

HETEROCYCLENSYNTHESEN MIT *o*-CHLORBENZOYL-ACETONITRIL

W. -D. RUDORF

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, DDR

(Received in Germany 12 July 1977; Received in the UK for publication 1 October 1977)

Zusammenfassung—Die Reaktion von *o*-Chlorbenzoylacetonitril (1) mit Schwefelkohlenstoff ergibt in Gegenwart von Natriumhydrid und bei nachfolgender Alkylierung die 1-Thiochromone 4 und 6. Ein Mechanismus für die Cyclisierung wird diskutiert. Als offenkettiges Produkt wird der Dithioester 5 isoliert. Die Verbindungen 6 sind geeignete Ausgangsprodukte für die Synthese der Thieno[2,3-b] - thiochromone 7. 1 reagiert mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid zu dem Keten-S, N-acetal 8a. Unter ähnlichen Bedingungen wird das Thiazolidin 19 erhalten. Durch Cyclisierung von 8a in einem basischen Medium wird das 4(1H)-Chinolon 11a gebildet. 8b und 8c führen zu den 3-Amino-9-phenyl-4,9-dihydro-thieno[2,3-b]chinolin-4-onen(17); 8d ergibt das Thiazolidon 18. 10 bildet mit Hydrazin und gelbem Quecksilberoxid das 3(5)-Aminopyrazol 15, während aus 8a mit Hydrazin 15 und das 4-Cyanopyrazol 12 entstehen.

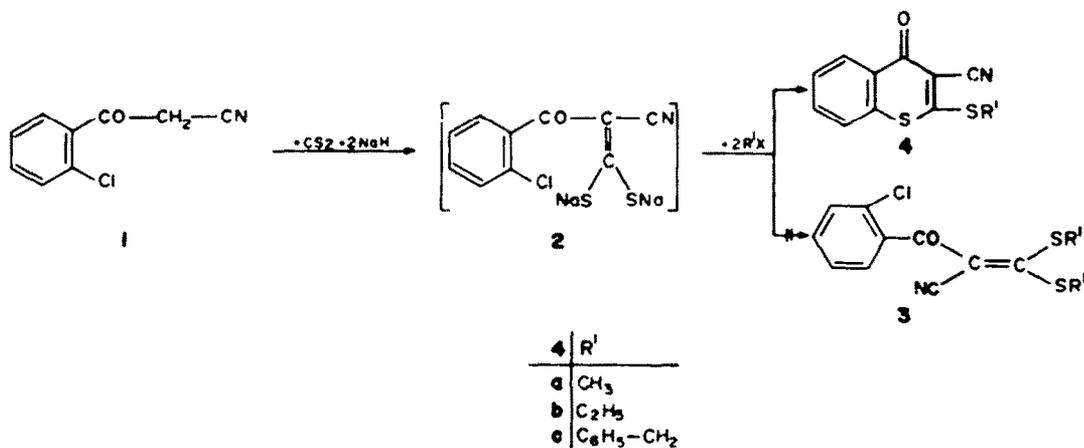
Abstract—Reaction of *o*-chlorbenzoyl acetonitrile(1) with carbon disulfide occurred in the presence of sodium hydride and following alkylation to give the 1-thiochromones 4 and 6. A mechanism for the cyclisation is discussed. As openchain product the dithioester 5 is isolated. The compounds 6 are suitable substances for the synthesis of thieno[2,3-b] - thiochromones 7. 1 reacts with phenyl isothiocyanate/sodium hydride to the ketene S,N-acetal 8a. Under similar conditions the thiazolidine 19 is obtained. Cyclisation of 8a in a basic medium forms the 4(1H)-quinolone 11a. 8a and 8c lead to the 3-amino - 9-phenyl - 4,9 - dihydro-thieno[2,3-b]quinoline - 4 - ones (17); 8d to the thiazolidone 18. 10 with hydrazine and yellow mercury oxide gives the 3(5)-aminopyrazole 15 while 8a with hydrazine forms 15 and the 4-cyanopyrazole 12.

Aroyl-, Heteroyl- und Cyclohexylcarbonyl-acetonitrile lassen sich durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff/Natriumhydrid und anschließende Alkylierung zu Acylketen-S,S-acetalen umsetzen.¹ Diese Verbindungen wurden von uns bereits zur Synthese von Thiophenen,² Pyrazolen und Isoxazolen sowie Pyrimidinen³ herangezogen.

Ein teilweise völlig anderes Reaktionsverhalten zeigt das *o*-Chlorbenzoylacetonitril (1), das durch Claisen-Kondensation aus *o*-Chlorbenzoesäuremethylester und Acetonitril leicht zugänglich ist. Die Reaktion von 1 mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natriumhydrid verläuft zunächst in der erwarteten Richtung. Das intermediär gebildete Dinatriumsalz des geminalen Dithiols 2 cyclisiert dann jedoch unter Natriumchloridabspaltung, so dass man nach Zugabe von überschüssigem Alkylhalogenid in einer Eintopfreaktion 3 - Cyano - 2 - alkyl mercapto - 1 - thiochromone (4) erhält.

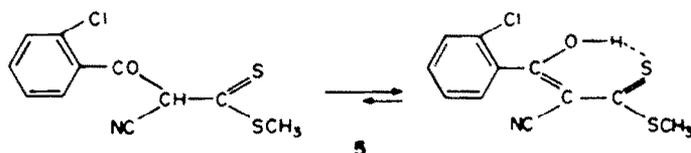
Die Struktur 4 wird durch spektroskopische Untersuchungen (MS, IR, UV, NMR) bestätigt. Die alternative Acylketen - S,S - acetal-Struktur 3 kann ausgeschlossen werden. In den IR-Spektren der 1-Thiochromone 4 tritt eine stark polarisierte Ketocarbonylbande im Bereich um 1625 cm⁻¹ auf, die bei der Bildung des Perchlorats verschwindet.

Ein Vergleich der UV-Spektren von 4a-c mit dem UV-Spektrum des auf anderem Wege synthetisierten unsubstituierten 1-Thiochromons⁴ zeigt aufgrund des ähnlichen Kurvenverlaufs überzeugend, dass diese das gleiche chromophore System besitzen müssen. Die Fragmentierungen der 1-Thiochromone 4 sind durch ähnliche Zerfallstypen gekennzeichnet, wie sie für 1-Thioflavon beschrieben werden.⁴ Im Massenspektrum von 4a ist die CH₃-C=C-CN-Eliminierung die bevorzugte Fragmentierung, während das Fragment m/e = 205 (21%), das durch Abspaltung von CO gebildet wird, eine geringere



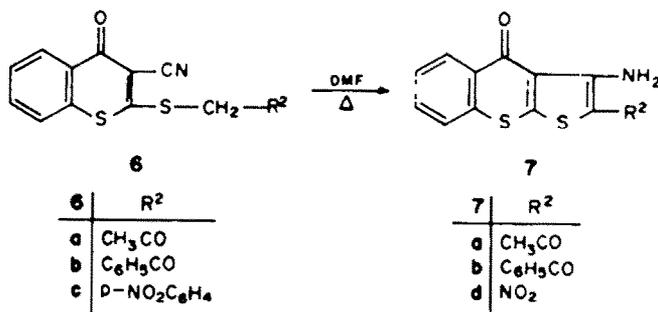
relative Intensität aufweist. Daneben treten auch noch andere Zerfallstypen auf, bei denen S-haltige Bruchstücke beteiligt sind.

Verwendet man unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **3** nur 1 mol Methyljodid als Alkylierungsmittel, so kann ausser **4a** nach dem Ansäuern des Filtrats der offenkettige Dithiocarbonsäureester **5** isoliert werden.



Spektroskopische Untersuchungen von **5** zeigen, dass der Dithioester in der chelatisierten Enolform vorliegt. Besonders auffällig sind die ausgeprägte paramagnetische Verschiebung des OH-Protons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie das Fehlen einer Carbonylschwingung im IR-Spektrum.

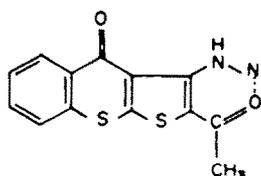
α -Halogen-carbonylverbindungen und *p*-Nitrobenzylchlorid liefern bei Umsetzung mit **2** die 1-Thiochromone **6**, die wiederum geeignete Ausgangsprodukte für die Synthese der Thieno[2,3-b]l-thiochromone **7** durch Nitrilcyclisierung darstellen.



Voraussetzung hierfür sind ein stark elektronegativer Substituent R², der die benachbarten Methylenprotonen genügend aktiviert, und eine elektrophile Gruppe, die leicht von einem intermediär auftretenden Carbanion angegriffen werden kann.

Im Falle des Brom-nitromethans gelingt es nicht, die S-Alkylverbindung **6** zu isolieren. Es entsteht in geringer Ausbeute sofort das 3-Amino-thieno[2,3-b]l-thiochromon **7d**. Werden die 1-Thiochromone **6** in DMF unter Rückfluss erhitzt, so bilden sich ebenfalls die Thieno[2,3-b]l-thiochromone **7**.

Die IR-Spektren (KBr) von **7** sprechen für eine primäre Aminogruppe, deren NH-Valenzschwingungen im Gebiet um 3450 und 3310 cm⁻¹ ausgeprägte Maxima zeigen, während die Nitrilbande fehlt. Die starke Verschiebung der einen Carbonylbande in **7a** nach tieferen Wellenzahlen ($\nu_{\text{CO}} = 1605 \text{ cm}^{-1}$)—im Vergleich dazu **6a**



7a

($\nu_{\text{CO}} = 1720 \text{ cm}^{-1}$)—ist sicher nicht nur auf die Konjugation der Ketocarbonylgruppe mit dem Thiophenring zurückzuführen, sondern auch auf die coplanare Anordnung von Amino- und Carbonylgruppe, wodurch intramolekulare Wasserstoffbrücken begünstigt werden und die Bindungsordnung der Carbonylgruppe verringert wird.

Die Reaktion von **1** mit Phenyl-

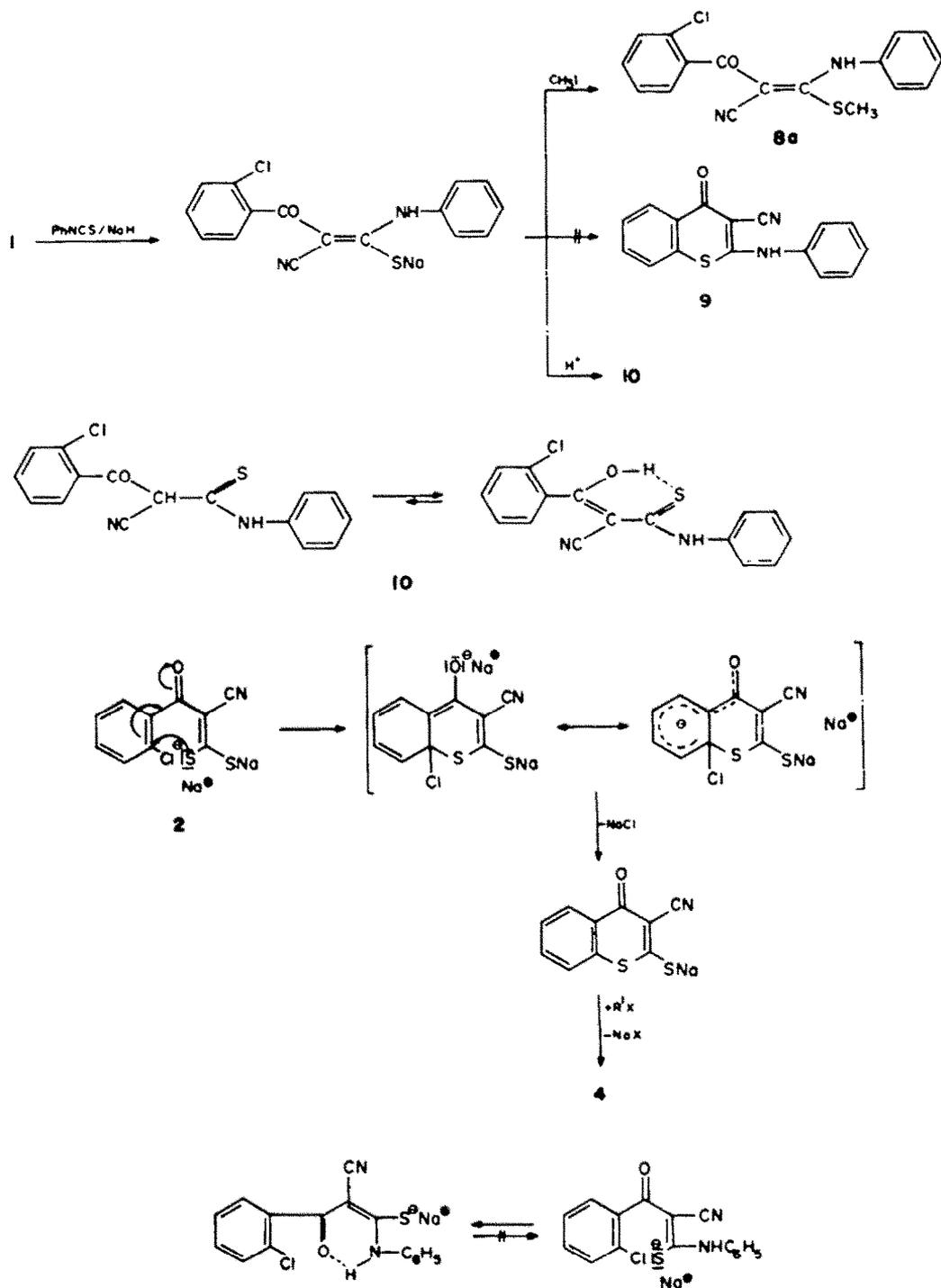
isothiocyanat/Natriumhydrid und nachfolgende Alkylierung mit Methyljodid führt in gewohnter Weise zum Keten-S,N-acetal **8a**,⁶ während das 2-Anilino-3-cyano-1-thiochromon (**9**) auch nach 5-stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 100° nicht gebildet wird. Säuert man das Reaktionsgemisch in Abwesenheit eines Alkylierungsmittels an, so ist das Anilino(thiocarbonyl)-*o*-chlorbenzoylacetonitril (**10**) zugänglich. Neben der Entschirmung des Hydroxyprotons von **10** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum deutet auch das IR-Spektrum auf das Vorliegen eines O-H...S=C-Chelates hin.

Unsere Interpretation des Mechanismus für die Cyclisierung zu den 1-Thiochromonen **4** geht davon aus, dass es sich um eine nucleophile Substitution des Chlors handelt.

Wichtig für diesen Reaktionsablauf ist das Vorhandensein der CO-Gruppe, die negative Ladung stabilisieren kann. Es zeigte sich, dass der intramolekulare nucleophile Angriff, der von der Thiolatgruppe ausgeht, nur möglich ist, wenn keine Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe gebildet werden kann. Das Na-Salz, das durch Umsetzung des *o*-Chlorbenzoylacetonitrils mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid entsteht, cyclisiert nicht zum 1-Thiochromon **9**, weil hier—bedingt durch die Möglichkeit zur Ausbildung einer Wasserstoffbrücke—für den Ringschluss ungünstige sterische Verhältnisse vorliegen.

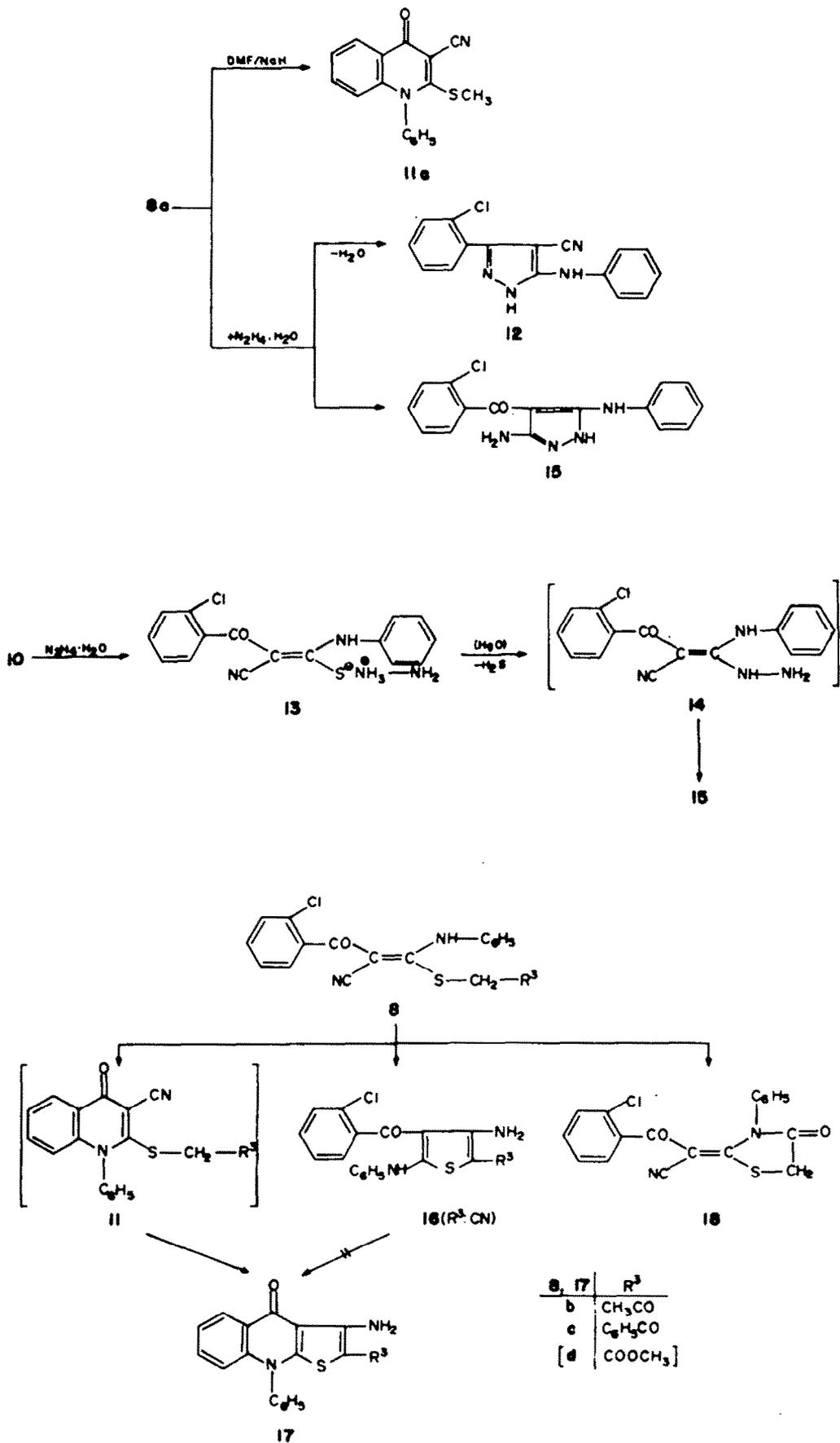
Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Erfahrungen bei Cyclisierungsreaktionen in der Benzophenonreihe.⁷ Mit Natriumhydrid in DMF lässt sich **8a** unter Chlorwasserstoff-Eliminierung zum 4(1H)-Chinolon **11a** cyclisieren, während die Umsetzung mit Hydrazinhydrat ein Gemisch aus 4-Cyanopyrazol **12** und 3(5)-Aminopyrazol **15** ergibt.

Das bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Anilino(thiocarbonyl)-*o*-chlorbenzoylacetonitril (**10**) zunächst entstehende Hydraziniumsalz **13** ist sehr stabil.



so dass eine direkte Substitution der Mercaptogruppe beim Erhitzen der alkoholischen Lösung nicht eintritt. Nach Zugabe von gelbem Quecksilber(II)-oxid erfolgt Abspaltung von Schwefelwasserstoff. Dabei entsteht nicht das erwartete 3-Anilino-2-(*o*-chlorbenzoyl)-3-hydrazino-acrylnitril **14**, sondern durch Addition der Hydrazino- an die Cyanogruppe das 3(5)-Aminopyrazol **15**. Dieser Befund ist insofern überraschend, weil hier— im Gegensatz zur Hydrazinolyse von **8a**—nur die Nitrilgruppe in die Cyclisierung einbezogen wird, wie die IR-Spektren eindeutig beweisen.

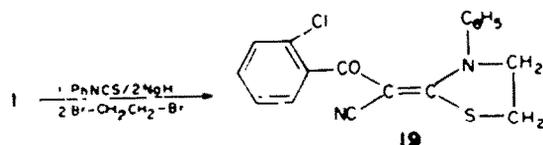
Verwendet man bei der Umsetzung von **1** mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid als Alkylierungsmittel Bromaceton bzw. Phenacylbromid, so sind zunächst die offenkettigen Keten-S,N-acetale **8b** und **8c** erhältlich. Diese lassen sich in DMF in Gegenwart von Natriumhydrid unter Chlorwasserstoff-Eliminierung zu den nicht isolierbaren 4(1H)-Chinolonen **11** cyclisieren. Nachfolgender Ringschluss im Sinne einer Thorpe-Ziegler-Reaktion führt zur Bildung der 3-Amino-9-phenyl-4,9-dihydro-thieno[2.3-b]chinolin-4-one (**17**). Wir halten diesen Reaktionsablauf für wahrschein-



lich, weil so die Carbonylgruppe für einen möglichen Ringschluss zum entsprechenden Cyanothiophen blockiert wird. Frühere Untersuchungen an Systemen dieser Art haben gezeigt, dass die Cyclisierung zu Thiophenen zunächst ausschliesslich über die Ketocarbonylgruppe erfolgt, während die Nitrilgruppe eine deutlich geringere Reaktivität besitzt.² Unerwartet ist dagegen die Bildung des 3-Aminothiophens **16** bei der Alkylierung mit Chloracetnitril. Alle Versuche, dieses in **17** zu überführen, blieben bisher erfolglos.

Bei der Reaktion mit Bromessigsäuremethylester lässt sich **8d** nicht isolieren. Unter Abspaltung von Methanol entsteht ein Thiazolidin **18**, wie aus IR- und massenspektrometrischen Untersuchungen hervorgeht.

Wird **1** mit Phenylisothiocyanat, der doppelt molaren Menge Natriumhydrid und dann mit 1,2-Dibromethan umgesetzt, so bildet sich das N-Phenylthiazolidin **19**.



EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boettius bestimmt, sie sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena angefertigt. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät HA-100 der Firma Varian. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als innerem Standard. Die Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern MAT 40 und Varian MAT CH 8(70 eV) erhalten.

o-Chlorbenzoylacetnitril (**1**)

Zu einer Suspension von 4.8 g (0.2 mol) Natriumhydrid in 100 ml siedendem Tetrahydrofuran wird unter Rühren ein Gemisch von 34.1 g (0.2 mol) *o*-Chlorbenzoesäuremethylester, 8.2 g (0.2 mol) Acetonitril und 15 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 h bzw. bis zum Ende der Wasserstoffentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Man lässt abkühlen und versetzt mit 150 ml Ether. Der Feststoff wird abgesaugt, in 200 ml Wasser gelöst und mit A-Kohle in der Kälte gehandelt. Nach dem Filtrieren wird mit kalter verd. Salzsäure angesäuert (pH ~ 6), der Feststoff in Ether gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen der grössten Menge des Lösungsmittels erhaltene Niederschlag wurde aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 54–55° (Lit.²: 56–57°). Ausb. 74%.

3-Cyano-2-methylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**4a**)

18 g (0.1 mol) **1** werden in 250 ml abs. DMSO gelöst. Unter Rühren und mässiger äusserer Kühlung mit kaltem Wasser werden zunächst 7.6 g (0.1 mol) Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und dann portionsweise 4.8 g (0.2 mol) Natriumhydrid. Die gesamte Reaktion wird unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann werden 21.3 g (0.15 mol) Methyljodid langsam unter Kühlung zugetropft. Bereits bei der Zugabe bildet sich ein Niederschlag. Es wird noch weitere 6 h gerührt, danach in Eiswasser eingegossen und abgesaugt. Schmp. 233–234° (Aceton). Ausb. 66%. C₁₁H₉NOS₂ (233.3) Ber.: C, 56.63; H, 3.03; N, 6.00; Gef.: C, 56.74; H, 3.03; N, 5.71%. IR (KBr): 2220(CN); 1645 cm⁻¹ (CO); ¹HNMR ([D₂O] DMSO, 95°): δ = 3.15 (s, SCH₃); 8.01 (m, 3H, arom. H); 8.59 ppm (m, 1H, arom. H). MS: m/e = 233 (M⁺, 96%); 218(7); 205(21); 190(39); 158(27); 136(100); 108(76); UV (Ethanol): λ_{max} 245 nm (lg ε = 3.75); 284(4.01); 317 s (3.62); 330(3.71).

3-Cyano-2-ethylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**4b**)

18 g (0.1 mol) **1** werden mit 23.4 g (0.15 mol) Ethyljodid nach der Vorschrift für **4a** umgesetzt. Schmp. 172–174° (Aceton). Ausb. 45%. C₁₃H₁₁NOS₂ (247.3) Ber.: C, 58.28; H, 3.67; N, 5.66; Gef.: C, 58.29; H, 3.55; N, 5.53%. IR (KBr): 2225 (CN); 1630 cm⁻¹ (CO); UV (Ethanol): λ_{max} = 245 nm (lg ε = 4.04); 285(4.27); 317 s (3.93); 330(4.0). MS: m/e = 247 (M⁺).

3-Cyano-2-benzylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**4c**)

18 g (0.1 mol) **1** werden mit 25.7 g (0.15 mol) Benzylbromid, wie unter **4a** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Schmp. 208–209° (Aceton). Ausb. 65%. C₁₇H₁₁NOS₂ (309.4) Ber.: C, 66.00; H, 3.59; N, 4.53; Gef.: C, 65.75; H, 3.37; N, 4.35%. IR (KBr): 2225(CN); 1625 cm⁻¹ (CO); UV (Ethanol): λ_{max} 246 (lg ε = 3.22); 286(3.40); 318 s (3.10); 332(3.17); MS: m/e 309 (M⁺).

o-Chlorbenzoyl-cyano-dithioessigsäuremethylester (**5**)

Analog der Vorschrift für **4a** unter Verwendung von 14.2 g (0.1 mol) Methyljodid. Nach dem Eingiessen in Eiswasser wird ein Feststoff abgesaugt, der identisch mit **4a** ist (Ausb. 59%). Beim Ansäuern des Filtrats mit verd. Salzsäure entsteht ein gelber Niederschlag. Schmp. 100–102° (Methanol). Ausb. 38%. C₁₁H₈ClNOS₂ (269.8) Ber.: C, 48.97; H, 2.99; N, 5.19; Gef.: C, 49.45; H, 3.07; N, 5.19%. IR (KBr): 2220 (CN) cm⁻¹; ¹HNMR (CDCl₃): δ = 2.70 (s, SCH₃); 7.46 (m, arom. H); 16.36 ppm (breit, s, OH...S).

3-Cyano-2-alkylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane **6**

Die Darstellung erfolgt analog zu **4a**. Anstelle des Methyljodids werden 0.15 mol Bromacetone, *p*-Bromphenacylbromid bzw. *p*-Nitrobenzylchlorid zugetropft. Feststoffe werden zuvor in 30 ml DMSO gelöst. Mit Bromnitromethan entsteht unter den angewandten Reaktionsbedingungen sofort **7d**.

3-Cyano-2-acetylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**6a**). Schmp. 158–160° (Rohprodukt, beginnt beim Umkristallisieren zu cyclisieren). Ausb. 69%. C₁₃H₉NO₂S₂ (275.4) Ber.: C, 56.70; H, 3.30; N, 5.08; Gef.: C, 56.63; H, 3.36; N, 4.88%. IR (KBr): 2220 (CN); 1720 1640 cm⁻¹ (CO). MS: m/e = 275 (M⁺).

3-Cyano-2-phenacylmercapto-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**6b**). Schmp. 170–173° (Rohprodukt, beginnt beim Umkristallisieren zu cyclisieren). Ausb. 56%. C₁₄H₁₁NO₂S₂ (337.4) Ber.: C, 64.07; H, 3.29; N, 4.15; Gef.: C, 63.97; H, 3.00; N, 4.04%. IR (KBr): 2220 (CN); 1685, 1635 cm⁻¹ (CO). MS: m/e = 337 (M⁺).

3-Cyano-2-(*p*-nitrobenzylmercapto)-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**6c**). Schmp. 208–210° (Aceton). Ausb. 76%. C₁₇H₁₀N₂O₄S₂ (354.4) Ber.: C, 57.62; H, 2.84; N, 7.90; Gef.: C, 58.06; H, 2.73; N, 7.90%. IR (KBr): 2225 (CN); 1630 cm⁻¹ (CO).

Thieno[2,3-*b*]-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane **7**

0.005 mol des entsprechenden 3-Cyano-2-alkylmercapto-1-thiochromons **6** werden in der gerade ausreichenden Menge siedendem DMF gelöst und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird aus DMF/A-Kohle umkristallisiert.

2-Acetyl-3-amino-thieno[2,3-*b*]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**7a**). Schmp. 249–250° (DMF). Ausb. 72%. C₁₃H₉N₂O₂S₂ (275.4) Ber.: C, 56.70; H, 3.30; N, 5.08; Gef.: C, 56.98; H, 3.31; N, 5.16%. IR (KBr): 3440, 3330 (NH); 1645, 1610 cm⁻¹ (CO); MS: m/e = 275 (M⁺, 100%); 260(98); 245(18); 232(90); 214(8); 205(37); 188(74); 177(27); 160(31); 145(12); 137(33); 121(10); 109(29); 96(35).

3-Amino-2-benzoyl-thieno[2,3-*b*]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**7b**). Schmp. 198–200° (CH₂CN). Ausb. 81%. C₁₄H₁₁NO₂S₂ (337.4) Ber.: C, 64.07; H, 3.29; N, 4.15; Gef.: C, 63.87; H, 3.12; N, 4.00%. IR (KBr): 3435, 3315 (NH); 1630, 1605 cm⁻¹ (CO).

3-Amino-2-nitro-thieno[2,3-*b*]-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (**7d**). Schmp. 294–296° (DMF). Ausb. 16%. C₁₇H₈N₂O₄S₂ (278.3) Ber.: C, 47.48; H, 2.17; N, 10.07; Gef.: C, 47.65; H, 1.83; N, 10.13%. IR (KBr): 3450, 3310 (NH); 1635 cm⁻¹ (CO); m/e = 278 (M⁺).

3-Anilino-3-alkylmercapto-2-(o-chlorbenzoyl)-acrylnitril 8

9.0 g (0.05 mol) **1** werden in 50 ml *abs.* DMF gelöst. Die auf 0° gekühlte Lösung wird unter Rühren portionsweise mit 1.2 g (0.05 mol) Natriumhydrid versetzt. Ohne weitere Kühlung tropft man anschließend langsam 6.75 g (0.05 mol) Phenylisothiocyanat zu. Dabei sollte die Temperatur 25° nicht übersteigen. Dann wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, und im Anschluss daran werden 0.05 mol Methyljodid, Bromaceton bzw. Phenacylbromid (gelöst in 30 ml DMF) unter gelinder Kühlung zugetropft. Es wird noch 1 h gerührt. Die Lösung wird in 150 ml Eiswasser eingegossen und der gebildete Niederschlag abgesaugt.

3 - Anilino - 3 - methylmercapto - 2 - (o-chlorbenzoyl) - acrylnitril (8a). Schmp. 142-143° (Ethanol). Ausb. 51%. $C_{17}H_{14}ClN_2OS$ (328.8) Ber.: C, 62.10; H, 3.98; N, 8.52; Gef.: C, 62.16; H, 3.72; N, 8.47%. IR (KBr): 2215 (CN); 1605 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 328 (M^+).

3 - Acetylmethylmercapto - 3 - anilino - 2 - (o-chlorbenzoyl) - acrylnitril (8b). Schmp. 168-169° (Ethanol). Ausb. 62%. $C_{19}H_{16}ClN_2O_2S$ (370.9) Ber.: C, 61.53; H, 4.08; N, 7.57; Gef.: C, 61.61; H, 4.00; N, 7.50%. IR (KBr): 3250 (breit, NH); 2210 (CN); 1630, 1600 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 370 (M^+).

3 - Anilino - 3 - phenacylmercapto - 2 - (o-chlorbenzoyl) - acrylnitril (8c). Schmp. 152-154° (Ethanol). Ausb. 73%. $C_{20}H_{16}ClN_2O_2S$ (432.9) Ber.: C, 66.59; H, 3.96; N, 6.47; Gef.: C, 66.46; H, 4.03; N, 6.58%. IR (KBr): 3250 (breit, NH); 2215 (CN); 1630, 1605 cm^{-1} (CO).

Anilino(thiocarbonyl)-o-chlorbenzoylacetonitril (10)

Die Umsetzung erfolgt zunächst entsprechend der Arbeitsvorschrift für **8a**. Anstatt Methyljodid zuzugeben, wird sofort in Eiswasser eingegossen, von einer eventuell gebildeten Trübung abfiltriert und mit kalter, verd. Salzsäure versetzt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt. Schmp. 137-139° (Ethanol). Ausb. 47%. $C_{16}H_{11}ClN_2OS$ (314.8) Ber.: C, 61.05; H, 3.52; N, 8.90; Gef.: C, 61.41; H, 3.32; N, 8.80%. IR (KBr): 3300 (NH); 2215 cm^{-1} (CN); MS: *m/e* = 314 (M^+); ¹HNMR(CDC₃): δ = 7.38 (m, arom. H); 9.15 (breit, s, NH); 16.53 ppm (breit, s, OH, -S).

3 - Cyano - 2 - methylmercapto - 1 - phenyl - 4(1H)chinolon (11a)

1.65 g (0.005 mol) **8a** werden in 30 ml DMF gelöst und mit 0.36 g (0.015 mol) Natriumhydrid versetzt. Es wird 3 h auf 100° erwärmt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch mit 60 ml Wasser verdünnt und der gebildete Niederschlag abgesaugt. Schmp. 243-245° (Ethanol). Ausb. 96%. $C_{17}H_{13}N_2OS$ (292.4) Ber.: C, 69.83; H, 4.14; N, 9.58; Gef.: C, 69.51; H, 4.08; N, 9.49%. IR (KBr): 2225 (CN); 1630 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 292 (M^+).

3(5)-Anilino-5(3)-(o-chlorphenyl)-4-cyano-pyrazol (12) und 3(5)-Anilino-5(3)-anilino-4-(o-chlorbenzoyl)-pyrazol (15)

3.3 g (0.01 mol) **8a** werden in 30 ml Ethanol gelöst, mit 1.6 ml Hydrazinhydrat (80 proz.) versetzt und 6 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der auskristallisierte Feststoff **12** abgesaugt. Schmp. 221-222° (Ethanol). Ausb. 20%. $C_{18}H_{13}ClN_4$ (294.7) Ber.: C, 65.22; H, 3.76; N, 19.01; Gef.: C, 65.07; H, 3.86; N, 19.05%. IR (KBr): 3225, 3060 (NH); 2240 cm^{-1} (CN); MS: *m/e* = 294 (M^+). Beim Eindampfen des Filtrats wurde **15** isoliert. F. 199-200° (Ethanol). Ausb. 26%. $C_{18}H_{13}ClN_4O$ (312.8) Ber.: C, 61.44; H, 4.19; N, 17.91; Gef.: C, 61.62; H, 4.14; N, 17.90%. IR (KBr): 3460, 3350, 3300, 3200 (NH); 1635 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 312 (M^+).

3(5)-Amino-5(3)-anilino-4-(o-chlorbenzoyl)-pyrazol (15)

1.6 g (0.05 mol) **10** und 0.5 g (0.01 mol) Hydrazinhydrat werden in 30 ml Ethanol gelöst. Man gibt portionsweise unter Rühren und Wasserkühlung 2.5 g gelbes Quecksilber(II)-oxid hinzu. Anschließend wird noch eine 1 h gerührt und dann filtriert, mit 20 ml heissem Ethanol gewaschen und das Filtrat *i. Vak.* eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird mehrmals mit Ethanol/A-Kohle behandelt. F. 198-200° (Ethanol). Ausb. 65%. $C_{18}H_{13}ClN_4O$ (312.8) Ber.: C, 61.44; H, 4.19; N, 17.91; Gef.: C, 61.68; H, 4.12; N, 18.11%. IR (KBr): 3460, 3350, 3300 (NH); 1635 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 312 (M^+).

3-Amino-5-anilino-4-(o-chlorbenzoyl)-thiophen-2-carbonitril (16)

Analog der allgemeinen Vorschrift für **8** unter Verwendung von 3.2 ml (0.05 mol) Chloracetonitril. Schmp. 210-212° (Aceton). Ausb. 48%. $C_{18}H_{12}ClN_2OS$ (353.8) Ber.: C, 61.11; H, 3.42; N, 11.88; Gef.: C, 61.21; H, 3.66; N, 11.88%. IR (KBr): 3440, 3335, 3140 (NH); 2200 (CN); 1640 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 353 (M^+).

3-Amino-9-phenyl-4,9-dihydro-thieno[2,3-b]chinolin-4-one 17

0.005 mol **8b** bzw. **8c** werden in 40 ml *abs.* DMF gelöst und mit 0.24 g (0.01 mol) Natriumhydrid versetzt (Inertgasatmosphäre). Es wird unter Rühren 3 h auf 100° erwärmt und nach dem Abkühlen in 100 ml Wasser eingegossen; der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert.

2 - Acetyl - 3 - amino - 9 - phenyl - 4,9 - dihydro-thieno[2,3-b]chinolin - 4 - on (17b). Schmp. 296-300° (DMF). Ausb. 65%. $C_{20}H_{16}N_2O_2S$ (334.4) Ber.: C, 68.25; H, 4.22; N, 8.38; Gef.: C, 68.29; H, 4.35; N, 8.59%. IR (KBr): 3450, 3330, 3070 (NH); 1655, 1630 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 334 (M^+ , 100%); 319(94); 305(19); 291(58); 264(25); 258(62); 236(10); 229(15); 121(13); 105(13).

3 - Amino - 2 - benzoyl - 9 - phenyl - 4,9 - dihydro-thieno[2,3-b]chinolin - 4 - on (17c). Schmp. 292-295° (DMF). Ausb. 60%. $C_{24}H_{18}N_2O_2S$ (396.5) Ber.: C, 72.70; H, 4.07; N, 7.07; Gef.: C, 73.11; H, 4.12; N, 7.18%. IR (KBr): 3425, 3300, 3110 (NH); 1650, 1630 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 396 (M^+ , 100%); 319(33); 291(7); 258(13); 247(27); 105(27).

(4-Oxo-3-phenylthiazolidin-2-yliden)-o-chlorbenzoylacetonitril (18)

Die Umsetzung erfolgt analog der Arbeitsvorschrift für **8**. Als Alkylierungsmittel werden 7.65 g (0.05 mol) Bromessigsäuremethylester verwendet. Es wird noch 3 h gerührt, in 150 ml Eiswasser eingegossen und der Niederschlag abgesaugt. Schmp. 223-225° (CH₂CN). Ausb. 77%. $C_{18}H_{11}ClN_2O_2S$ (354.8) Ber.: C, 60.93; H, 3.12; N, 7.89; Gef.: C, 60.98; H, 3.11; N, 8.02%. IR (KBr): 2220 (CN); 1760, 1640 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 354 (M^+ , 84%); 337(50); 319(64); 312(55); 291(34); 277(60); 249(51); 215(91); 201(25); 187(75); 173(23); 167(39); 141(98); 139(100); 119(37); 111(95).

(3-Phenylthiazolidin-2-yliden)-o-chlorbenzoylacetonitril (19)

9.0 g (0.05 mol) **1** werden in 50 ml *abs.* DMF gelöst. Die auf 0° gekühlte Lösung wird unter Rühren portionsweise mit 2.4 g (0.1 mol) Natriumhydrid versetzt. Anschließend werden ohne Kühlung 6.75 g (0.05 mol) Phenylisothiocyanat zugetropft. Es wird weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann werden 9.4 g (0.05 mol) 1,2-Dibromethan zugetropft und noch 1 h gerührt. Das Gemisch wird in 150 ml Eiswasser eingegossen und der Niederschlag abgesaugt. Schmp. 219-221° (Ethanol). Ausb. 37%. $C_{18}H_{13}ClN_2OS$ (340.8) Ber.: C, 63.44; H, 3.84; N, 8.22; Gef.: C, 63.62; H, 3.82; N, 8.15%. IR (KBr): 2210 (CN); 1620 cm^{-1} (CO); MS: *m/e* = 340 (M^+).

Danksagung—Herrn Prof. Dr. M. Augustin danke ich für anregende Diskussionen

LITERATUR

- ¹W.-D. Rudorf und M. Augustin, *D.P. (DDR)* 119041.
²M. Augustin, W.-D. Rudorf und U. Schmidt, *Tetrahedron* **32**, 3055 (1976).
³W.-D. Rudorf und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* im Druck.
⁴M. S. Chauhan und I. W. J. Still, *Canad. J. Chem.* **53**, 2880 (1975).
⁵D. Schumann, E. Frese und A. Schönberg, *Chem. Ber.* **102**, 3192 (1969).
⁶W.-D. Rudorf und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **319**, 545 (1977).
⁷J. H. Adams, P. Gupta, M. S. Khan, J. R. Lewis und R. A. Watt, *J. C. S. Perkin J.* **2089** (1976).
⁸N. S. Wulfsson, *Org. Zwischenprodukte Farbstoffe, Samml. Aufsätzen* **2**, 128-136, (1961); vgl. *C.* 1963, 2810.