

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<sup>[\*\*]</sup>

Von Howard Alper, Janie K. Currie und Rajeev Sachdeva<sup>[\*]</sup>

1973 fanden Scheeren et al.<sup>[1]</sup>, 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-

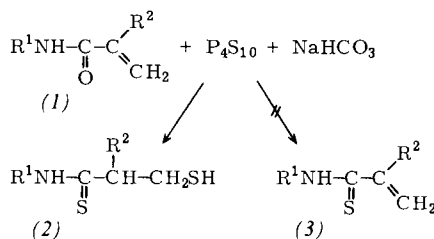


Tabelle 1. Dargestellte *N*-Aryl- $\beta$ -mercaptoalkyl-thioamide (2a)–(2e).

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	Fp [°C]	<sup>1</sup> H-NMR, $\delta$ -Werte [a]
a	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	45	91–93	1.75 (t, 1 H, SH*), 2.84–3.08 (m, 4 H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.67 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 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 <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	46	60–62	1.43 (d, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.68–3.17 (m, 3 H, CH <sub>2</sub> CH), 3.82 (s, 3 H, OCH <sub>3</sub> ), 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 <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	31	125–126	1.47 (d, 3 H, CHCH <sub>3</sub> ), 1.83 (t, 1 H, SH*), 2.23 (s, 6 H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> ), 2.95 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ), 3.28 (m, 1 H, CHCH <sub>3</sub> ), 7.23 (br. s, 3 H, <i>m</i> -H, <i>p</i> -H)
d	<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	42	89–90	1.42 (d, 3 H, CHCH <sub>3</sub> ), 1.67 (t, 1 H, SH*), 2.35 (s, 3 H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> ), 2.93 (m, 2 H, CH <sub>2</sub> ), 3.20 (m, 1 H, CHCH <sub>3</sub> ), 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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	56	104–106	1.40 (d, 3 H, CH <sub>3</sub> ), 1.63 (t, 1 H, SH*), 2.55–3.20 (m, 3 H, CHCH <sub>2</sub> ), 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 CDCl<sub>3</sub>; mit D<sub>2</sub>O austauschbare Protonen sind durch ein Sternchen markiert. *o*=C<sup>2</sup> und C<sup>6</sup>, *m*=C<sup>3</sup> und C<sup>5</sup>, *p*=C<sup>4</sup> im Phenylsubstituenten.

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

$\alpha,\beta$ -Ungesättigte Amide (1), durch Behandlung aromatischer Amine mit Acryloyl- oder Methacryloylchlorid erzeugt, reagieren mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und NaHCO<sub>3</sub> in Acetonitril in Ausbeuten von 31–56 % zu den  $\beta$ -Mercaptoalkyl-thioamiden (2) (Tabelle 1). Das erwartete ungesättigte Thioamid (3) wurde nicht isoliert.

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

[\*] Prof. Dr. H. Alper<sup>[+]</sup>, 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<sup>–</sup> 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<sup>–</sup> das Produkt (2) bilden.

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

## Arbeitsvorschrift

Synthese von (2): Zu einer Lösung von 5–10 mmol (1) in 80 ml Acetonitril werden unter Rühren 1.5 Äquivalente P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und danach 6.0 Äquivalente NaHCO<sub>3</sub> 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 (MgSO<sub>4</sub>) 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 / P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>: 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 $\lambda$ <sup>6</sup>,2,4-Thiadiazetidin-3-onen aus Tris(imido)schwefel(VI)-Derivaten und Sulfonylisocyanaten<sup>[\*\*]</sup>

Von Frank-Michael Tesky, Rüdiger Mews, Bernt Krebs und M. Ramakrishna Udupa<sup>[\*]</sup>

Charakteristische Reaktionen von Schwefelverbindungen des „Ypsilonontrien“-Typs (RN=)<sub>3</sub>S<sup>VI</sup> verlaufen unter Erhöhung der Koordinationszahl des zentralen S<sup>VI</sup>-Atoms<sup>[2]</sup>. Bei der Umsetzung des *tert*-Butylderivats (1), R=CH<sub>3</sub>, 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.