

- durch Chemikalienspenden der Bayer AG, Leverkusen, und Degussa, Hanau, unterstützt. – 11. Mitteilung: *H. Werner, R. Feser, W. Buchner*, Chem. Ber., im Druck.
- [2] Aren-Diolefins-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 $C_6R_5FeL_2$ ($L = CO, PR_3$ etc.) sind bisher drei bekannt: $C_6Me_6Fe(CO)_2$ [S. R. Weber, H. H. Bräntzinger, 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-

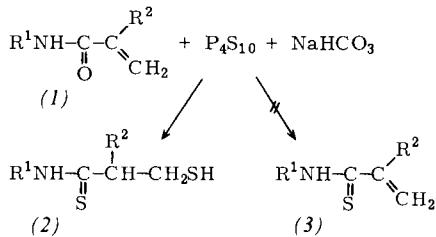


Tabelle 1. Dargestellte *N*-Aryl- β -mercaptopropanyl-thioamide (2a)–(2e).

R ¹	R ²	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR, δ -Werte [a]
a	p-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, m-H, $J = 9$ Hz), 7.52 (d, 2 H, o-H), 8.50 (s, 1 H, NH*)
b	p-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, m-H, $J = 9$ Hz), 7.58 (d, 2 H, o-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, o-CH ₃), 2.95 (m, 2 H, CH ₂), 3.28 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.23 (br. s, 3 H, m-H, p-H)
d	p-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, p-CH ₃), 2.93 (m, 2 H, CH ₂), 3.20 (m, 1 H, CHCH ₃), 7.32 (d, 2 H, m-H, $J = 8$ Hz), 7.69 (d, 2 H, o-H)
e	p-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, m-H, $J = 9$ Hz), 7.72 (d, 2 H, o-H)

[a] In $CDCl_3$; mit D_2O austauschbare Protonen sind durch ein Sternchen markiert. $o = C^2$ und C^6 , $m = C^3$ und C^5 , $p = C^4$ im Phenylsubstituenten.

wendet^[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 P_4S_{10} und $NaHCO_3$ 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 H_2S 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 P_4S_{10} und danach 6.0 Äquivalente $NaHCO_3$ gegeben. Die Mischung wird 1–2 h bei 70°C (oder über Nacht bei 30°C) gerührt, im Vakuum eingeengt und der Rückstand mit Ether versetzt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wird die Etherlösung getrocknet ($MgSO_4$) 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_4S_{10} : 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 $1\lambda^6,2,4$ -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 „Ypsilonolien“-Typs $(RN=)_3S^{[1]}$ verlaufen unter Erhöhung der Koordinationszahl des zentralen S^{VI} -Atoms^[2]. Bei der Umsetzung des *tert*-Butylderivats (1), $R = CH_3$, 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
Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

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