

durch Chemikalienspenden der Bayer AG, Leverkusen, und Degussa, Hanau, unterstützt. – 11. Mitteilung: H. Werner, R. Feser, W. Buchner, Chem. Ber., im Druck.

- [2] Aren-Diolefin-Ruthenium(0)-Komplexe sind nach der „Grignard-Methode“ erhalten worden: J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk, S. Schmitt, Chem. Ber. 108, 273 (1975); zit. Lit.
- [3] T. A. Albright, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. auch Chem. Ber. 111, 1578 (1978).
- [4] Von Eisenkomplexen $C_6R_6FeL_2$ ($L=CO, PR_3$ etc.) sind bisher drei bekannt: $C_6Me_6Fe(CO)_2$ [S. R. Weber, H. H. Brintzinger, J. Organomet. Chem. 127, 45 (1977)], $C_6H_6Fe(PF_3)_2$ [R. Middleton, J. R. Hull, S. R. Simpson, C. H. Tomlinson, P. L. Timms, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 120] und $C_6H_5MeFe(PF_3)_2$ [D. L. William-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 94, 4042 (1972)].
- [5] a) $M=Co$: H. Werner, W. Hofmann, Chem. Ber. 110, 3481 (1977); K. Dey, H. Werner, J. Organomet. Chem. 137, C28 (1977); b) $M=Rh$: R. Feser, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1977; vgl. auch [1].
- [6] a) V. Harder, J. Müller, H. Werner, Helv. Chim. Acta 54, 1 (1971); b) H. Neukomm, H. Werner, ibid. 57, 1067 (1974).

Hydrosulfurierung-Thionierung ungesättigter Amide^[**]

Von Howard Alper, Janie K. Currie und Rajeev Sachdeva^[*]

1973 fanden Scheeren et al.^[1], daß Carbonylverbindungen von Tetraphosphordecasulfid und Natriumhydrogencarbonat in Acetonitril oder Ethern in die Thiocarbonylverbindungen überführt werden. Wir haben diese sehr nützliche Methode zur Synthese aromatischer und aliphatischer Thioketone ange-

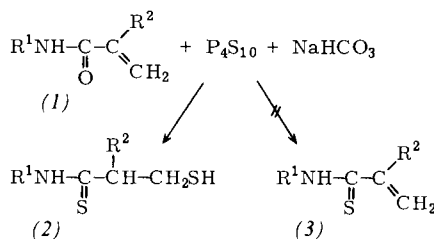


Tabelle 1. Dargestellte *N*-Aryl- β -mercaptoalkyl-thioamide (2a)–(2e).

	R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [a]
a	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	45	91–93	1.75 (t, 1 H, SH*), 2.84–3.08 (m, 4 H, CH ₂ CH ₂), 3.67 (s, 3 H, OCH ₃), 6.88 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.52 (d, 2 H, <i>o</i> -H), 8.50 (s, 1 H, NH*)
b	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	46	60–62	1.43 (d, 3 H, CH ₃), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.68–3.17 (m, 3 H, CH ₂ CH), 3.82 (s, 3 H, OCH ₃), 6.93 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.58 (d, 2 H, <i>o</i> -H)
c	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	31	125–126	1.47 (d, 3 H, CHCH ₃), 1.83 (t, 1 H, SH*), 2.23 (s, 6 H, <i>o</i> -CH ₃), 2.95 (m, 2 H, CH ₂), 3.28 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.23 (br. s, 3 H, <i>m</i> -H, <i>p</i> -H)
d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	42	89–90	1.42 (d, 3 H, CHCH ₃), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.35 (s, 3 H, <i>p</i> -CH ₃), 2.93 (m, 2 H, CH ₂), 3.20 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.32 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =8 Hz), 7.69 (d, 2 H, <i>o</i> -H)
e	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	CH ₃	56	104–106	1.40 (d, 3 H, CH ₃), 1.63 (t, 1 H, SH*), 2.55–3.20 (m, 3 H, CHCH ₂), 7.35 (d, 2 H, <i>m</i> -H, <i>J</i> =9 Hz), 7.72 (d, 2 H, <i>o</i> -H)

[a] In CDCl₃; mit D₂O austauschbare Protonen sind durch ein Sternchen markiert. *o*=C² und C⁶, *m*=C³ und C⁵, *p*=C⁴ im Phenylsubstituenten.

wendef^[2]. Als wir jedoch ungesättigte Amide mit diesen Reagentien umsetzten, trat eine interessante Reaktion zu den gesättigten Thioamiden ein.

α,β -Ungesättigte Amide (1), durch Behandlung aromatischer Amine mit Acryloyl- oder Methacryloylchlorid erzeugt, reagieren mit P₄S₁₀ und NaHCO₃ in Acetonitril in Ausbeuten von 31–56 % zu den β -Mercaptoalkyl-thioamiden (2) (Tabelle 1). Das erwartete ungesättigte Thioamid (3) wurde nicht isoliert.

¹H-NMR- (Tabelle 1) und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektren sind mit den Strukturen (2) im Einklang. In den Massenspektren treten die Molekülionen auf, die zunächst H₂S verlieren

[*] Prof. Dr. H. Alper^[+], J. K. Currie, R. Sachdeva
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario (Canada) K1N 9B4

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

und danach unter Abspaltung des Olefins in das Isothiocyanat-Radikalkation übergehen.

Die Umwandlung von (1) in (2) könnte durch Michael-Addition von SH[–] an das ungesättigte Amid unter anschließender Überführung der Carbonyl- in die Thiocarbonylfunktion vor sich gehen. Als Alternative könnte zunächst (3) entstehen und durch Michael-Addition von SH[–] das Produkt (2) bilden.

Durch die beschriebene Reaktion kann ein Thioamid mit einer Thiolgruppe erzeugt werden, die weiterführende Umsetzungen, u. a. zu Heterocyclen, ermöglicht^[3].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): Zu einer Lösung von 5–10 mmol (1) in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren 1.5 Äquivalente P₄S₁₀ und danach 6.0 Äquivalente NaHCO₃ gegeben. Die Mischung wird 1–2 h bei 70°C (oder über Nacht bei 30°C) gerührt, im Vakuum eingengt und der Rückstand mit Ether versetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird die Etherlösung getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Das rohe (2) wird durch Chromatographie an Silicagel mit Benzol/Ether (5:1) als Elutionsmittel gereinigt.

Eingegangen am 27. Juni 1978 [Z 36]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 7766-37-2 / (1b): 7274-71-7 / (1c): 54054-63-6 / (1d): 2918-73-2 / (1e): 2918-77-6 / (2a): 67523-61-9 / (2b): 67523-62-0 / (2c): 67523-63-1 / (2d): 67523-64-2 / (2e): 67523-65-3 / P₄S₁₀: 12066-62-5.

[1] J. W. Scheeren, P. H. J. Ooms, R. J. F. Nivard, Synthesis 1973, 149.

[2] Siehe z. B. H. Alper, H. N. Paik, J. Am. Chem. Soc. 100, 508 (1978).

[3] R. K. Olsen, J. O. Currie, Jr. in S. Patai: The Chemistry of the Thiol Group. Part 2. Wiley, New York 1974, S. 519ff.

Synthese von 1 λ ⁶,2,4-Thiadiazetidin-3-onen aus Tris(imido)schwefel(VI)-Derivaten und Sulfonylisocyanaten^[**]

Von Frank-Michael Tesky, Rüdiger Mews, Bernt Krebs und M. Ramakrishna Udupa^[*]

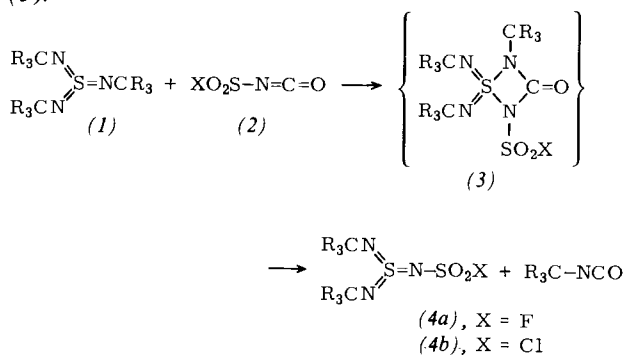
Charakteristische Reaktionen von Schwefelverbindungen des „Ypsilonontrien“-Typs (RN=)₃S^{VI} verlaufen unter Erhöhung der Koordinationszahl des zentralen S^{VI}-Atoms^[2]. Bei der Umsetzung des *tert*-Butylderivats (1), R=CH₃, mit Sulfo-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. F. M. Tesky
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Prof. Dr. B. Krebs, Dr. M. R. Udupa
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gievenacker Weg 9, D-4400 Münster

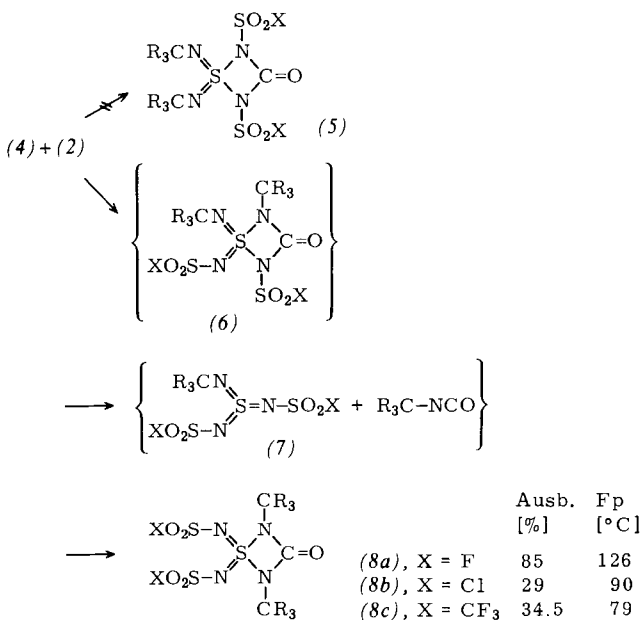
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

nylisocyanaten (2) erwarteten wir die Cycloadditionsprodukte (3).

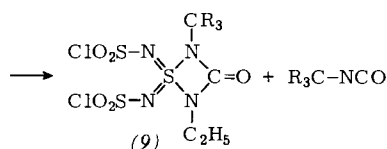
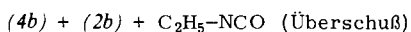


Thiadiazetidinone (3) mit einem stark elektronegativen Substituenten am Ringstickstoff sind jedoch nicht stabil; wie ihre S^{IV}-Analoge^[3] zerfallen sie unter Abspaltung von Alkylisocyanat. Wird (1) mit einem nur geringen Überschuß an (2), X = F, Cl, umgesetzt, so lassen sich die entsprechenden Monosulfonylimido-Schwefel(VI)-Verbindungen (4) in guten Ausbeuten isolieren. Die farblosen Festkörper (4a), Fp = 55°C, und (4b), Fp = 91°C, sind bei 0°C längere Zeit stabil. Die Synthesemöglichkeiten für „Ypsilontriene“ (RN=)₃S sind also nicht auf Derivate mit sperrigen Gruppen R beschränkt.

Überschüssiges (2) reagiert mit (4) weiter zu den symmetrischen Thiadiazetidinonen (8).



Daß hierbei nicht (5), sondern (6) das nächste Additionsprodukt ist, geht aus der Struktur des Endprodukts (8) hervor. Als Nachweis für das Auftreten von (7) als Zwischenprodukt sehen wir die Bildung von (9) an, die man in Gegenwart eines großen Überschusses an Ethylisocyanat beobachten kann, z. B.



Die Verbindungen (8) wurden durch Elementaranalyse und Massen-, IR- sowie NMR-Spektren charakterisiert. In den ¹H- und den ¹⁹F-NMR-Spektren erscheinen nur Singulets [(8a): δ_{SF} = +60.7, δ_{CH} = +1.646; (8b): δ_{CH} = +1.646; (8c): δ_{CF} = -78.1, δ_{CH} = +1.625]; die CO-Valenzschwingungen findet man – in Übereinstimmung mit anderen Vierringketonen^[4] – bei hohen Wellenzahlen [ν_{CO}: (8a) 1840, (8b) 1842, (8c) 1840 cm⁻¹]. Anhand der spektroskopischen Daten ist eine Unterscheidung zwischen (8) und (5) kaum möglich, erst die Röntgen-Strukturanalyse an (8a) schloß die Alternative (5) eindeutig aus.

(8a) kristallisiert orthorhombisch [Pnma, a = 16.075(4), b = 12.990(3), c = 8.071(2) Å; bei -120°C: P2₁2₁2₁, a = 15.936(4), b = 12.794(3), c = 7.934(2) Å, Z = 4]. Die Struktur wurde mit Tieftemperatur-Diffraktometerdaten nach direkten Methoden gelöst und bis R = 2.8 % verfeinert. Abbildung 1 zeigt das Molekül mit gemittelten Bindungsparametern. Die zueinander senkrechten Fragmente SN=S=NS und C₂N—S—NC₂ sind praktisch planar (Winkel im Ring: NSN 79.5(1), SNC 92.0(2), NCN 96.5(2)°).

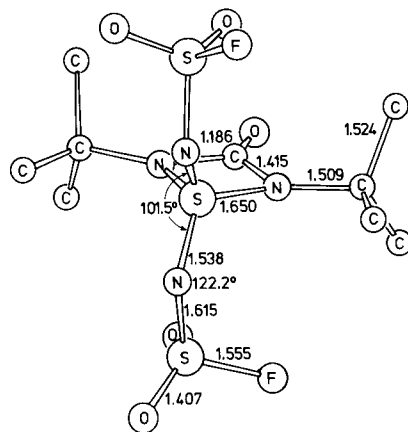


Abb. 1. Molekülstruktur des Thiadiazetidinons (8a) im Kristall mit Bindungslängen und -winkeln (Standardabweichung 0.002 bis 0.004 Å bzw. 0.2°).

Arbeitsvorschrift

a) *Bis(tert-butylimido)-halogensulfonylimido-schwefel(VI)* (4): Zu 2.0 g (8.16 mmol) (1) in 120 ml Pentan läßt man bei +10°C 8.4 mmol Halogensulfonylisocyanat (2) in 60 ml Pentan hinzutropfen. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur dekantiert man von dem an der Kolbenwand haftenden Polymer, kühlt die farblose Lösung auf -100°C und filtriert bei dieser Temperatur das ausgefallene Produkt unter Stickstoff ab. Ausbeute: 58 % (4a) [NMR: δ_{SF} = +54.0 (s), δ_{(CH₃)₃C} = +1.46 (s); MS: m/e = 271 (2.3 %) M⁺] und 63 % (4b) [NMR: δ_{(CH₃)₃C} = +1.49 (s); MS: m/e = 287 (1.5 %) M⁺].

b) *1,2,4-Thiadiazetidin-3-one* (8): Analoge Umsetzung von (1), jedoch nun mit 24.8 mmol Sulfonylisocyanat. (8a) wird durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 50–55°C gereinigt, (8b) und (8c) durch Kristallisation aus Pentan [MS: M⁺ bei m/e = 396 (2.3%), 428 (2.0%) bzw. 496 (1.8%)].

Eingegangen am 22. Mai 1978 [Z 12]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64011-17-2 / (2), X = F: 1495-51-8 / (2), X = Cl: 1189-71-5 / (3), X = F: 67506-32-5 / (3), X = Cl: 67506-33-6 / (4a): 67506-34-7 / (4b): 67506-35-8 / (8a): 67506-36-9 / (8b): 67506-37-0 / (8c): 67506-38-1.

- [1] O. Glemser, J. Wegener, Angew. Chem. 82, 324 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 309 (1970); O. Glemser, S. Pohl, F. M. Tesky, R. Mews, ibid. 89, 829 (1977) bzw. 16, 789 (1977).
- [2] F. M. Tesky, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1977.
- [3] R. Appel, M. Montenarh, Chem. Ber. 109, 2437 (1976).
- [4] L. J. Bellamy: Advances in Infrared Group Frequencies. Methuen, London 1968.