

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

ZUR UMSETZUNG VON ARYLMETHYLKETONEN MIT SCHWEFEL, SEKUNDÄREN AMINEN UND SCHWEFELDIOXID

Hermann Matschiner^a; Claus-Peter Maschmeier^b; Nadja Maier^b; Jens Hansen^b

^a ECH-Elektrochemie Halle GmbH, Halle/S., Germany ^b Institut für Analytische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/S., Germany

To cite this Article Matschiner, Hermann , Maschmeier, Claus-Peter , Maier, Nadja and Hansen, Jens(1993) 'ZUR UMSETZUNG VON ARYLMETHYLKETONEN MIT SCHWEFEL, SEKUNDÄREN AMINEN UND SCHWEFELDIOXID', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 84: 1, 223 — 230

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308034335

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308034335>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

ZUR UMSETZUNG VON ARYLMETHYLKETONEN MIT SCHWEFEL, SEKUNDÄREN AMINEN UND SCHWEFELDIOXID

HERMANN MATSCHINER*

*ECH-Elektrochemie Halle GmbH, Weinbergweg 23
D-06120 Halle/S., Germany*

und

CLAUS-PETER MASCHMEIER, NADJA MAIER und JENS HANSEN

*Institut für Analytische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Weinbergweg 16, D-06120-Halle/S., Germany*

(Received June 29, 1993)

The acetophenones **2** react with different sulfurdioxide-secondary amine adducts **1** and sulfur to yield the red-coloured zwitterionic 2-iminio-dithioacetates **3**. Enamines can be proved to be intermediates in this reaction. Thus enamines **5** and other derivatives such as acetophenone anil, acetophenone diethyl acetal and diphenacyl sulfide also give **3**. In the absence of **1**, **3a** react with hydrogen sulfide to form the thioamide of phenylacetic acid **8**.

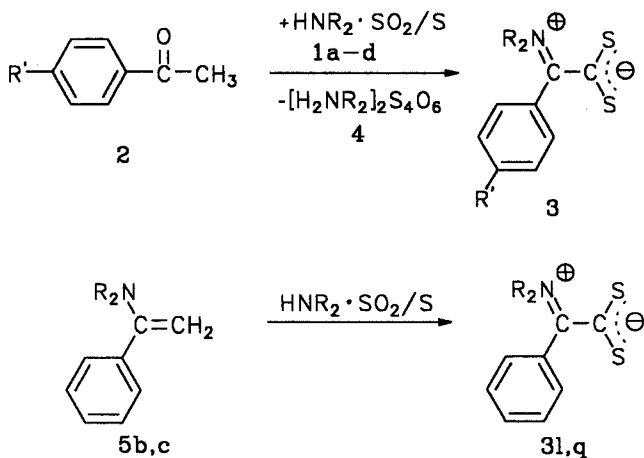
Key words: 2-Iminio-dithioacetates; iminium salts; zwitterionic; SO₂-secondary amine adducts; Willgerodt-Kindler-reaction; enamines; heptathioanones.

EINLEITUNG

Die bekannteste Reaktion von Ketonen mit Schwefel und Aminen ist die Willgerodt-Kindler-Reaktion. Trotz zahlreicher Arbeiten ist der Mechanismus dieser "Redox-Thiolierung" noch nicht vollständig geklärt.¹ Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Bildung von Enaminen beziehungsweise Iminen diskutiert, deren Bildung unter anderem durch Säuren oder wasserentziehende Mittel begünstigt wird.²⁻⁸ Der Verlauf der Willgerodt-Kindler-Reaktion wird offensichtlich bestimmt durch die Konzentration von H₂S, einem Reaktionsprodukt, das sich bei den Thiolierungsreaktionen bildet.⁶⁻⁹ Da sekundäre Amine mit Schwefeldioxid Addukte bilden, die sich rasch mit H₂O und H₂S umsetzen, ist ein Einfluß von SO₂ auf den Verlauf der Willgerodt-Kindler-Reaktion oder sogar der Nachweis von reaktiven Zwischenprodukten zu erwarten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Werden Acetophenone **2** mit Schwefel und sekundären Aminen in Gegenwart von SO₂, besser noch direkt mit den Amin-SO₂-Addukten **1** umgesetzt, bilden sich bereits bei Raumtemperatur in einer heftigen Reaktion die intensiv rotgefärbten,



| 1 | 5 | NR ₂ | 3 | NR ₂ | R' | Ausb. [%] |
|---|---|------------------|---|------------------|------------------|-----------|
| a | a | NMe ₂ | a | NMe ₂ | H | 61 |
| | | | b | | Me | 52 |
| | | | c | | Et | 25 |
| | | | d | | Pr | 40 |
| | | | e | | Bu | 57 |
| | | | f | | tBu | 55 |
| | | | g | | OBu | 57 |
| | | | h | | OMe | 14 |
| | | | i | | Ph | 61 |
| | | | k | | NMe ₂ | 13 |
| | | | l | | H | 17 |
| | | | m | | Me | 60 |
| | | | n | | tBu | 44 |
| | | | o | | Ph | 40 |
| | | | p | | OBu | 52 |
| | | | q | | H | 46 |
| | | | r | | Me | 46 |
| | | | s | | tBu | 33 |
| | | | t | | Ph | 25 |
| | | | u | | OBu | 33 |
| | | | v | | H | 37 |
| | | | w | | Me | 50 |
| | | | x | | tBu | 47 |
| | | | y | | Ph | 19 |

SCHEMA I

zwitterionisch aufgebauten 2-Iminio-dithioacetate **3**^{10,11} und Ammoniumtetrathionate **4** (Schema I).

Es ist zweckmäßig, die Umsetzung in einem Lösungsmittel, beispielsweise Acetonitril, durchzuführen. Auch aus den Enaminen **5b,c** und anderen Acetophenonderivaten wie Acetophenon-anil, Acetophenon-diethylacetal und Diphenacylsulfid werden **3** erhalten.

Es darf daher davon ausgegangen werden, daß die Bildung der 2-Iminio-dithioacetate **3** aus Acetophenonen, begünstigt durch die wasserbindende Wirkung

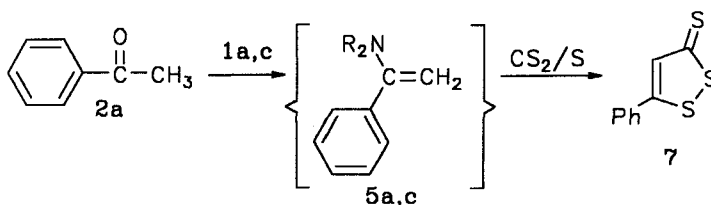
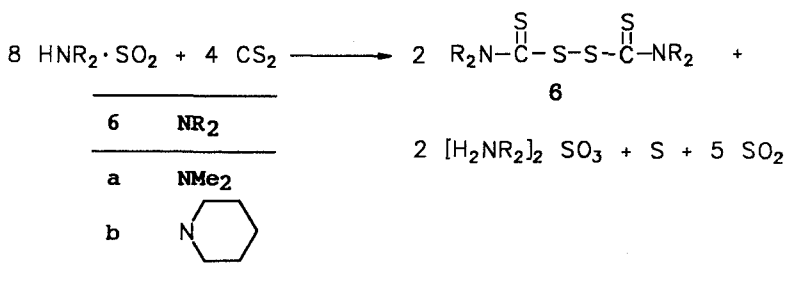
der SO_2 -Amin-Addukte, über Enamine erfolgt. Die intermediäre Enaminbildung unter Einwirkung von **1** wird auch durch die Umsetzung von Acetophenon in CS_2 mit den SO_2 -Addukten sekundärer Amine **1a,c** untermauert. Hierbei bildet sich neben den zu erwartenden Thiuramdisulfiden **6a,b**¹² 5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion **7**, das erstmals von Mayer und Mitarbeitern^{13,14} direkt aus Enaminen dargestellt wurde (Schema II).

Auf diesen Befunden gründet sich der in Schema III dargestellte Reaktionsmechanismus. Durch die primäre Enaminbildung wird die α -CH-Acidität, Voraussetzung für eine sich anschließende milde Thiolierung, erheblich gesteigert. Die Isolierung von **3** aus diesem Reaktionssystem gelingt offenbar nur, weil das entstehende reaktive H_2S schnell durch die überschüssigen SO_2 -Amin-Addukte abgefangen wird.

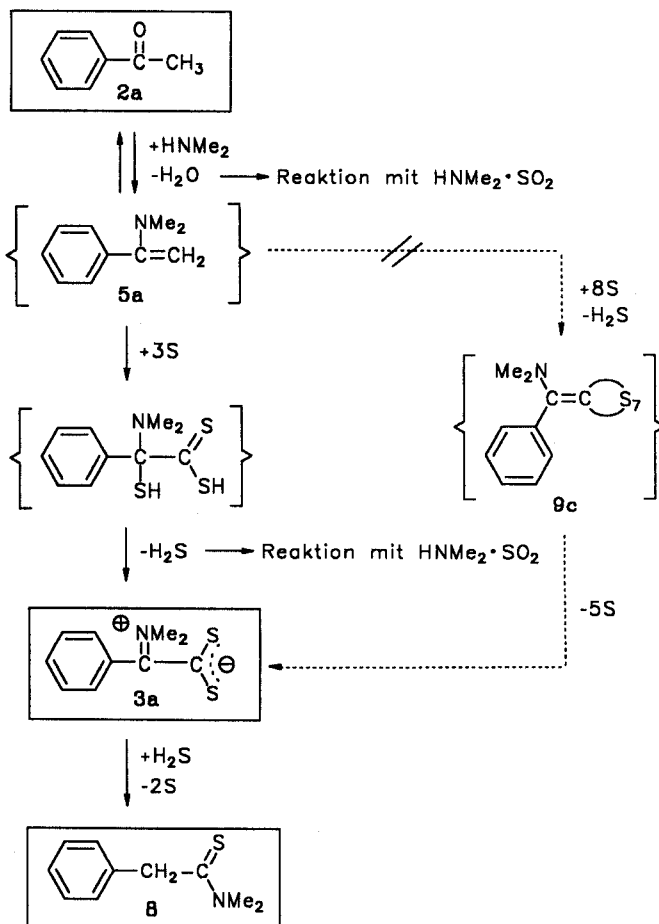
Einerseits ist eine separate Umsetzung von **3a** mit H_2S zum Thioamid **8**, einem üblichen Reaktionsprodukt der Willgerodt-Kindler-Reaktion, problemlos durchzuführen. Offensichtlich erfolgt diese Reaktion über Addition des H_2S an die CN-Doppelbindung, folgende Amin-Eliminierung und Bildung einer Thiocarbonylgruppe, die nach bekannten Vorstellungen über einen thiophilen Angriff des H_2S unter Schwefelabspaltung reduziert wird.

Zum anderen führt die Abfangreaktion von H_2S durch die SO_2 -Amin-Addukte **1** schließlich zur Entstehung der Tetrathionate **4**, von denen das Dimethylammoniumterathionat bei Umsetzungen mit **1a** exemplarisch isoliert wurde. Dieser Befund deckt sich mit einer Analyse der direkten Reaktion von H_2S mit dem SO_2 -Dimethylamin-Addukt **1a** (dem sogenannten DIMSULF), bei der wir neben Thio-sulfat, Hydrogensulfit, Tri- und Pentathionat ebenfalls Tetrathionat als Hauptprodukt nachweisen konnten.

Die Bildung der 2-Iminio-dithioacetate **3** läßt formal eine gewisse Analogie zum Reaktionsverhalten von primären Aminen mit Acetophenonen in Gegenwart von Schwefel vermuten. So beschreiben Asinger und Mitarbeiter, daß sich Aceto-



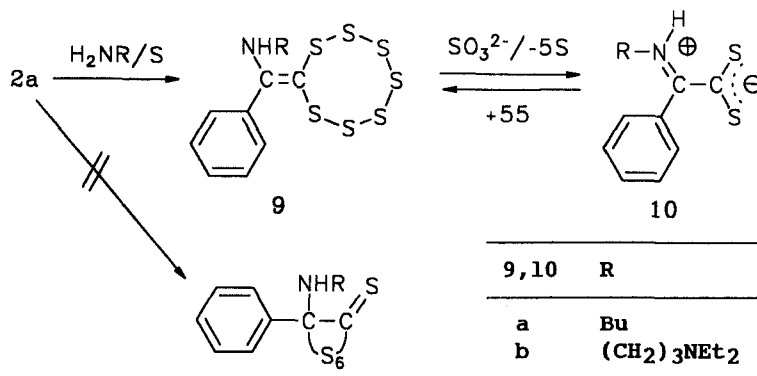
SCHEMA II



SCHEMA III

phenone, primäre Amine und Schwefel zu Hexathiocanthionen umsetzen, aus denen sich unter anderem mit Sulfitionen Schwefel abspalten läßt^{8,15-19} (Schema IV). Diese Reaktion ist reversibel. Es wird angenommen, daß den Reaktionsprodukten **10** möglicherweise eine Betainstruktur zuzuordnen ist. Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen (**9a**, **10b**) konnten wir nachweisen, daß die schwefelreichen Verbindungen **9** nicht Hexathiocanthione, sondern Heptathiocane sind und Verbindungen wie **10** tatsächlich in der vermuteten Betainform vorliegen.

Für den hieraus theoretisch denkbaren Bildungsweg der 2-Iminio-dithioacetate **3** über Enanime, Heptathiocanbildung und Schwefelabspaltung (Schema III) konnten wir keine Anhaltspunkte finden. Schon die wesentlich längeren Reaktionszeiten der Heptathiocanbildung von ungefähr 20 Stunden schließen eine Entstehung von **3** über Heptathiocane mit großer Wahrscheinlichkeit aus. Es gelang weder **10a** auch unter Einwirkung von SO_2 zu gewinnen, noch **3a** zum entsprechenden Heptathiocan **9c** aufzuschwefeln.



SCHEMA IV

AUSBLICK

Die Thiolierung von Arylmethylketonen und Derivaten mit Aminen und Schwefel wird durch Schwefeldioxid wesentlich beeinflusst und endet auf der Stufe der neuen 2-Iminio-dithioacetate **3**, die damit sehr einfach herstellbar sind. Sie eröffnen den alternativen Zugang zu bekannten und die Synthese von neuen schwefel- und stickstoffanalogen Derivaten der 2-Oxo-carbonsäuren und ermöglichen so auch neue Wege der Heterocyclensynthese.²⁰

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte: Heitzischmikroskop nach Boetius. —Elementaranalysen: C, H, N—Analysator 1102 (Carlo Erba), S—konventionell. —IR-Spektren: IFS 25 (Bruker), M 80, Specord 71 IR (Carl Zeiss Jena). —NMR: AC 80, WP 200, AC 250 (Bruker). —MS: AMD 402 (Intectra)—Chromatographie: Kieselgel 60 (Merck).

2-Iminio-dithioacetate 3a–y: Allgemeine Arbeitsvorschrift: 20 mmol **2** und 1.92 g (60 mmol) Schwefel werden in 10 ml trockenem Acetonitril vorgelegt und mit 70 mmol **1a–d**^{21,22} versetzt. Es wird gerührt, wobei sich die Mischung etwas erwärmt, eine dunkelrot-braune Farbe annimmt und der Schwefel in Lösung geht.

Aufarbeitungsvarianten:

A) 3a,b,f,k,n,o,p,s,t,y: Rühren bis zum Wiedererkalten führt innerhalb einer Stunde zum Ausfallen der Produkte. Nach Einsetzen der Kristallisation läßt man 2 h bei –20°C stehen, saugt ab und wäscht mehrmals mit wenig kaltem Methanol. Zur Abtrennung von Schwefelresten wird nach dem Trocknen mit CS₂ gewaschen und aus Methanol, Aceton oder Ethylacetat umkristallisiert.

Die Abtrennung des Produktes **3y** von 1.02 g (26%) Ausgangsstoff **2** erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform.

B) 3c,d,e,g,h,l,m,q,r,u,w: Nach 1.5 h (**3u**: 3.5 h und **3w**: 7 h) wird i. Vak. eingengt und der Rückstand in 30 ml Methanol eingerührt, worin die Produkte bei Abkühlung auf –78°C ausfallen. Nach 2 h wird abgesaugt. Die Reinigung erfolgt, wie unter Variante A) beschrieben.

C) 3i: Nach 30 min ist der Schwefel vollständig gelöst, die fast klare Lösung beginnt sich zu trüben, worauf das Rühren beendet wird und man unter Zusatz von weiteren 30 ml Acetonitril 2 h auskristallisieren läßt. Es wird abgesaugt, mit Acetonitril und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung bei 90°C wird zur Entfernung der Schwefelreste mit CS₂ gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

D) 3v,x: Es wird 3 h gerührt und anschließend auf –78°C abgekühlt, wobei die Produkte ausfallen. Man saugt ab und reinigt, wie unter Variante A) beschrieben.

TABELLE I

Daten der 2-Iminio-dithioacetate 3: a) genaueste Elementaranalyse; Die Verbindung kristallisiert in zwei Modifikationen und zersetzt sich etwas bei Umkristallisation. b) Daten der Analyse mit dem genauesten C-Wert.

| Verbindung | Nr. Farbe | Summenformel (Molmasse) | Schmp. (°C) (umkrist. aus) | Elementaranalyse | | | Ber: Gef: S |
|--|-----------------|--|----------------------------------|------------------------------|--------------|----------------|------------------------------|
| ...-dithioacetat | | | | C | H | N | |
| 2-Dimethyliminio-2-phenyl- | 3a rot | C ₁₀ H ₁₁ NS ₂ (209.3) | 181 (Methanol) | 57.38 57.60 | 5.30 5.42 | 6.69 6.75 | 30.63 30.62 |
| 2-Dimethyliminio-2-(4-methyl-phenyl)- | 3b dunkelrot | C ₁₁ H ₁₃ NS ₂ (223.4) | 169-176 (Methanol) | 59.15 58.83 | 5.87 5.81 | 6.27 5.97 | 28.71 28.54 |
| 2-Dimethyliminio-2-(4-ethyl-phenyl)- | 3c dunkelrot | C ₁₂ H ₁₅ NS ₂ (237.4) | 104 (Methanol) | 60.72 60.93 | 6.37 6.42 | 5.90 5.67 | 27.02 27.21 |
| 2-Dimethyliminio-2-(4-propyl-phenyl)- | 3d rot | C ₁₃ H ₁₇ NS ₂ (251.4) | 98-100 (Methanol) | 62.11 62.08 | 6.82 6.85 | 5.57 5.44 | 25.51 25.54 |
| 2-(4-Butyl-phenyl)-2-dimethyliminio- | 3e orange | C ₁₄ H ₁₉ NS ₂ (265.4) | 120-121 (Methanol) | 63.35 63.29 | 7.22 7.32 | 5.28 5.18 | 24.16 24.13 |
| 2-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-dimethyliminio- | 3f rot | C ₁₄ H ₁₉ NS ₂ (265.4) | 213 (Methanol) | 63.35 62.91 | 7.22 6.99 | 5.28 5.21 | 24.16 24.35 |
| 2-(4-Butoxy-phenyl)-2-dimethyliminio- | 3g orange | C ₁₄ H ₁₉ NOS ₂ (281.4) | 166 (Methanol) | 59.74 59.43 | 6.80 7.01 | 4.98 4.80 | 22.79 23.25 |
| 2-Dimethyliminio-2-(4-methoxy-phenyl)- | 3h rot | C ₁₁ H ₁₃ NOS ₂ (239.4) | 147 (Methanol) | 55.20 55.00 | 5.47 5.47 | 5.85 5.89 | 26.79 26.76 |
| 2-Dimethyliminio-2-(4-phenyl-phenyl)- | 3i orange | C ₁₆ H ₁₅ NS ₂ (285.3) | 207 (Aceton) | 67.33 67.46 | 5.30 5.20 | 4.91 4.45 | 22.47 22.37 |
| 2-(4-Dimethylamino-phenyl)-2-dimethyliminio- | 3k rot | C ₁₂ H ₁₆ N ₂ S ₂ (252.4) | 165-170 (Zers.) (Methanol) | 57.10 56.73 | 6.39 6.33 | 11.10 10.91 | 25.41 26.24 ^{a)} |
| 2-Phenyl-2-(pyrrolidin-1-ylidenio)- | 3l rot | C ₁₂ H ₁₃ NS ₂ (235.4) | 159-164 (Zers.) (Methanol) | 61.24 61.15 | 5.57 5.54 | 5.95 5.95 | 27.24 27.63 |
| 2-(4-Methyl-phenyl)-2-(pyrrolidin-1-ylidenio)- | 3m dunkelrot | C ₁₃ H ₁₅ NS ₂ (249.4) | 157-164 (Zers.) (Methanol) | 62.61 62.63 | 6.06 6.04 | 5.62 5.65 | 25.71 25.71 |
| 2-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-(pyrrolidin-1-ylidenio)- | 3n orange | C ₁₆ H ₂₁ NS ₂ (291.5) | 169-176 (Zers.) (Methanol) | 65.93 65.98 | 7.26 7.27 | 4.81 4.78 | 22.00 22.08 |
| 2-(4-Phenyl-phenyl)-2-(pyrrolidin-1-ylidenio)- | 3o orange-braun | C ₁₈ H ₁₇ NS ₂ (311.5) | 174-179 (Zers.) (Ethylacetat) | 69.41 69.37 | 5.50 5.51 | 4.50 4.48 | 20.59 20.65 |
| 2-(4-Butoxy-phenyl)-2-(pyrrolidin-1-ylidenio)- | 3p rot | C ₁₆ H ₂₁ NOS ₂ (307.5) | 130-131 (Methanol) | 62.50 62.32 | 6.88 6.87 | 4.56 4.56 | 20.86 20.90 |
| 2-Phenyl-2-(piperidin-1-ylidenio)- | 3q rot | C ₁₃ H ₁₅ NS ₂ (249.4) | 148-150 (Methanol) | 62.61 62.96 | 6.06 6.11 | 5.61 5.64 | 25.71 25.77 |
| 2-(4-Methyl-phenyl)-2-(piperidin-1-ylidenio)- | 3r orange | C ₁₄ H ₁₇ NS ₂ (263.4) | 163-166 (Methanol) | 63.84 63.40 | 6.50 6.52 | 5.32 5.37 | 24.34 24.46 |
| 2-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-(piperidin-1-ylidenio)- | 3s orange | C ₁₇ H ₂₃ NS ₂ (305.5) | 193-197 (Methanol) | 66.84 66.91 | 7.59 7.57 | 4.58 4.48 | 20.99 20.76 |
| 2-(4-Phenyl-phenyl)-2-(piperidin-1-ylidenio)- | 3t orange-braun | C ₁₉ H ₁₉ NS ₂ (325.5) | 181-184 (Ethylacetat) | 70.11 69.34 ^{b)} | 5.89 5.87 | 4.30 4.37 | 19.70 19.44 |
| 2-(4-Butoxy-phenyl)-2-(piperidin-1-ylidenio)- | 3u rot | C ₁₇ H ₂₃ NOS ₂ (321.5) | 102-105 (Methanol) | 63.51 63.09 | 7.21 7.15 | 4.36 4.30 | 19.94 20.18 |
| 2-(4-Methyl-piperidin-1-ylidenio)-2-phenyl- | 3v orange | C ₁₄ H ₁₇ NS ₂ (263.4) | 174-176 (Methanol) | 63.84 63.54 | 6.50 6.51 | 5.32 5.12 | 24.34 24.57 |
| 2-(4-Methyl-phenyl)-2-(4-methyl-piperidin-1-ylidenio)- | 3w rot | C ₁₅ H ₁₉ NS ₂ (277.5) | 142-146 (Methanol) | 64.94 63.63 | 6.90 6.90 | 5.05 4.72 | 23.11 22.93 |
| 2-(4-tert-Butyl-phenyl)-2-(4-methyl-piperidin-1-ylidenio)- | 3x rot | C ₁₈ H ₂₅ NS ₂ (319.5) | 185-189 (Methanol) | 67.66 67.67 | 7.89 7.88 | 4.38 4.31 | 20.07 20.38 |
| 2-(4-Methyl-piperidin-1-ylidenio)-2-(4-phenyl-phenyl)- | 3y rot | C ₂₀ H ₂₁ NS ₂ (339.5) | 164-167 (Methanol) | 70.75 71.26 | 6.23 6.30 | 4.13 4.63 | 18.89 19.25 |

3b: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1615/1600 cm^{-1} (C=C), 1410, 1305, 1190, 1045 (C=S), 805, 780. —¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.39 (s, 3H, CH_3), 3.39 (s, 3H, NCH_3), 3.60 (s, 3H, NCH_3), 7.25 (d, J = 7.9 Hz, 2H, ArH), 7.74 (d, J = 7.9 Hz, 2H, ArH). —¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 21.6 (Ar CH_3), 43.2, 44.3 (je NCH_3), 127.3 (aromat. C_{quart}), 128.2, 129.4 (aromat. CH), 142.8 (aromat. $\text{C}_{\text{quart}}\text{Me}$), 180.2 (C=N), 236.0 (C=S). —MS (70 eV): m/z (%) = 223 (100) [M^+], 147 (20) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2$], 132 (81) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2 - \text{Me}$].

3l: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1610/1590/1570 cm^{-1} (C=C), 1430, 1030 (C=S), 740, 690. —¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.00–2.22 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.77 (t, J = 6.6 Hz, 2H, NCH_2), 4.13 (t, J = 6.8 Hz, 2H, NCH_2), 7.38–7.56 (m, 3H, ArH), 7.89 (d, J = 6.7 Hz, 2H, ArH). —¹³C-NMR (CDCl_3 , 62.9 MHz): δ = 24.1, 24.7 (je NCH_2CH_2), 51.8, 54.2 (je NCH_2), 127.4, 128.4 (aromat. C-2, C-6 und C-3, C-5), 130.9 (aromat. C_{quart}), 131.6 (aromat. C-4), 175.9 (C=N), 236.9 (C=S). —MS (70 eV): m/z (%) = 235 (34) [M^+], 159 (54) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2$], 103 (100) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2 - (\text{CH}_2)_4$].

3q: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1600 cm^{-1} (C=C), 1440, 1300, 1040 (C=S), 740, 700. —¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.78–1.93 [m, 4H, NCH_2CH_2 , $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 1.94–2.04 (m, 2H, NCH_2CH_2), 3.65 (t, J = 7 Hz, 2H, NCH_2), 4.00 (t, J = 5.6 Hz, 2H, NCH_2), 7.37–7.50 (m, 3H, ArH), 7.79 (d, J = 7.8 Hz, 2H, ArH). —¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl_3): δ = 22.6 [$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 25.7, 26.4 (je NCH_2CH_2), 53.0, 53.2 (je NCH_2), 127.2, 128.2 (aromat. C-2, C-6 und C-3, C-5), 129.7 (aromat. C_{quart}), 131.0 (aromat. C-4), 176.7 (C=N), 236.0 (C=S). —MS (70 eV): m/z (%) = 249 (100) [M^+], 173 (36) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2$].

3v: IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 1615/1590 cm^{-1} (C=C), 1440, 1050 (C=S), 740, 690. —¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.02 (d, J = 5.7 Hz, 3H, CH_3), 1.42–1.98 (m, 5H, NCH_2CH_2 , CHCH_3), 3.24–3.41 (m, 2H, NCH_2), 3.93 (ddd, J = 11 Hz, J = 5 Hz, J = 3.4 Hz, 1H, NCH_2), 4.64 (ddd, J = 15 Hz, J = 7.4 Hz, J = 4 Hz, 1H, NCH_2), 7.37–7.53 (m, 3H, ArH), 7.78 (d, J = 6.4 Hz, 2H, ArH). —¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 20.6 (CH_3), 29.7 [$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$], 33.6, 34.3 (je NCH_2CH_2), 52.4, 52.6 (je NCH_2), 127.5, 128.5 (aromat. C-2, C-6 und C-3, C-5), 130.0 (aromat. C_{quart}), 131.3 (aromat. C-4), 177.2 (C=N), 235.6 (C=S). —MS (70 eV): m/z (%) = 263 (73) [M^+], 187 (50) [$\text{M}^+ - \text{CS}_2$].

Die spektroskopischen Daten (IR, ¹H-NMR, MS) der nicht aufgeführten Verbindungen sind strukturekonform und bei den Autoren verfügbar.

Herstellung von 3l,q aus den Enaminen²³ 5b bzw. 5c: **3l** (aus **5b**): Analog den Acetophenonen **2** (Variante A) werden 3.46 g (20 mmol) **5b** und 9.46 g (70 mmol) **1b** umgesetzt; Ausb. 1.08 g (23%) **3l**.

3q (aus **5c**): Analog den Acetophenonen **2** (Variante A) werden 3.75 g (20 mmol) **5c** und 10.4 g (70 mmol) **1c** umgesetzt; Ausb. 1.65 g (33%) **3q**.

5-Phenyl-3H-1,2-dithiol-3-thion (7): Zu 6 g (50 mmol) **2a** werden unter Rühren 0.1 mol **1a** oder **1c** gegeben, wobei sich die Mischung nicht über 50°C erwärmen sollte. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur werden 1.6 g (50 mmol) Schwefel und 20 ml CS_2 zugesetzt und intensiv gerührt. Nach 4 h wird die Menge von 10 ml CS_2 abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Chloroform gelöst. Man wäscht mit Wasser, trennt ab und trocknet die organische Phase. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform isoliert, und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. **7** (aus **1a**) 800 mg (8%), **7** (aus **1c**) 640 mg (6%), orangefarbene Kristalle. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^{13,14,24–26} (Daneben wurden ca. 40% Acetophenon, 30% der entsprechenden Thiu-ramdisulfide **6a,b** und 2% der Dithioacetate **3a** bzw. **3q** isoliert.)

Phenylthioessigsäuredimethylamid (8): Durch eine Lösung von 1.05 g (5 mmol) **3a** in 150 ml Methanol wird unter Rückfluß 3 h ein geringer Volumenstrom H_2S geleitet. Anschließend engt man i. Vak. auf 10 ml ein, läßt 2 h stehen und filtriert den ausgefallenen Schwefel ab. Das Filtrat wird weiter eingengt und der Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert; Ausb. 520 mg (58%) **8**. Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. J. March, "Advanced Organic Chemistry," (John Wiley & Sons, New York, 1992). 4th ed., Chap. 19, 1236.
2. F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus and H. Triem, *Angew. Chem.*, **75**, 1050 (1963).
3. R. Mayer and J. Wehl, *ibid.*, **76**, 861 (1964).

4. D. Neuray and F. Asinger, "Schwefel in organischer Synthese" (Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2231) (Westdeutscher Verlag, Opladen 1973), Chap. III, p. 53.
5. F. Asinger, W. Schäfer and A. Saus, *Monatsh. Chem.*, **96**, 1278 (1965).
6. F. Asinger and H. Offermanns, *Angew. Chem.*, **79**, 953 (1967).
7. F. Asinger, H. Offermanns and A. Saus, *Monatsh. Chem.*, **100**, 724 (1967).
8. F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns and F. A. Dagga, *Liebigs Ann. Chem.*, **723**, 119 (1969).
9. P. A. Barrett, *J. Chem. Soc.*, 2056 (1957).
10. J. Hansen, *Diplomarbeit*, (Univ. Halle 1991).
11. F. Heinemann, H. Hartung, J. Hansen, C.-P. Maschmeier and H. Matschiner, *Acta Cryst.*, **C 48**, 2161 (1992).
12. H. Matschiner, C.-P. Maschmeier, L. Thiel, W. Kochmann, D. Sass, K. Dittrich and F. Grimmer, DD 282456 (19. 04. 1989), *CA* **114**, No. 228400p (1990).
13. R. Mayer and K. Gewald, *Angew. Chem.*, **79**, 298 (1967).
14. R. Mayer, P. Wittig, J. Fabian and R. Heitmüller, *Chem. Ber.*, **97**, 654 (1964).
15. F. Asinger, W. Schäfer and H. W. Becker, *Angew. Chem.*, **77**, 41 (1965).
16. F. Asinger, H. W. Becker, W. Schäfer and A. Saus, *Monatsh. Chem.*, **97**, 301 (1966).
17. F. Asinger and H. Offermanns, *Angew. Chem.*, **79**, 953 (1967).
18. F. Asinger, D. Neuray, E.-Chr. Witte and J. Hartig, *Monatsh. Chem.*, **103**, 1661 (1972).
19. F. Asinger, W. Leuchtenberger and H. Offermanns, *Chem. Ztg.*, **98**, 610 (1974).
20. "Publikation in Vorbereitung."
21. A. Michaelis, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **28**, 1012 (1895).
22. H. Schumann, *Z. anorg. allg. Chem.*, **23**, 43 (1900).
23. Darstellung der Enamine analog Diethylketon-pyrrolidinenamin vgl. G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskovicz and R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 207 (1963).
24. J. Fabian and R. Mayer, *Chem. Ind. (London)*, 1962 (1966).
25. C. T. Pedersen and J. Moeller, *Acta Chem. Scand.*, **26**, 250 (1972).
26. A. Dorange, F. Tonnard and F. Venien, *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **276**, 1057 (1973).