

Herstellung und Reaktionsverhalten eines schwefelverbrückten Bischinolons

Werner Löwe* und Annette Kietzmann

Institut für Pharmazie der Freien Universität Berlin, Königin-Luise-Str. 2+4, 14195 Berlin

Eingegangen am 24. April 1994

Ausgehend vom tosylierten Enaminon **5** lassen sich mit Essigsäure, Sulfurylchlorid und Thionylchlorid die neuen Chinolon-Derivate **3**, **8**, **9** und **10** herstellen. Das schwefelverbrückte Bischinolon **8** gibt bei der Alkylierung die *N*-Alkylprodukte **11** und **12**. Die Dehydratisierung von **8** führt zum neuen Heterocyclus **13**. Aus Verbindung **8** entsteht mit POCl_3 das 4-Chlorchinolin-Derivat **14**, aus dem das Sulfoxid **15** herstellbar ist. Verbindung **14** reagiert mit Thioharnstoff zum Isothiuroniumsalz **16**. Dieses kann entweder durch Erhitzen oder über das Thion **17** nach H_2S -Eliminierung in das Dithiinobischinolin **18** übergeführt werden.

Mit dem Ziel, neue 4-Chinolone herzustellen, wurde die Reaktion des Enaminons **5**, das sich vom 2-Aminophenylethanon **1** ableitet, mit Essigsäure, Sulfurylchlorid und Thionylbromid untersucht. In diesem Zusammenhang sollte insbesondere ein einfaches Verfahren zur Gewinnung schwefelverbrückter Bischinolone gefunden werden. Solche Verbindungen können als Modellsubstanzen auf dem Weg zu schwefelverbrückten Bischloroquinanalogen hilfreich sein.

Zunächst wurde Verbindung **1** mit *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal umgesetzt (Schema 1). Dabei entstand anstelle eines erwarteten Enaminons das bereits beschriebene *N*-Formylderivat **2**¹⁾. Um die unerwünschte Konkurrenz der Amino- mit der Methylgruppe auszuschalten, wurde **1** zur *N*-Tosylverbindung **4**²⁾ umgesetzt, die jetzt mit dem Acetal zum gewünschten Enaminon **5** reagiert.

Erhitzt man **5** mit Essigsäure, so erhält man sofort das tosylierte 4-Chinolon **3**. Dessen Bildung läßt sich am besten durch Addition der NH-Gruppe an die Enamin-Doppelbindung erklären. Über ein nicht faßbares Aminoal **6** entsteht nach Dimethylamin-Eliminierung die Verbindung **3** (Weg a). Der Bildungsweg ist mit der Chromonsynthese nach Föhlisch vergleichbar³⁾.

Dieser Reaktionsverlauf wird durch die Umsetzung des Enaminons **5** mit Sulfurylchlorid bewiesen, denn das zunächst entstehende Aminoal **6** wird sofort chloriert und in Form der geminalen Dichlorverbindung **9** abgefangen (Weg b).

Anders verläuft die Reaktion von **5** mit Thionylbromid. Hierbei wird das Hydrobromid des Bischinolons **7** erhalten. Verbindung **7** enthält vier Chinolonanteile, ist aber nur doppelt protoniert. Legt man eine Protonierung am Stickstoff zugrunde^{4,5)}, so wäre ein assoziiertes Vorliegen des Salzes, bei dem die Symmetrie des Gesamtsystems erhalten bleibt, vorstellbar. Die Bildung von **7** erfolgt durch eine Reaktion von Dischwefeldibromid, das aus dem Thionylbromid gebildet wird (Gl. 1), mit den α -C-Atomen zweier

Synthesis and Properties of a Sulfur-bridged Bisquinolone

Starting with the tosylated enaminone **5**, the novel quinolone derivatives **3**, **8**, **9**, and **10** were formed by reactions with acetic acid, sulfuryl chloride, and thionyl bromide, respectively. Alkylation of the sulfur-bridged bisquinolone **8** yields the *N*-substituted quinolones **11** and **12**. Dehydration of **8** leads to the novel heterocyclic system **13**. Reaction of **8** with POCl_3 affords the 4-chloroquinoline derivative **14**, from which the sulfoxide **15** can be obtained. The quinoline **14** reacts with thiourea to give the isothiuronium salt **16**. Compound **16** is converted into the dithiino bisquinoline **18** either by heating or via the thione **17** by H_2S elimination.

Enaminone **5**^{6,7)}. Die dabei freigesetzte Bromwasserstoffsäure begünstigt eine Cyclisierung zu **7** unter Dimethylaminabspaltung.

Neben Verbindung **7** fällt das 3,6-Dibromchinolon **10**⁸⁾ in Abhängigkeit von der Reinheit des Thionylbromids in mehr oder weniger hohen Ausb. an. Gemäß der Zerfallsgleichung des Thionylbromids (Gl. 1) ist für diese Bromierungsreaktion der hohe Bromanteil verantwortlich.

Aus Verbindung **7** kann das angestrebte schwefelverbrückte Bischinolon **8** mit Pyridin freigesetzt werden.

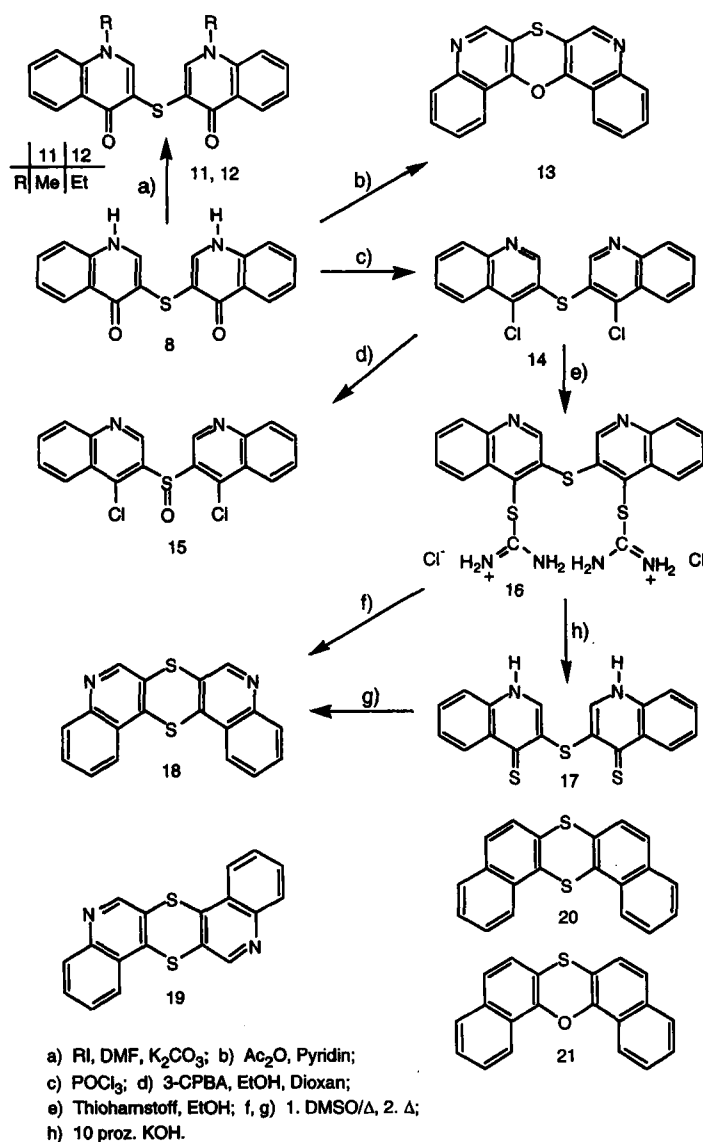
Daß Substanz **8** eine 4-Chinolonstruktur besitzt, wird durch ein Resonanzsignal bei 175 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum, das nur einem Carbonylkohlenstoff zugeordnet werden kann, bewiesen.

Bei der Reaktion des 4-Chinolons **8** mit Iodmethan bzw. Iodethan sind verschiedene Produkte denkbar⁹⁾ (Schema 2). So könnte eine *O*- oder eine *N*-Alkylierung eintreten. Zusätzlich wäre beim Thioether **8** auch noch eine Alkylierung am Schwefel vorstellbar. Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer *N*-Alkylierung kann mit Hilfe der NMR-Spektren getroffen werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **11** fehlt das Signal des NH-Protons, das bei **8** bei 12.05 ppm registriert wird. Stattdessen erscheint eine Methylresonanz mit doppeltem Protonensatz. Eine Alkylierung am Schwefel kann somit ausgeschlossen werden. Eine endgültige Entscheidung zugunsten einer *N*-Alkylierung kann mit Hilfe des ^{13}C -NMR-Spektrums getroffen werden. Aufgrund der Symmetrie des Systems erscheinen nur die Hälfte der Kohlenstoffsignale. Außerdem kann das bei 177.7 ppm in Resonanz tretende Kohlenstoffatom nur einem Carbonylkohlenstoff zugeordnet werden.

Die Ethylierung von **8** verläuft analog, was durch den Spektrenvergleich der Verbindung **12** mit **11** bestätigt werden kann.

In der Absicht *N*- oder *O*-Acetylderivate herzustellen, wurde Verbindung **8** mit Acetanhydrid/Pyridin (1:1) erwärmt. Aus den Analysen und Spektren ergaben sich aber keine Hinweise auf eine Acylierung. Stattdessen hat unter



Schema 2

Experimenteller Teil

Schmp. (nicht korrigiert): Linstrom-Gerät.- Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Instituts für Pharmazie der FU Berlin.- IR: Perkin-Elmer-Spektralphotometer 297.- $^1\text{H-NMR}$: Bruker WM 250.- $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker WM 250.- MS: Finnigan MAT Bremen CH-7A.

2-Formylaminophenyl-1-ethan-1-on (2)

2.7 g (20 mmol) 2-Aminophenyl-1-ethan-1-on (1) in 15 ml absol. Xylol werden mit 4.4 g (30 mmol) *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal 1 h rückfließend erhitzt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels verbleibt ein öliges Rückstand, der durch Verreiben mit Petroläther und Ether verfestigt wird. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: Farblose Kristalle, Schmp. 77-78°C (Lit.¹⁾: 79°C), Ausb. 22%.

1-Tosyl-1,4-dihydrochinolin-4-on (3)

0.5 g (1.4 mmol) 5 werden in 25 ml Eisessig 10 min rückfließend erhitzt. Die Lösung wird filtriert und nach dem Abkühlen mit 75 ml Wasser versetzt. Das über Nacht auskristallisierende Produkt ist bereits analysenrein: Farblose, grobe Kristallnadeln, Schmp. 125°C, Ausb. 51%.- $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$ (299.3) Ber. C 64.2 H 4.38 N 4.7 Gef. C 63.9 H 4.16 N 4.8.- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 (=CH); 2920 (CH_3); 1635 (C=O); 1335, 1170 cm^{-1} (SO_2).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ (ppm) = 2.35 (s, 3H, CH_3), 6.34 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 3-H), 7.3-8.24 (m, 8H, arom.), 8.68 (d, J = 8.7 Hz, 1H, 2-H).- MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 299 (22; M^{++}).

2-Tosylaminophenyl-1-ethan-1-on (4)

Aus 1 wird die Verbindung 4 nach Kempter²⁾ mit *p*-Toluolsulfonylchlorid hergestellt: Farblose Kristalle, Schmp. 149°C, (Lit.²⁾: 147-148°C).

3-Dimethylamino-1-(2-tosylaminophenyl)-2-propen-1-on (5)

17.4 g (60 mmol) **4** in 500 ml absol. Xylol werden mit 13.2 g (90 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbe Lösung zum Auskristallisieren 48 h bei 5°C gehalten. Die anfallenden groben, gelben Kristalle werden aus Ethanol umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Schmp. 129°C, Ausb. 68%. - $C_{18}H_{20}N_2O_3S$ (344.4) Ber. C 62.8 H 5.85 N 8.1 S 9.3 Gef. C 62.8 H 5.82 N 7.9 S 9.3. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3100-2500 (NH-chelat.); 2920 (CH₃); 2810 (N(CH₃)₂); 1630 (C=O); 1330, 1160 cm⁻¹ (SO₂). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.3 (s, 3H, Tosyl-CH₃), 2.94 (s, 3H, N-CH₃), 3.21 (s, 3H, N-CH₃), 5.77 (d, J = 12 Hz, 1H, 2-H), 7.3 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2-H, 6'-H), 7.85 (d, J = 12 Hz, 1H, 3-H), 7.03-7.91 (m, 4H, arom.), 13.04 (s, 1H, NH, austauschbar). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 344 (2; M⁺).

3,3'-Thio-bis-(1,4-dihydrochinolin-4-on)hydrobromid (7)

5.0 g (14 mmol) **5** werden mit 20 ml Thionylbromid versetzt und kurz auf 60°C erwärmt. Nach 10 min wird die Lösung je viermal mit 50 ml Ligroin gerührt und vom Bodensatz dekantiert. Die Ligroinphasen werden verworfen. Nach Vertreiben des restlichen Thionylbromids verfestigt sich der ölige, orange-rot gefärbte Bodensatz. Das Rohprodukt wird mit 100 ml Eisessig verrieben und über Nacht stehengelassen. Das anfallende Produkt wird abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, in Ethanol zum Sieden erhitzt und dann filtriert: Farbloser, amorpher Rückstand, Schmp. > 350°C, Ausb. 46%. - $C_{18}H_{13}BrN_2O_2S$ (401.3) Ber. C 53.9 H 3.26 N 7.0 S 8.0 Gef. C 54.0 H 3.04 N 7.0 S 8.2. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3040-2500 (NH-assoziiert); 1623 (C=O); 1608, 1580 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.51 (t, J = 7.7/6.9 Hz, 2H, 2x 7-H), 7.72-7.82 (m, 4H, 2x 6-H, 2x 8-H), 8.23 (dd, J = 8.3/1.2 Hz, 2H, 2x 5-H), 8.48 (s, 2H, 2x 2-H), 13.04 (s, br. 2H, 2NH, austauschbar). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 320 [97; M⁺ (fr. Base)].

3,3'-Thio-bis-(1,4-dihydrochinolin-4-on) (8)

1.0 g (3.1 mmol) **7** werden in 5 ml Pyridin suspendiert und bei Raumtemp. 1 h gerührt. Nach 12 h wird **7** abgesaugt und mit viel Ethanol gewaschen: Farblose, amorphe Substanz, Schmp. > 350°C, Ausb. 91%. - $C_{18}H_{12}N_2O_2S$ (320.4) Ber. C 67.5 H 3.78 N 8.7 S 10.0 Gef. C 67.2 H 3.43 N 8.6 S 10.1. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3240-2700 (NH-assoziiert); 1623 (C=O); 1610-1590 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.36 (t, J = 7.5 Hz, 2H, 2x 7-H), 7.55-7.70 (m, 4H, 2x 6-H, 2x 8-H), 8.00 (s, 2H, 2x 2-H), 8.11 (dd, J = 8.2/1.0 Hz, 2H, 2x 5-H), 12.05 (s, br. 2H, 2NH, austauschbar). - ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 112.4 (s, 2C, 2C-3), 118.3 (d, 2C, 2C-8), 123.5 (d, 2C, 2C-6), 124.2 (s, 2C, 2C-4a), 125.0 (d, 2C, 2C-5), 131.6 (d, 2C, 2C-7), 139.2 (d, 2C, 2C-2), 140.9 (s, 2C, 2C-8a), 175.0 (s, 2C, 2C-4). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 320 (87; M⁺).

3,3-Dichlor-2-dimethylamino-1-tosyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-4-on (9)

200 mg (0.58 mmol) **5** werden in 2 ml Sulfurylchlorid gelöst. Nach Zugabe von 5 ml Wasser entsteht ein farbloser Niederschlag, der aus Ethanol umkristallisiert wird: Farblose Kristalle, Schmp. 134°C, Ausb. 83%. - $C_{18}H_{18}Cl_2N_2O_3S$ (413.3) Ber. C 52.3 H 4.39 N 6.8 Gef. C 52.5 H 4.36 N 6.7. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2950 (CH₃); 2800 (N(CH₃)₂); 1710 (C=O); 1350, 1165 cm⁻¹ (SO₂). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 2.25 (s, 6H, N(CH₃)₂), 2.34 (s, 3H, CH₃), 6.00 (s, 1H, 2-H), 7.25 (t, J = 7.3 Hz, 1H, 7-H), 7.41 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 3'-H, 5'-H), 7.72 (t, J = 7.1 Hz, 1H, 6-H), 7.9 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 8-H), 7.95-8.01 (m, 3H, 5-H, 2'-H, 6'-H). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 412 (42; M⁺).

3,6-Dibrom-1,4-dihydrochinolin-4-on (10)

Nach Einengen der Mutterlauge von **7** i.Vak. fällt ein gelblicher Rückstand an, der aus Ethanol/Aktivkohle umkristallisiert wird: Farblose Kristalle, Schmp. > 350°C (Lit.⁸⁾: 320°C), Ausb. je nach Reinheit des SOBr₂: 12-90%. - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.59 (d, J = 8.9 Hz, 1H, 8-H), 7.85 (dd, J = 8.9/2.3 Hz, 1H, 7-H), 8.22 (d, J = 2.3 Hz, 1H, 5-H), 8.55 (s, 1H, 2-H), 12.47 (s, br. 1H, NH, austauschbar). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 301 (50; M⁺).

3,3'-Thio-bis-(1-methyl-1,4-dihydrochinolin-4-on) (11)**3,3'-Thio-bis-(1-ethyl-1,4-dihydrochinolin-4-on) (12)**

100 mg (0.3 mmol) **8** werden in 20 ml wasserfreiem DMF suspendiert und unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 0.5 g K₂CO₃ und 1.0 ml Iodmethan, bzw. -ethan wird weitere 2 h unter Rühren rückfließend erhitzt. Nach Vertreiben des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 10 ml 10 proz. Natriumthiosulfat-Lösung zum Sieden erhitzt und filtriert. Der anfallende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

11: Farblose Kristalle, Schmp. 321°C, Ausb. 92%. - $C_{20}H_{16}N_2O_2S \cdot H_2O$ (366.4) Ber. C 65.6 H 4.95 N 7.6 Gef. C 66.0 H 4.81 N 7.5. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3035 (=CH); 2930 (N-CH₃); 1618 (C=O); 1601 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 3.85 (s, 6H, 2CH₃), 7.35-7.81 (m, 6H, arom.), 8.14 (s, 2H, 2x 2-H), 8.20 (dd, J = 8.2/1.0 Hz, 2H, 2x 5-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 41.2 (q, 2C, 2CH₃), 113.6 (s, 2C, 2C-3), 116.2 (d, 2C, 2C-8), 125.0 (d, 2C, 2C-6), 127.6 (s, 2C, 2C-4a), 128.0 (d, 2C, 2C-5), 132.9 (d, 2C, 2C-7), 141.2 (s, 2C, 2C-8a), 150.7 (d, 2C, 2C-2), 177.7 (s, 2C, 2C-4). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 348 (86; M⁺).

12: Farblose Kristalle, Schmp. 213°C, Ausb. 58%. - $C_{22}H_{20}N_2O_2S$ (376.5) Ber. C 70.2 H 5.35 N 7.4 Gef. C 70.1 H 5.38 N 7.4. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3025 (=CH); 2972, 2925 (CH₂, CH₃); 1620 (C=O); 1600 cm⁻¹ (C=C). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 1.34 (t, J = 7.0 Hz, 6H, 2CH₃), 4.31 (q, J = 7.0 Hz, 4H, 2CH₂), 7.39-7.77 (m, 6H, arom.), 8.19 (s, 2H, 2x 2-H), 8.23 (dd, J = 7.8/1.0 Hz, 2H, 2x 5-H). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 376 (100; M⁺).

1,4-Oxathiino-[3,2-c:5,6-c']-bis-chinolin (13)

600 mg (1.9 mmol) **8** werden in 30 ml Acetanhydrid und 30 ml Pyridin 2 h rückfließend erhitzt. Die entstandene Lösung wird auf Eis gegossen und 10 min gerührt. Das anfallende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Schmp. 207°C, Ausb. 21%. - $C_{18}H_{10}N_2OS$ (302.3). - Ber. C 71.5 H 3.33 N 9.3 Gef. C 70.9 H 2.86 N 9.3. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3020 (=CH); 1610 (C=C); 1350 (C=N); 1240, 1100 cm⁻¹ (C-O-C). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.71-7.88 (m, 4H, 2-H, 3-H, 11-H, 12-H), 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 1-H, 13-H), 8.43 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 4-H, 10-H), 8.7 (s, 2H, 6-H, 8-H). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 302 (100; M⁺).

3,3-Thio-bis-(4-chlorchinolin) (14)

1.0 g (3.1 mmol) **8** werden mit 30 ml POCl₃ 45 min auf 120°C erwärmt und anschließend 1 h bei 150°C rückfließend erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird auf Eis gegossen und gerührt. Dann wird mit 67 g NaOH in 500 ml Wasser versetzt. Das anfallende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: Farblose, feine Nadeln, Schmp. 129°C, Ausb. 91%. - $C_{18}H_{10}Cl_2N_2S$ (356.3) Ber. C 60.5 H 2.82 N 7.8 Gef. C 60.2 H 2.76 N 7.7. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3040 (=CH); 1610 (C=C); 1335 cm⁻¹ (C=N). - ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ (ppm) = 7.82-8.24 (m, 8H, arom.), 8.77 (s, 2H, 2x 2-H). - MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 356 (100; M⁺).

3,3'-Bis-(4-chlorchinolyl)-sulfoxid (15)

300 mg (0.84 mmol) **14** werden in 18 ml Dioxan gelöst und unter Rühren mit 300 mg (1.72 mmol) 3-CPBA, gelöst in 18 ml Chloroform, versetzt. Nach 6 d Rühren wird der nach Vertreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand in wenig Ethanol zum Sieden erhitzt, abfiltriert und aus DMF umkristallisiert: Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 225-227°C, Ausb. 77%. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ (372.3) Ber. C 57.9 H 2.7 N 7.5 Gef. C 57.4 H 2.56 N 7.5.- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3057 (=CH); 1612 (C=C); 1340 (C=N); 1064 cm^{-1} (S=O).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ (ppm) = 7.86-8.33 (m, 8H, arom.), 9.28 (s, 2H, 2x 2-H).- MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 372 (31; M^{++}).

3,3'-Thio-bis-(chinolin-4-yl-isothiuronium)-dichlorid (16)

220 mg (0.62 mmol) **14** werden in 12 ml Ethanol suspendiert, mit 160 mg (2.1 mmol) Thioharnstoff versetzt und zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein gelb gefärbter Niederschlag, der sofort abfiltriert wird. Die amorphe Substanz fällt nach Rühren in Ethanol analysenrein an: Gelbe, amorphe Substanz, Schmp. 135°C (Zers.).- Ausb. 67%. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (526.5) Ber. C 45.5 H 3.82 N 15.9 Gef. C 45.5 H 3.58 N 15.9.- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3500-2700 (-NH₂, =NH₂⁺); 1650 cm^{-1} (-NH₂).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ (ppm) = 6.24 (s, br, NH, austauschbar), 7.81-7.94 (m, 4H, 2x 6-H, 2x 7-H), 8.14 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2x 8-H), 8.59 (d, J = 7.8 Hz, 2H, 2x 5-H), 9.04 (s, 2H, 2x 2-H).- MS (+FAB/Xenon, DMSO/Glycerol): m/z (rel.Int.) = 437 (8; [M (fr. Base) + H]⁺).

3,3'-Thio-bis(1,4-dihydrochinolin-4-thion) (17)

200 mg (0.38 mmol) **16** werden mit 10 ml 10proz. wäßriger KOH zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Versetzen des Filtrats mit Eisessig wird der anfallende gelbe Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: Gelbe Nadeln, Schmp. 210°C (Zers.), Ausb. 91%. $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (370.5) Ber. C 58.4 H 3.82 N 7.6 Gef. C 58.7 H 3.59 N 7.1.- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3250-2700 (NH-assoziiert); 1150 cm^{-1} (C=S).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ (ppm) = 7.53 (dt, J = 7.3/1.9 Hz, 2x 7-H), 7.70-7.79 (m, 4H, 2x 6-H, 2x 8-H), 7.92 (s, 2H, 2x 2-H), 8.76 (dd, J = 8.2/1.0 Hz, 2H, 2x 5-H), 13.18 (s, 2H, 2NH).- MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 318 (100; M-34).- HR-MS: $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (M - H₂S) Ber. 318.02855 Gef. 318.02854.

1,4-Dithiino-[3,2-c:5,6-c']-bis-chinolin (18)

Methode A: 100 mg (0.19 mmol) **16** bzw. (0.28 mmol) **17** werden in 10 ml DMSO zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml Ethanol läßt man

den entstehenden Niederschlag 12 h bei 5°C stehen. Das anfallende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: Farblose Kristalle, Schmp. 269-270°C (Lit.¹³); 314-315°C), (Lit.¹⁴); 284-285°C), (Lit.¹⁵); 270-271°C), Ausb. 81%.

Methode B: 100 mg (0.19 mmol) **16** bzw. (0.28 mmol) **17** werden im Ölbad 1 h auf 220°C trocken erhitzt. Das Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert: Farblose Kristalle, Schmp. 269-270°C, Ausb. 93%. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ (318.4) Ber. C 67.9 H 3.16 N 8.8 Gef. C 67.3 H 3.09 N 8.8.- IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 (=CH); 1340 cm^{-1} (C=N).- $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): δ (ppm) = 7.79-7.91 (m, 4H, 2-H, 3-H, 11-H, 12-H), 8.12 (dd, J = 8.5/0.9 Hz, 2H, 1-H, 13-H), 8.56 (dd, J = 7.6/1.0 Hz, 2H, 4-H, 10-H), 9.01 (s, 2H, 6-H, 8-H).- MS (80 eV): m/z (rel.Int.) = 318 (100; M^{++}).

Literatur

- 1 R. Camps, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, 34, 2703-2718.
- 2 G. Kempter, H. Noack, G. Russ, *Z. Chem.* **1963**, 3, 352-353.
- 3 B. Föhlich, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 348-349.
- 4 E. Spinner, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1237-1242.
- 5 C. Price, J. Leonhard, R. Reitsema, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1256-1259.
- 6 W. Löwe, A. Kennemann, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1984**, 317, 372-374.
- 7 M. Goldmann, *J. Org. Chem.* **1969**, 34, 3285-3289.
- 8 K. Schofield, T. Swain, *J. Chem. Soc.* **1950**, 384-392.
- 9 I. Hayakawa, N. Suzuki, K. Suzuki, Y. Tanaka, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, 32, 4914-4922.
- 10 E. Rosenhauer, H. Hoffmann, W. Heuser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, 62, 2730-2736.
- 11 A. Rennew, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1433-1436.
- 12 K. Venske, Dissertation FU Berlin, **1985**.
- 13 I. Baranowska, W. Karminski, *Rocz. Chem.* **1976**, 50, 785-788; *Chem. Abstr.* **1977**, 86, 72531x.
- 14 A. Maslankiewicz, K. Pluta, *Pol. J. Chem.* **1980**, 54, 33-40; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 95202z.
- 15 K. Pluta, *Sulfur Letters* **1991**, 13, 9-18.
- 16 K. Fries, W. Volk, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, 42, 1170-1176.
- 17 F. Mauthner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 1340-1347.

[Ph247]