und M. Augustin, *D.P. (DDR)* 119041.
²R. Gompper, E. Kutter und W. Töpfl, *Liebigs Ann. Chem.* **659**, 90 (1962).
³T. Liljefos und J. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **24**, 3109 (1970).
⁴R. Laliberté und G. Medawar, *Can. J. Chem.* **49**, 1372 (1971).
⁵G. Barnikow und H. Niclas, *Z. Chem.* **6**, 417 (1966).