

Lithium-*N*-lithiomethyldithiocarbamate: Neue *N*-Alkylaminomethylanion-Äquivalente

Hubertus Ahlbrecht,* Dieter Kornetzky¹

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, Federal Republic of Germany

Lithium *N*-Lithiomethyldithiocarbamates: New *N*-Alkylaminomethyl Anion Equivalents

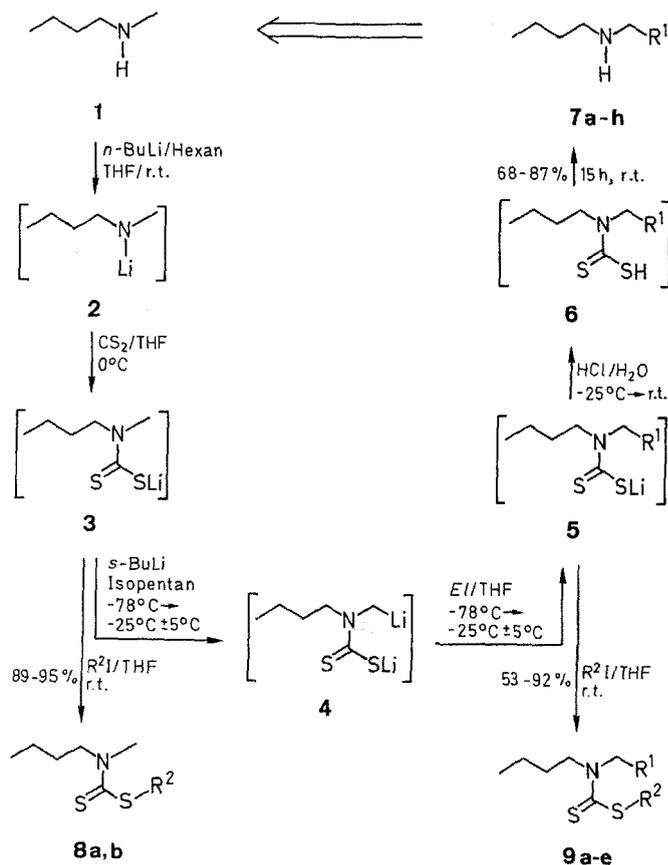
A new method for nucleophilic aminomethylation is described. It consists in the *in situ* conversion of a secondary methylamine to the lithium *N*-lithiomethyldithiocarbamate, subsequent reaction with one equivalent of an electrophile, and deprotection in a one-pot procedure to give the secondary amine substituted at the methyl group. By reaction with two equivalents of an alkyl iodide, alkyl *N,N*-dialkyldithiocarbamates, even mixed ones, are available too.

Die nukleophile Aminoalkylierung ist in letzter Zeit zu einer wichtigen Aufbaureaktion in der präparativen organischen Chemie geworden. Zu den wichtigsten bisher empfohlenen nukleophilen Aminoalkylierungsreagentien von sekundären Aminen gehören die *N*-Nitrosamine², durch sterische Abschirmung geschützte Carbonsäureamide^{3,4}, Thiopivalamide⁵, Harnstoffe⁶ und in letzter Zeit Formamidine⁷. Der Nachteil dieser Reagentien liegt einmal in der bei ihrer Verwendung nötigen mehrstufigen Reaktionsführung, zum anderen aber besonders in der oft schwierigen und zum Teil erst unter drastischen Bedingungen ablaufenden Abspaltung der für die Deprotonierung benötigten Schutzgruppe⁸.

Vor kurzem hat Katritzky und Akutagawa ein neues und elegantes Verfahren zur Deprotonierung von sekundären Aminen beschrieben⁹. Unter Verwendung ihrer Kohlendioxid-Methode¹⁰ gelingt ihnen glatt die Deprotonierung von Tetrahydroisochinolin in der Benzyl-Position. Hoch attraktiv wird die Methode dadurch, daß sie im Eintopf-Verfahren durchgeführt werden kann, da die Schutzgruppe durch Carboxylierung des am Stickstoff lithiierten sekundären Amins *in situ* eingeführt und andererseits nach elektrophiler Substitution durch einfaches Ansäuern unter sehr milden Bedingungen wieder entfernt wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht in der schlechten Dosierbarkeit des Kohlendioxids und der damit verbundenen etwas umständlichen Reaktionsführung, denn nach der Carboxylierung muß das überschüssige Kohlendioxid zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum entfernt werden. Zum anderen scheint eine Phenylaktivierung der CH-Bindung für die Deprotonierung essentiell zu sein, wodurch die Anwendungsbreite stark eingeschränkt wird.

Es schien uns, daß man beide Nachteile bei Ersatz des Kohlendioxids durch Schwefelkohlenstoff umgehen kann. Der Schwefelkohlenstoff besitzt neben den Vorteilen des Kohlendioxids zusätzlich den Vorteil der besseren Dosierbarkeit und einer besseren Dipolstabilisierung des zu bildenden Carbanions.

Die Reaktionsfolge der Schwefelkohlenstoff-Variante des Katritzky-Akutagawa-Verfahrens ist in Schema A wiedergegeben.



7	R ¹	8	R ²	9	R ¹	R ²
a	<i>n</i> -Bu	a	Me	a	Me	Me
b	CH ₂ =CHCH ₂	b	<i>n</i> -Bu	b	<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Bu
c	PhCH ₂			c	<i>n</i> -Bu	Me
d	PhMe ₂ Si			d	Me	<i>n</i> -Bu
e	PhCH(OH)			e	<i>s</i> -Bu	<i>n</i> -Bu
f	EtCH(OH)					
g	Me ₂ C(OH)					
h	Me ₂ C(OH)CH ₂					

Schema A

Die Untersuchung an dem aus Gründen der bequemen Handhabung gewählten *N*-Butylmethylamin **1** erfüllte alle Erwartungen. Das aus dem Amin **1** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in THF gebildete Lithiumamid **2** reagiert mit Schwefelkohlenstoff bei 0 °C zu dem Lithiumdithiocarbamat **3**, das mit *s*-Butyllithium bei –30 °C bis –20 °C an der *N*-Methylgruppe zum Lithium-*N*-lithiomethyldithiocarbamat **4** lithiiert wird. Umsetzung von **4** mit Elektrophilen und anschließende Zugabe von verdünnter Salzsäure liefert über die Zwischenprodukte **5** und **6** nach alkalischer Aufarbeitung die an der Methylgruppe elektrophil substituierten sekundären Amine **7**.

Tabelle 1. *N*-Alkylbutylamine **7** aus Lithium-*N*-butyl-*N*-lithiomethyldithiocarbamat (**4**) und Elektrophilen

Pro- dukt	El	Aus- beute (%)	bp (°C)/Torr ^a bzw. mp (°C)	Summenformel ^b bzw. Lit. bp (°C)/Torr
7a	<i>n</i> -BuI	85	65/18	80–81/24 ¹¹
7b	H ₂ C=CHCH ₂ Br	72	50–55/40	70–78/70 ¹²
7c	PhCH ₂ Br	76	60–65/0.02	70/0.3 ¹³
7d	PhMe ₂ SiCl	87	60/0.02	C ₁₃ H ₂₃ NSi (221.4)
7e	PhCHO	84	55–60/0.02 (57–60)	170–180/20 ¹⁴
7f	EtCHO	79	65–70/18 (33–37)	C ₈ H ₁₉ NO (145.2)
7g	Me ₂ CO	70	55–60/18	C ₈ H ₁₉ NO (145.2)
7h	Isobutylen- oxid	68	70/20 (38–40)	C ₆ H ₂₁ NO (159.3)

^a Temperatur des Kugelrohrfens, nach Angaben des Herstellers etwa 20 °C über der Siedetemperatur.

^b Zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten: C ± 0.36, H ± 0.12, N ± 0.31; außer **7g** (H + 0.46).

Die Ergebnisse unserer Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Wie die in allen Fällen guten Ausbeuten zeigen, verlaufen die vier Einzelschritte wohl nahezu quantitativ. Die Nucleophilie der Dilithioverbindung **4** ist erfreulich hoch, wie die glatte Alkylierung mit einem Oxiran und die Hydroxyalkylierung mit den leicht deprotonierbaren Carbonylverbindungen Propionaldehyd und Aceton zeigt. Ein weiterer Punkt ist erwähnenswert: die Chemoselektivität der Dilithioverbindung **4**. Setzt man **4** nämlich statt mit einem mit zwei Äquivalenten *n*-Butyliodid oder Methyljodid um, so erhält man unter den gleichen Reaktionsbedingungen glatt die doppelt alkylierten Verbindungen **9a, b**. Der Reaktivitätsunterschied der beiden nucleophilen Positionen ist also offenbar nur gering. Dennoch reicht er aus, um auch die gemischt alkylierten Dithiocarbamate **9c–e** herzustellen. Das erste zugefügte Elektrophil reagiert am Kohlenstoff, das zweite am Schwefel. Allerdings ergab die gaschromatographische Analyse, daß geringe Mengen der durch Doppelalkylierung mit dem ersten Elektrophil entstandenen Verbindungen **9b** auftreten. Die genauere Untersuchung zeigte, daß bei Zugabe nämlich je eines Äquivalentes von zuerst *n*-Butyliodid und anschließend Methyljodid zu **4** zwar ganz überwiegend das erwartete Dithiocarbamat **9c** (93%) erhalten wird. Daneben können aber auch geringe Mengen an **9b** (0.5%), an durch Methylierung von **3** entstandenem **8a** (2%), und an dem eine *s*-Butyl-Gruppe enthaltenden **9e** (4.5%) durch gaschromatographische Identifizierung mit authentischen Vergleichsubstanzen nachgewiesen werden. Die Verbindung **9e** muß durch Kupplung mit überschüssigem *s*-Butyllithium via vorgelegtem Metall-Halogen-Austausch entstanden sein.

Tabelle 2. NMR-Daten der *N*-Alkylbutylamine **7**

Pro- dukt	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^a δ, J (Hz)	¹³ C-NMR (CDCl ₃ /TMS) ^b δ
7a	0.8–1.0 (m, 7H, CH ₃ , NH); 1.1–1.6 (m, 10H, CH ₂); 2.56 (t, 4H, J = 7, CH ₂ N)	14.1 (q, CH ₃); 20.7, 22.9, 29.9, 30.2, 32.7 (5t, CH ₂); 50.1, 50.4 (2t, CH ₂ N)
7b	0.91 (br t, 3H, J = 7, CH ₃); 1.1–1.6 (m, 4H, CH ₂); 1.16 (s, 1H, NH); 2.14–2.34 (m, 2H, CH ₂ CH=); 2.60, 2.66 (2t, 4H, J = 7, NCH ₂); 4.95–5.13 (m, 2H, CH ₂ =); 5.57–5.97 (m, 1H, CH=)	14.0 (q, CH ₃); 20.5, 32.4 (2t, CH ₂); 34.5 (t, CH ₂ CH=); 49.0, 49.7 (2t, CH ₂ N); 116.2 (t, CH ₂ =); 136.6 (d, CH=)
7c	0.86 (br t, 3H, J = 6, CH ₃); 1.1–1.6 (m, 4H, CH ₂); 1.13 (br, s, 1H, NH); 2.5–2.9 (m, 6H, CH ₂); 7.0–7.3 (m, 5H _{arom})	14.0 (q, CH ₃); 20.5, 32.4 (2t, CH ₂); 36.6 (t, CH ₂ Ph); 49.7, 51.3, (2t, CH ₂ N); 126.1, 128.4, 128.7 (3d, C _{arom}); 140.3 (s, C _i)
7d	0.31 (s, 6H, CH ₃ Si); 0.85 (br t, 4H, J = 6, CH ₃ , NH); 1.0–1.5 (m, 4H, CH ₂); 2.26 (s, 2H, NCH ₂ Si); 2.56 (br t, 2H, J = 7, CH ₂ N); 7.2–7.5 (m, 5H _{arom})	–3.9 (q, CH ₃ Si); 14.0 (q, CH ₃); 20.4, 31.9 (2t, CH ₂); 39.3 (t, NCH ₂ Si); 54.3 (t, CH ₂ N); 127.8, 129.0, 133.7 (3d, C _{arom}); 137.9 (s, C _i)
7e	0.86 (br t, 3H, J = 7, CH ₃); 1.1–1.5 (m, 4H, CH ₂); 2.4–2.9 (m, 4H, CH ₂ N); 3.22 (br s, 2H, NH, OH); 4.68 (m _c , 1H, CHO); 7.2–7.3 (m, 5H _{arom})	14.0 (q, CH ₃); 20.4, 31.9 (2t, CH ₂); 49.3, 57.4 (2t, CH ₂ N); 71.8 (d, CHO); 125.9, 127.3, 128.3 (3d, C _{arom}); 143.7 (s, C _i)
7f	0.8–1.1 (m, 6H, CH ₃); 1.15–1.6 (m, 6H, CH ₂); 2.3–2.7 (m, 6H, CH ₂ N, OH, NH); 3.4–3.6 (m, 1H, CHO)	10.1, 14.0 (2q, CH ₃); 20.5, 28.5, 32.3 (3t, CH ₂); 49.7, 55.5 (t, CH ₂ N); 70.8 (d, CHO)
7g	0.90 (m _c , 3H, CH ₃ CH ₂); 1.16 (s, 6H, (CH ₃) ₂ CO); 1.16–1.5 (m, 4H, CH ₂); 2.51 (s, 2H, NCH ₂ CO); 2.63 (br, t, 2H, J = 6, CH ₂ N)	14.0 (q, CH ₃); 20.4 (t, CH ₂); 27.6 (q, CH ₃); 32.5 (t, CH ₂); 50.5, 60.7 (2t, CH ₂ N); 69.3 (s, Me ₂ CO)
7h	0.89 (m _c , 3H, CH ₃); 1.14–1.62 (m, CH ₂); 1.20 (s, (CH ₃) ₂ CO); 2.58, 2.88 (2m _c , je 2H, CH ₂ N); 3.60 (br s, 2H, NH, OH)	14.0 (q, CH ₃); 20.4 (t, CH ₂); 29.8 (q, CH ₃); 32.1, 40.6 (2t, CH ₂); 46.3, 49.5 (2t, CH ₂ N); 70.7 (s, (CH ₃) ₂ CO)

^a Gemessen bei 100 MHz mit einem Varian XL-100 Spektrometer.

^b Gemessen bei 20 bzw. 25.16 MHz mit einem Varian CFT-20- bzw. XL-100 Spektrometer. Die angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf „off-resonance“-Spektren.

Da Dithiocarbamate wie **9b** nicht leicht hydrolysierbar sind, mindert ihre Bildung die Ausbeute an **7**. Man sollte daher mit genau äquivalenten Mengen Alkylhalogenid arbeiten, um eine Überalkylierung zu vermeiden.

Abgesehen von diesen kleinen Einschränkungen entspricht die beschriebene Schwefelkohlenstoff-Variante der Katritzky-Akutagawa-Methode unserer Ansicht in idealer Weise allen Ansprüchen, die an ein nucleophiles Aminoalkylierungsreagens zu stellen sind.

N-Alkylbutylamine **7**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Lösung von *N*-Butylmethylamin (**1**; 0.87 g, 10 mmol) in THF (10 mL) wird bei 0 °C eine 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (6.5 mL, 10.5 mmol) getropft, auf Raumtemperatur erwärmt und 20 min gerührt. Nach Abkühlen auf 0 °C tropft man eine Lösung von CS₂ (0.76 g, 10 mmol) in THF (3 mL) hinzu, rührt 10 min bei 0 °C, kühlt auf –78 °C ab, tropft eine 0.95 M Lösung von *s*-BuLi in Isopentan (11 mL, 10.5 mmol) zu und rührt 4 h bei –30 °C bis –20 °C. Nach Abkühlen auf –78 °C tropft man eine Lösung des Elektrophils

(11 mmol, bei Umsetzung mit Alkylhalogeniden 10 mmol) in THF (3 mL) zu und rührt 1 h bei -30°C bis -20°C . Anschließend versetzt man mit wäbr. 3 N HCl (20 mL) und rührt 15 h bei Raumtemperatur. Man trennt die wäbr. Phase ab, wäscht die org. Phase mit wäbr. 3 N HCl (2×20 mL) und versetzt die vereinigten wäbr. Phasen mit wäbr. 10 %igen NaOH (70 mL). Man extrahiert mit Ether (3×20 mL), trocknet (Na_2SO_4), entfernt das Lösungsmittel und destilliert im Vakuum (Kugelrohr) (siehe Tabellen 1 und 2).

Durch Einfachalkylierung erhaltene Alkyl-*N*-butyl-*N*-methylthiocarbamate 8a und 8b; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Lösung des Lithium-*N*-butyl-*N*-methylthiocarbamates (3; aus 10 mmol 1) wird bei 0°C eine Lösung des Alkyljodids R^2I (10.5 mmol) in THF (3 mL) getropft, 1 h bei Raumtemperatur gerührt, H_2O (20 mL) zugegeben und wie oben aufgearbeitet.

Methyl-*N*-butyl-*N*-methylthiocarbamat (8a):

Ausbeute: 1.68 g (95%); bp $55^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NS}_2$ ber. C 47.41 H 8.53 N 7.90
(177.3) gef. 47.61 8.58 7.85

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.0$ (m, 3 H, CH_3); 1.1-1.9 (m, 4 H, CH_2); 2.57 (s, 3 H, CH_3S); 3.2-3.5 (br m, 3 H, CH_3N); 3.6-4.1 (br m, 2 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 13.8$ (q, CH_3); 20.2 (q, CH_3S); 20.0, 29.0 (2 t, CH_2); 39.5, 43.5 (2 br q, Rotamere, CH_3N); 54.5, 56.7 (2 br t, Rotamere, CH_2N); 197.8 (s, C=S).

Butyl-*N*-butyl-*N*-methylthiocarbamat (8b):

Ausbeute: 1.95 g (89%); bp $60-65^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NS}_2$ ber. C 54.74 H 9.65 N 6.38
(219.4) gef. 54.79 9.72 6.29

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.0$ (m, 6 H, CH_3); 1.1-1.8 (m, 8 H, CH_2); 3.1-3.5 (m, 5 H, CH_3N , CH_2S); 3.6-4.1 (m, 2 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 13.8$ (q, CH_3); 20.0, 22.2, 30.9 (3 t, CH_2); 28.8, 29.2 (2 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 37.2 (t, CH_2S); 39.8, 43.8 (2 br q, Rotamere, CH_3N); 54.4, 56.6 (2 br t, Rotamere, CH_2N); 197.1 (s, C=S).

Alkyl-*N*-alkyl-*N*-butylthiocarbamate 9a und 9b; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Suspension des nach obiger Vorschrift dargestellten Lithium-*N*-butyl-*N*-lithiomethylthiocarbamates (4; aus 10 mmol 1) wird nach Abkühlen auf -78°C eine Lösung des Alkyljodids (21 mmol) in THF (3 mL) getropft und je 1 h bei -30°C bis -20°C und bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit H_2O (20 mL) versetzt, die wäbrige Phase abgetrennt, die organische Phase mit gesättigter NaCl-Lösung (2×10 mL) gewaschen und die wäbrigen Phasen mit Ether (2×10 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen (Na_2SO_4) und Entfernen des Lösungsmittels wird im Vakuum destilliert (Kugelrohr).

Methyl-*N*-butyl-*N*-ethylthiocarbamat (9a):

Ausbeute: 1.77 g (92%); bp $60^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NS}_2$ ber. C 50.21 H 8.95 N 7.32
(191.4) gef. 50.33 9.19 7.17

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.94$ (m, 3 H, CH_3); 1.2-1.9 (m, 7 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, CH_2); 2.60 (s, 3 H, CH_3S); 3.5-4.2 (br m, 4 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 11.6$, 12.3 (2 br q, Rotamere, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 13.8 (q, CH_3); 20.0 (q, CH_3S); 20.2 (t, CH_2); 28.6, 29.3 (2 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 47.1, 49.9, 51.9, 54.6 (4 br t, Rotamere, CH_2N); 196.9 (s, C=S).

Butyl-*N*-butyl-*N*-pentylthiocarbamat (9b):

Ausbeute: 2.34 g (85%); bp $70^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NS}_2$ ber. C 61.03 H 10.61 N 5.08
(275.5) gef. 61.23 10.68 5.01

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.1$ (m, 9 H, CH_3); 1.2-1.9 (m, 14 H, CH_2); 3.24 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, CH_2S); 3.5-4.0 (br m, 4 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 13.8$, 14.0 (2 q, CH_3); 20.2, 22.3, 22.5 (3 t, CH_2); 26.1, 27.1, 28.6, 29.5 (4 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 29.1, 30.9 (2 t, CH_2); 36.9 (t, CH_2S); 52.3, 52.5, 54.8, 55.0 (4 br t, Rotamere, CH_2N); 196.0 (s, C=S).

Durch gemischte Doppelalkylierung erhaltene Dithiocarbamate 9c, 9d und 9e; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer gerührten Suspension des Dilithiodithiocarbamates 4 (aus 10 mmol 1) wird nach Abkühlen auf -78°C eine Lösung des Alkyljodids R^1I (10 mmol) in THF (3 mL) getropft und 1 h bei -30°C bis

-20°C gerührt. Anschließend wird auf -78°C abgekühlt, mit einer Lösung des Alkyljodids R^2I (10 mmol) in THF (3 mL) versetzt, langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt, noch 1 h gerührt, mit H_2O (20 mL) versetzt und wie oben aufgearbeitet.

Methyl-*N*-butyl-*N*-pentylthiocarbamat (9c):

Ausbeute: 2.14 g (92%); bp $60-65^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NS}_2$ ber. C 56.60 H 9.93 N 6.00
(233.4) gef. 56.70 9.93 5.91

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.0$ (m, 6 H, CH_3); 1.2-1.8 (m, 10 H, CH_2); 2.61 (s, 3 H, CH_3S); 3.6-4.1 (br m, 4 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 13.8$, 14.0 (2 q, CH_3); 20.0 (q, CH_3S); 20.2, 22.4, 29.0 (3 t, CH_2); 26.0, 26.9, 28.5, 29.3 (4 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 52.4, 52.6, 55.0, 55.2 (4 br t, Rotamere, CH_2N); 196.9 (s, C=S).

Butyl-*N*-butyl-*N*-ethylthiocarbamat (9d):

Ausbeute: 2.09 (90%); bp $60^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NS}_2$ ber. C 56.60 H 9.93 N 6.00
(233.4) gef. 56.93 10.22 5.81

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.1$ (m, 6 H, CH_3); 1.2-1.8 (m, 11 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$, CH_2); 3.25 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, CH_2S); 3.6-4.1 (m, 4 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 11.6$, 12.4 (2 br q, Rotamere, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$); 13.8 (q, CH_3); 20.2, 22.2, 30.8 (3 t, CH_2); 28.6, 29.4 (2 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 37.0 (t, CH_2S); 47.1, 49.8, 51.9, 54.4 (4 br t, Rotamere, CH_2N); 196.2 (s, C=S).

Butyl-*N*-butyl-*N*-(2-methylbutyl)thiocarbamat (9e):

Ausbeute: 1.45 g (53%); bp $70^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NS}_2$ ber. C 61.03 H 10.60 N 5.08
(275.5) gef. 60.95 10.65 5.05

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.8-1.1$ (m, 12 H, CH_3); 1.2-1.8 (m, 10 H, CH_2); 1.9-2.3 (m, 1 H, CH); 3.28 (m, 2 H, CH_2S); 3.5-4.1 (m, 4 H, CH_2N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 11.3$, 11.4, 13.8, 17.0 (4 q, CH_3); 20.2, 22.2, 27.2, 30.9 (4 t, CH_2); 28.0, 29.2 (2 br t, Rotamere, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 33.1, 33.9 (2 br d, Rotamere, CHCH_2N); 37.1 (t, CH_2S); 53.1, 55.3, 58.2, 60.4 (4 br t, Rotamere, CH_2N); 197.0 (s, C=S).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Received: 24 February 1988; revised: 28 June 1988

- (1) Kornetzky, D. *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- (2) Enders, D., Pieter, R., Renger, B., Seebach, D. *Org. Synth.* **1978**, *58*, 113.
Seebach, D., Enders, D. *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 15.
- (3) Schlecker, R., Seebach, D. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 512.
- (4) Beak, P., Zajdel, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1010.
- (5) Lubosch, W., Seebach, D. *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 102.
- (6) Hassel, T., Seebach, D. *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2237.
- (7) Meyers, A.I. *Aldrichimica Acta* **1985**, *18*, 59.
- (8) Seebach, D., Lohmann, J.-J., Syfrig, M.A., Yoshifiji, M. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1963.
- (9) Katritzky, A.R., Akutagawa, K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2571.
- (10) Katritzky, A.R., Akutagawa, K. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5935.
Katritzky, A.R., Fan, W.-Q., Akutagawa, K. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4027.
Katritzky, A.R., Fan, W.-Q., Akutagawa, K. *Synthesis* **1987**, 415.
- (11) Elderfield, R.G., Hagemann, H.A. *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 605.
- (12) Dewar, M.J.S., Jones, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2137.
- (13) Aufderhaar, E. *Ger. Pat.* 1292658; *C.A.* **1969**, *71*, 49516.
- (14) Chapman, N.B., Triggler, D.J. *J. Chem. Soc.* **1963**, 1385.