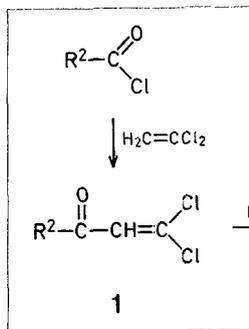


### 6-Alkylthio-1,3-thiazinium-salze aus Acylketen-S,S-acetalen und Thioamiden

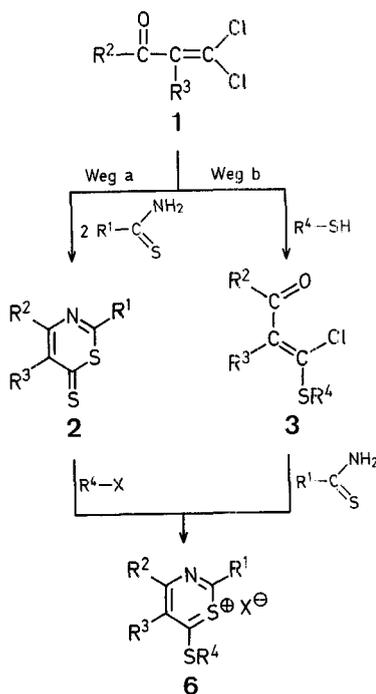
Roland SPITZNER, Manfred MENZEL, Werner SCHROTH\*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle (Saale)

6-Alkylthio-1,3-thiazinium-salze (**6**) können auf zwei verschiedenen Wegen aus Acylketen-dichloriden (**1**, 2,2-Di-



chlorovinyl-ketonen) erhalten werden: durch Umsetzung von **1** mit Thioamiden zu 6-Thioxo-1,3-thiazinen (**2**) und anschließende Alkylierung (Weg a)<sup>1</sup> sowie durch Monomercaptolyse von **1** zu 2-Alkylthio-2-chlorovinyl-ketonen (**3**) und deren Umsetzung mit Thioamid (Weg b)<sup>2</sup>.

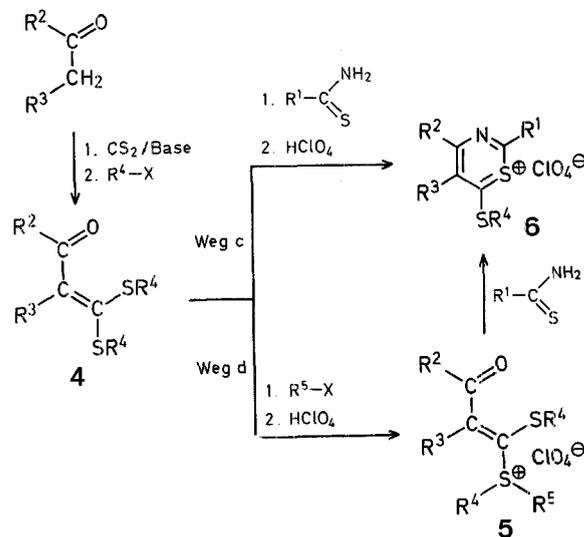


Wir zeigen hier, daß man auch durch vollständige Mercapto-lyse von **1** über die Acylketen-S,S-acetale **4** und deren Um-setzung mit Thioamid zu den 6-Alkylthio-1,3-thiazinium-sal-zen **6** gelangen kann (Weg c)<sup>3</sup>. Damit verbunden ist der Vor-teil einer erweiterten synthetischen Provenienz, da die C<sub>3</sub>-Vor-stufen **4** nicht nur aus den (durch Acylierung von Vinyliden-chlorid zugänglichen) Verbindungen **1**, sondern bekannter-maßen<sup>4</sup> auch aus Methylene-ketonen durch Umsetzung mit Schwefelkohlenstoff/Base und Alkylierung herstellbar sind.

Die Cyclokondensation der Acylketen-S,S-acetale **4** mit Thio-benzamid oder Thioharnstoff gelingt durch Erhitzen in Eisess-ig in Gegenwart von Bortrifluorid-etherat; die zunächst er-

haltenen Fluorborate werden mittels 70%iger Perchlorsäure in die 6-Alkylthio-1,3-thiazinium-perchlorate **6** übergeführt.

Verbesserungen waren durch Unterstützung des nucleofugen Alkylthio-Abgangs auf dem Umweg der „alkylativen Aktivie-rung“ zu erwarten (Weg d): Man alkyliert die Verbindungen **4**

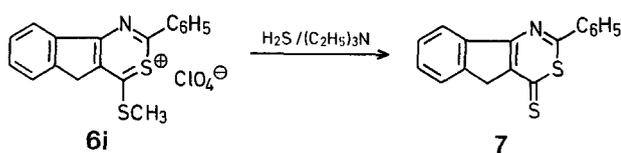


| 4   | 5   | 6 | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                          | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup>                | R <sup>5</sup>                |
|-----|-----|---|-----------------|---|----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| a   | b   |   |                 | CH <sub>3</sub>                         | H              | CH <sub>3</sub>               |                               |
| b   | b   |   |                 | <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| c   | c   | c |                 |   | H              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| d   | d   | d |                 | H <sub>3</sub> C-                       | H              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| e   | e   | e |                 | H <sub>3</sub> CO-                      | H              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| f   | f   | f |                 | Br-                                     | H              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| g   |     |   |                 | O <sub>2</sub> N-                       | H              | CH <sub>3</sub>               |                               |
| h   | h   | h |                 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -      |                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| i   | i   |   |                 |   |                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               |
| (i) | n   | i |                 |   |                | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| j   |     |   |                 | CH <sub>3</sub>                         | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                               |
| k   |     |   |                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>           | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                               |
| l   |     |   |                 |   | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                               |
| m   |     |   |                 | H <sub>3</sub> C-                       | H              | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |                               |
| (c) | (c) | o | NH <sub>2</sub> |   | H              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>3</sub> )            |
| (d) | (d) | p | NH <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> C-                       | H              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>3</sub> )            |
| (e) | (e) | q | NH <sub>2</sub> | H <sub>3</sub> CO-                      | H              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>3</sub> )            |
| (f) | (f) | r | NH <sub>2</sub> | Br-                                     | H              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>3</sub> )            |
| (i) | (i) | s | NH <sub>2</sub> |   | H              | CH <sub>3</sub>               | (CH <sub>3</sub> )            |

zunächst zu den S-(3-Aryl-1-methylthio-3-oxopropenyl)-S,S-dialkylsulfonium-salzen **5b-f**, **h**, **i** und setzt erst diese mit Thioamiden um. Die Ringschlußreaktion verläuft dann mit beträchtlich größerer Ausbeute; allerdings verläuft die Alkylierung **4**→**5** nur mit mäßiger Ausbeute. Eine Variante über die „oxidative Aktivierung“ der Verbindungen **5** durch Oxi-

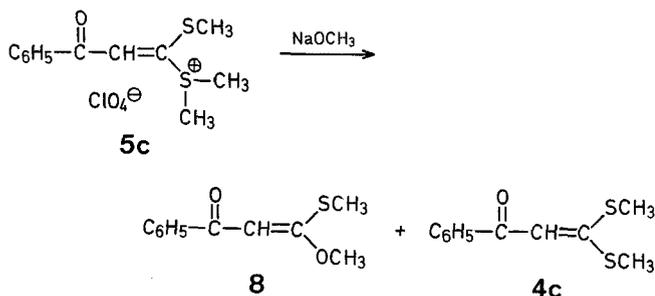
dation zu Acylketen-*S,S*-acetal-*S*-monoxiden mittels Periodat blieb im Vergleich mit der alkylativen Methode vorerst unbefriedigend (mangelnde Einheitlichkeit der isolierbaren Produkte). Die Ringschlußreaktion der Verbindungen **4** mit Thioharnstoff führt zu den 2-Amino-6-methylthio-1,3-thiazinium-salzen **6**-s und verläuft somit anders als Umsetzung unter basischen (und z.T. drastischen thermischen) Bedingungen, bei welcher 2-Mercapto-4-methylthio-6-arylpyrimidine entstehen<sup>5</sup>.

Aus den vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten der Verbindungen **6** sei hier die Sulphydrolyse des anellierten Derivates **6i** zu 2-Phenyl-4-thioxo-4,5-dihydroindeno[1,2-*d*][1,3]thiazin (**7**) angeführt, welche ein Beispiel für den Zugang in die 6-Thioxo-1,3-thiazin-Reihe ausgehend von einem Methylene-keton (hier 1-Indanon) über ein Acylketen-*S,S*-acetal darstellt (weitere Beispiele in anderem Zusammenhang in Lit.<sup>6</sup>).



Für die *S*-Alkylierung der Verbindungen **4** hat sich Dimethylsulfat (ohne Solvens) bei 80–90°C bewährt; die entstehenden Sulfonium-salze werden als Perchlorate (**5**) abgeschieden; oberhalb 90°C isoliert man zunehmend Trimethylsulfonium-perchlorat (Vorrang von Eliminierungen?). Die Ethylierung der Verbindungen **4** mittels Triethyloxonium-tetrafluoroborat in Dichlormethan bei Raumtemperatur war nur in Einzelfällen brauchbar (z. B. **4i** → **5n** → **6i**).

Bei der synthetischen Anwendung von 3-Oxo-1-alkenylsulfonium-salzen des Typs **5** ist zu beachten, daß mit der nucleophilen Substitution eine Dealkylierung konkurriert; so entstehen bei der Umsetzung von **5c** mit Natrium-methoxid das Substitutionsprodukt (*O,S*-Dimethylacetal **8**) und ein Eliminierungsprodukt (regeneriertes **4c**) im Verhältnis 9 : 1.



Mit sekundären Aminen (Piperidin, *N*-Methylanilin) reagiert **5c** überwiegend unter Dealkylierung und weniger zu den erwarteten Acylketen-*N,S*-acetalen (zur Alkylierung von Aminen durch Alkylsulfoniumsalze vgl. auch Lit.<sup>7</sup>).

Strukturbeweisend für die *S*-Alkylierung in **5** gegenüber einer noch möglichen *O*-Alkylierung (wie bei Acylketen-*N,S*- bzw. -*N,N*-acetalen) ist u. a. die C=O-Valenzschwingung im I.R.-Spektrum, die in der Regel höherfrequent als bei den Edukten **4** erscheint (Verringerung der Donor-Wirkung auf die Carbonyl-Funktion). Beweiskräftig sind ferner die <sup>1</sup>H-N.M.R.-Signale der Methylthio-, der Methylsulfonium- und der Methin-Protonen (im letzteren Fall verstärkte Tieffeld-Verschiebung durch positive *S*-Ladung). Für das Vorliegen von *Z/E*-Isomeren gibt es keinen Anhaltspunkt, eine sterische Zuordnung ist

noch nicht getroffen. Über Ausnahmen zugunsten einer anteiligen *O*-Alkylierung bei speziellen Acylketen-*S,S*-acetalen wird in anderem Zusammenhang berichtet (vgl. Lit.<sup>3</sup>).

#### 2,2-Bisalkylthio-vinyl-ketone (**4**); allgemeine Arbeitsvorschriften:

Methode A: Zu einer gerührten Suspension von Natrium-methylmercaptid (1.4 g, 20 mmol) bzw. Natrium-ethylmercaptid (1.7 g, 20 mmol) in einem aprotischen Solvens läßt man eine Lösung des Acylketen-dichlorids **1** (10 mmol) im gleichen Solvens tropfen. Anschließend rührt man das Gemisch noch einige Zeit bei der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur, saugt das abgeschiedene Natriumchlorid ab, wäscht dieses mit Ether, dampft das Filtrat ein und kristallisiert den Rückstand um oder destilliert ihn.

Methode B: Man erhitzt ein Gemisch aus Acylketen-dichlorid **1** (10 mmol), *S*-Methylthiuronium-sulfat (2.7 g, 10 mmol), Benzen (30 ml) und Wasser (30 ml) unter kräftigem Rühren zum Rückfluß und läßt innerhalb von 45 min eine Lösung von Natriumhydroxid (1.6 g) in Wasser (10 ml) zutropfen. Anschließend läßt man abkühlen, trennt die organische Phase ab, extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (2 × 10 ml), trocknet die gesamte organische Phase mit Natriumsulfat, dampft sie ein und kristallisiert den Rückstand um.

Die Acylketen-*S,S*-acetale **4b** (F: 59–60°C), **4h** (F: 32–33°C) und **4i** (F: 70–71°C) werden nach bekannter Verfahrensweise<sup>4,12</sup> aus dem Methylene-keton, Schwefelkohlenstoff/Base und Dimethylsulfat hergestellt.

#### *S*-(1-Alkylthio-3-oxo-1-alkenyl)-*S,S*-dialkylsulfonium-salze (**5**); allgemeine und spezielle Arbeitsvorschriften:

Methode C: Ein Gemisch aus einem Acylketen-*S,S*-acetal **4** (*R*<sup>4</sup> = CH<sub>3</sub>; 10 mmol) und Dimethylsulfat (1.51 g, 12 mmol) wird 2.5 h auf 80°C erhitzt. Das entstehende ölige Produkt wird mit Ether gewaschen und dann mit Ether (20 ml) überschichtet. Dann gibt man 70%ige Perchlorsäure (0.9 ml, 10 mmol) zu, bringt das Produkt durch kurzes Anreiben zur Kristallisation, saugt ab und kristallisiert um.

Methode D: (zur Synthese von **5n**): Zu einer Lösung von 2-(Dimethylthiomethylen)-1-indanon (**4i**; 1.18 g, 5 mmol) in absolutem Dichlormethan gibt man Triethyloxonium-tetrafluoroborat (0.95 g, 5 mmol) und läßt das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsschluß stehen. Anschließend dampft man ein, gibt zum Rückstand 70%ige Perchlorsäure (0.7 g) und saugt die entstandenen Kristalle ab; Ausbeute: 1.2 g (66%); aus Eisessig gelbe Prismen, F: 151–154°C (Zers.).

#### 6-Methylthio-1,3-thiazinium-perchlorate (**6**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein Acylketen-*S,S*-acetal **4** oder ein 1-Alkylthio-3-oxo-1-alkenylsulfonium-salz **5** (2.5 mmol) und Thiobenzamid (0.55 g, 4 mmol) oder Thioharnstoff (0.305 g) werden in Eisessig (10 ml) unter Zusatz von Bortrifluorid-etherat (0.35 g, 2.5 mmol) erhitzt; bei Verwendung von **4** auf 100–110°C, bei Verwendung von **5** auf 80°C; im Fall von Thiobenzamid ~ 30 min, im Fall von Thioharnstoff ~ 45 min. Nach dem Abkühlen gibt man 70%ige Perchlorsäure (0.35 g, 2.5 mmol) zu, isoliert das (gegebenenfalls durch Anreiben und etwas Ether-Zugabe) abgeschiedene Perchlorat und kristallisiert es aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

#### 2-Phenyl-4-thioxo-4,5-dihydroindeno[1,2-*d*][1,3]thiazin (**7**):

Man leitet in Acetonitril (20 ml) 15 min lang Schwefelwasserstoff ein und gibt zu dieser Lösung bei 0°C unter Rühren Triethylamin (0.6 g, 6 mmol) und anschließend 4-Methylthio-2-phenyl-5*H*-indeno[1,2-*d*][1,3]thiazinium-perchlorat (**6i**; 1.2 g, 3 mmol), worauf sich alsbald ein roter Feststoff abscheidet. Man engt im Vakuum ein, isoliert das Reaktionsprodukt und kristallisiert es aus Benzen/Ethanol (1/1) um; Ausbeute: 1.8 g (62%); weinrote Prismen, F: 212–213°C (im geschlossenen Röhrchen, Sublimation).

|   |      |         |        |
|---|------|---------|--------|
| C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NS <sub>2</sub> | ber. | C 34.50 | H 3.38 |
| (293.4)   | gef. | 34.47   | 3.34   |

U.V./VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> = 268 (4.35), 277 (4.33), 308 (4.40) Schulter, 328 (4.49), 460 nm (log ε = 3.94).

**Tabelle 1.** Acylketen-*S,S*-acetale (**4**) aus Acylketen-dichloriden (**1**) sowie durch Alkylierung von **4** erhaltene 1-Alkylthio-3-oxo-1-alkenylsulfonium-salze (**5**)<sup>a</sup>

| Pro-<br>dukt | Me-<br>thode | Reaktions-<br>bedingungen                                | Aus-<br>beute<br>[%] | Aussehen   | F bzw. Kp/<br>torr [°C]              | Summenformel <sup>b</sup><br>oder Lit.-Daten                                 | M.S.<br><i>m/e</i> (rel. Int., %)  |
|--------------|--------------|--|----------------------|--|--------------------------------------|--|--|
| <b>4a</b>    | A            | Ether (30 ml),<br>Rückfluß (30 min)                      | 75                   | farblose flache<br>Nadeln                                    | F: 68° (Hexan)                       | F: 67° <sup>8</sup>  |  |
| <b>4c</b>    | B            |  | 71                   |  |                                      |  |  |
| <b>4d</b>    | B            |  | 59                   | gelbliche Nadeln   | F: 95° (Hexan)                       | F: 94° <sup>9</sup> ,<br>F: 93° <sup>10</sup> (s.a. 11)                      |  |
| <b>4e</b>    | A            | Benzen (20 ml),<br>Rückfluß (2 h)                        | 62                   | gelb-orange<br>Blättchen                                     | F: 104° (Me-<br>thanol/Aktivkohle)   | F: 104–105° <sup>10</sup>  |  |
| <b>4f</b>    | A            | Benzen (20 ml),<br>Rückfluß (2 h)                        | 94                   | hellgelbe<br>Stäbchen  | F: 97–99°<br>(Ethanol)               | F: 100–101° <sup>10</sup>  |  |
| <b>4g</b>    | A            | Ether (40 ml),<br>Rückfluß (1.5 h)                       | 79                   | ockerfarbene<br>Spieße                                       | F: 103–104° (Ben-<br>zen/Hexan 1/1)  | F: 106–107° <sup>10</sup>  | 303 (M <sup>+</sup> , 15); 288<br>(M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 70); 241<br>(M <sup>+</sup> – H <sub>3</sub> CSCCH <sub>3</sub> , 9); 209<br>(M <sup>+</sup> – 2 SCH <sub>3</sub> , 6); 184<br>(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 100) |
| <b>4h</b>    | A            | Ether (30 ml)/<br>Acetonitril (10 ml),<br>Rückfluß (2 h) | 68                   | gelbe Spieße   | F: 172–173°<br>(Benzen)              | C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(269.3)    | 269 (M <sup>+</sup> , 9), 254<br>(M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 20); 223<br>(M <sup>+</sup> – NO <sub>2</sub> , 40); 175<br>(M <sup>+</sup> – 2 SCH <sub>3</sub> , 100); 150<br>(NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 35)    |
| <b>4j</b>    | A            | Ether (45 ml),<br>(Raumtemperatur 12 h)                  | 85                   | farblose<br>Nadeln   | F: 65.5° (Hexan)                     | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> OS <sub>2</sub><br>(190.3)                    | 190 (M <sup>+</sup> , 21); 175<br>(M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 8); 161<br>(M <sup>+</sup> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 43); 43<br>(CH <sub>3</sub> CO, 100)  |
| <b>4k</b>    | A            | Ether (45 ml),<br>Raumtemperatur (12 h)                  | 74                   | gelbes Öl<br>( <i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup> : 1.5833) | Kp: 132–133°/1.5                     | C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> OS <sub>2</sub><br>(204.4)                    | 204 (M <sup>+</sup> , 17); 175<br>(M <sup>+</sup> – C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 77); 89<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , 52); 57<br>(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CO, 100)                              |
| <b>4l</b>    | A            | Ether (45 ml),<br>Raumtemperatur (12 h)                  | 78                   | gelbe Nadeln   | F: 50° (Hexan/<br>Ethyl-acetat 5/1)  | C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> OS <sub>2</sub><br>(252.4)                   | 252 (M <sup>+</sup> , 4); 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO,<br>13); 28 (CO, 100)  |
| <b>4m</b>    | A            | Ether (45 ml),<br>Raumtemperatur (12 h)                  | 80                   | gelbe Nadeln   | F: 94–95°<br>(Hexan)                 | C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> OS <sub>2</sub><br>(266.4)                   | 266 (M <sup>+</sup> , 23); 237<br>(M <sup>+</sup> – CH <sub>3</sub> , 59); 119<br>(H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 100)  |
| <b>5b</b>    | C            |  | 38                   | farblose<br>Blättchen  | F: 123–133°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(318.8)   |  |
| <b>5c</b>    | C            |  | 50                   | schwachgelbe<br>Nadeln                                       | F: 145° (Zers.)<br>(Ethanol)         | C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(338.8)   |  |
| <b>5d</b>    | C            |  | 42                   | hellgelbe<br>Prismen   | F: 125–133°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(352.9)   | 119 (H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 100); 91<br>(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> , 75)  |
| <b>5e</b>    | C            |  | 51                   | fluoreszierende<br>gelbgrüne<br>Blättchen                    | F: 149–160°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>6</sub> S <sub>2</sub><br>(368.9)   | 135 (H <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 30);<br>48 (CH <sub>3</sub> SH, 100)   |
| <b>5f</b>    | C            |  | 36                   | hellgelbe<br>Stäbchen  | F: 145–155°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> BrClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(417.7) | 183 (BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CO, 69); 155<br>(BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 41); 135<br>[H <sub>2</sub> C=C(SCH <sub>3</sub> )S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,<br>100]   |
| <b>5h</b>    | C            |  | 25                   | farblose<br>Stäbchen   | F: 136–140°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(316.8)   |  |
| <b>5i</b>    | C            |  | 60                   | gelbgrüne<br>Prismen   | F: 166–168°<br>(Zers.)<br>(Ethanol)  | C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(350.8)   | 251 (M <sup>+</sup> – HClO <sub>4</sub> ); 174<br>(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> OS <sup>c</sup> ); 146 (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> S <sup>d</sup> )   |
| <b>5n</b>    | D            |  | 66                   | gelbe Prismen  | F: 151–154°<br>(Zers.)<br>(Eisessig) | C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> ClO <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(364.8)   | 265 (M <sup>+</sup> – HClO <sub>4</sub> ); 174<br>(C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> OS <sup>c</sup> ); 146 (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> S <sup>d</sup> )   |

<sup>a</sup> Zur Synthese der Verbindungen **4b**, **h**, **i** aus Methylen-ketonen und Schwefelkohlenstoff siehe Arbeitsvorschriften.

<sup>b</sup> Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.30; H, ±0.20; N, ±0.20.

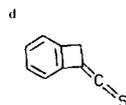
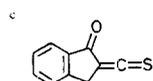


Tabelle 2. 6-Methylthio-1,3-thiazinium-perchlorate (6)

| 6 | Ausbeute [%] |       | Aussehen            | F [°C]  | Summenformel <sup>a</sup>   | M.S.<br>m/e (rel. Int., %)   |
|---|--------------|-------|---------------------|---|---|--|
|   | aus 4        | aus 5 |                     |   |   |  |
| c | 40           | 61    | ockerfarbene Nadeln | 248–250° (Zers.)<br>(Eisessig/<br>Aktivkohle) | C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(395.9)                 |  |
| d | 22           | 71    | gelbgrüne Stäbchen  | 217–230° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(409.9)                 | 221 (M <sup>+</sup> – HClO <sub>4</sub> – H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , 17); 117 (H <sub>3</sub> CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN, 17); 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH, 88); 77 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , 100) |
| e | 21           | 75    | orangerote Stäbchen | 229–237° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(425.9)                 |  |
| f | 32           | 53    | gelbe Stäbchen      | 220–237° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> BrClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(474.8)               | 317 (C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> BrNS <sup>b</sup> , 100); 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH, 70)   |
| h | 11           | 86    | braungelbe Prismen  | 192–199° (Zers.)<br>(Acetonitril)             | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>3</sub> S <sub>2</sub><br>(373.9)                 | 274 (M <sup>+</sup> – HClO <sub>4</sub> , 7); 122 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=S, 27); 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH, 50)  |
| i | 20           | 59    | gelbgrüne Prismen   | 225–230° (Zers.)<br>(Acetonitril)             | C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(407.9)                 | 174 (83); 146 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> S <sup>c</sup> , 100); 105 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=NH, 45)  |
| o |              | 36    | ockergelbe Nadeln   | 215° (Zers.)<br>(Eisessig)                    | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(333.8)   |  |
| p |              | 34    | gelbe Stäbchen      | 248–252° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(348.8)   |  |
| q |              | 55    | gelbe Prismen       | 240–246° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(364.8)   |  |
| r |              | 24    | gelbe Blättchen     | 245–251° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> BrClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(413.7) |  |
| s |              | 26    | gelbgrüne Stäbchen  | 250–257° (Zers.)<br>(Eisessig)                | C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub><br>(346.8)   |  |

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C, ±0.30; H, ±0.20; N, ±0.20.

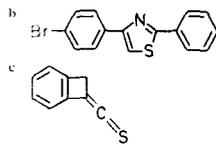


Tabelle 3. Spektrometrische Daten der Verbindungen 4, 5 und 6

| Verbindung | I.R.<br>ν [cm <sup>-1</sup> ]  | U.V.<br>λ <sub>max</sub> [nm] (log ε)                     | <sup>1</sup> H-N.M.R. (Solvens/HMDS)<br>δ [ppm]   |
|------------|--------------------------------|---|---|
| 4a         |                                | (CHCl <sub>3</sub> ) 268 (3.95), 315 (4.15)               | (CCl <sub>4</sub> ) 2.04 (s, CH <sub>3</sub> ); 2.36 (d, SCH <sub>3</sub> ); 5.89 (s, —CH=)   |
| 4d         |                                | (CHCl <sub>3</sub> ) 230 (3.94), 275 (4.13), 342 (4.33)   |   |
| 4e         |                                | (CHCl <sub>3</sub> ) 230 (4.16), 279 (4.17), 341 (4.44)   |   |
| 4f         | (KBr) 1620 (C=O)               | (CHCl <sub>3</sub> ) 275 (4.17), 346 (4.34)               | (CDCl <sub>3</sub> ) 2.31, 2.34 (2s, 2 SCH <sub>3</sub> ); 6.48 (s, —CH=); 7.34, 7.58 (2 d, je 2 H <sub>arom</sub> )  |
| 4g         | (KBr) 1630 (C=O)               | (CHCl <sub>3</sub> ) 272 (4.21), 364 (4.22)               | (CDCl <sub>3</sub> ) 2.46, 2.50 (2 s, 2 SCH <sub>3</sub> ); 6.61 (s, —CH=); 7.91, 8.16 (2 d, je 2 H <sub>arom</sub> )   |
| 4j         | (CCl <sub>4</sub> ) 1650 (C=O) | (CH <sub>3</sub> OH) 276 (3.87), 320 (4.17)               | (CCl <sub>4</sub> ) 1.27, 1.33 (2 t, 2 CH <sub>3</sub> ); 2.89 (q, 2 S—CH <sub>2</sub> , J = 7 Hz); 2.05 (s, CH <sub>3</sub> ); 6.00 (s, —CH=)  |
| 4k         | (Film) 1655 (C=O)              | (CH <sub>3</sub> OH) 275 (3.87), 319 (4.17)               | (CCl <sub>4</sub> ) 1.01 (t, CH <sub>3</sub> ); 2.30 (q, CH <sub>2</sub> , J = 7 Hz); 1.26, 1.32 (2t, 2 CH <sub>3</sub> ); 2.89 (q, 2 S—CH <sub>2</sub> , J = 7.5 Hz); 5.97 (s, —CH=)                       |
| 4l         | (CCl <sub>4</sub> ) 1630 (C=O) | (CH <sub>3</sub> OH) 261 (3.87), 283 (3.90), 348 (4.31)   | (CCl <sub>4</sub> ) 1.36 (t, CH <sub>3</sub> ); 1.43 (t, CH <sub>3</sub> ); 2.90, 2.93 (2 q, 2 S—CH <sub>2</sub> , J = 8 Hz); 6.67 (s, —CH=); 7.26, 7.76 (2 m, 3 bzw. 2 H <sub>arom</sub> )                 |
| 4m         | (CCl <sub>4</sub> ) 1640 (C=O) | (CH <sub>3</sub> OH) 279 (4.06), 349 (4.38)               | (CDCl <sub>3</sub> ) 1.29, 1.35 (2 t, 2 CH <sub>3</sub> ); 2.96, 3.01 (2 q, 2 S—CH <sub>2</sub> , J = 8 Hz); 2.33 (s, CH <sub>3</sub> ); 6.76 (s, —CH=); 7.15, 7.75 (2 m, je 2 H <sub>arom</sub> )          |
| 5b         | (Nujol) 1670 (C=O)             | (Acetonitril) 302 (4.09)                                  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 1.45 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]; 2.99 (s, SCH <sub>3</sub> ); 3.36 [s, <sup>9</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.37 (s, —CH=)                           |
| 5c         | (Nujol) 1675 (C=O)             | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) 258 (4.43), 317 (4.22) | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 2.63 (s, SCH <sub>3</sub> ); 2.96 [s, <sup>9</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.45 (s, —CH=); 8.1 (m, 5 H <sub>arom</sub> )   |
| 5d         | (Nujol) 1675 (C=O)             | (Acetonitril) 323 (4.28)                                  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 2.58 (s, CH <sub>3</sub> ); 3.03 (s, SCH <sub>3</sub> ); 3.38 [s, <sup>9</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 7.81 (s, —CH=); 7.56, 8.22 (2 d, je 2 H <sub>arom</sub> ) |

Tabelle 3. (Fortsetzung)

| Verbindung | I.R.<br>$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]                                | U.V.<br>$\lambda_{\max}$ [nm] (log $\epsilon$ )                                   | <sup>1</sup> H-N.M.R. (Solvens/HMDS)<br>$\delta$ [ppm]  |
|------------|--|---|---|
| 5e         | (Nujol) 1675 (C=O)   | (Acetonitril) 333 (4.38)  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 3.03 (s, CH <sub>3</sub> ); 3.37 [s, <sup>13</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 4.08 (s, OCH <sub>3</sub> ); 7.82 (s, —CH=); 7.28, 8.30 (2 d, je 2 H <sub>arom</sub> )  |
| 5f         | (Nujol) 1665 (C=O)   | (Acetonitril) 325 (4.35)  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 3.06 (s, SCH <sub>3</sub> ); 3.40 [s, <sup>13</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 8.02 (s, —CH=); 7.87, 8.26 (2 d, je 2 H <sub>arom</sub> )  |
| 5h         | (Nujol) 1675 (C=O)   | (Acetonitril) 310 (3.28)  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 2.15 (m, CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> in 4,5-Position); 3.18 [s, <sup>13</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 2.87, 3.28 (2 m, restliche CH <sub>2</sub> -Gruppen)  |
| 5i         | (Nujol) 1685 (C=O)   | (Acetonitril) 260–265 (4.06), 287 (4.08), 333 (3.93)                              | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 2.97 (s, SCH <sub>3</sub> ); 3.41 [s, <sup>13</sup> S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; 4.45 (s, CH <sub>2</sub> ); 7.94 (m, 4 H <sub>arom</sub> )   |
| 5n         | (Nujol) 1705 (C=O)   | (Acetonitril) 265 (4.01), 288 (4.04), 333 (3.90)                                  | (DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> ) 1.60 (t, S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ); 1.90 (s, SCH <sub>3</sub> ); 3.33 (s, <sup>13</sup> S—CH <sub>3</sub> ); 3.73 (q, S—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> ); 4.42 (s, CH <sub>2</sub> ); 7.8 (m, 4 H <sub>arom</sub> ) |
| 6c         | (Nujol) 1540 (C=N)   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) 230 (4.20), 265 (4.10), 377 (4.24)             |   |
| 6d         | (Nujol) 1540 (C=N)   | (Acetonitril) 270 (4.34), 324 (4.18), 374 (4.42), 431 (4.49)                      |   |
| 6e         | (Nujol) 1520 (C=N)   | (Acetonitril) 268 (4.40), 340 (4.01), 393 (4.35), 449 (4.61)                      |   |
| 6f         | (Nujol) 1530 (C=N)   | (Acetonitril) 272 (4.35), 324 (4.23), 365 (4.43), 426 (4.40)                      |   |
| 6h         | (Nujol) 1530 (C=N)   | (Acetonitril) 268 (4.45), 399 (4.15)  |   |
| 6i         | (KBr) 1540 (C=N)   | (Acetonitril) 268 (4.30), 317 (4.45), 356 (4.33), 425 (4.37)                      |   |
| 6o         | (Nujol) 1555 (C=N)   | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) 232 (4.36), 245 (4.31), 314 (4.31), 417 (4.08) |   |
| 6p         | (Nujol) 1560 (C=N);<br>1635, 3065, 3135, 3370 (NH <sub>2</sub> ) | (Acetonitril) 226 (4.25), 347 (4.38), 415 (4.34)                                  |   |
| 6q         | (Nujol) 1560 (C=N);<br>1640, 3180, 3305, 3360 (NH <sub>2</sub> ) | (Acetonitril) 373 (4.30), 420 (4.40)  |   |
| 6r         | (Nujol) 1560 (C=N);<br>1645, 3160, 3320 (NH <sub>2</sub> )       | (Acetonitril) 227 (4.38), 338 (4.41), 390 (4.06), 418 (4.35)                      |   |
| 6s         | (Nujol) 1575 (C=N);<br>1635, 3170, 3290 (NH <sub>2</sub> )       | (Acetonitril) 274 (4.00), 323 (4.27), 417 (4.10)                                  |   |

### 2-Methoxy-2-methylthiovinyl-phenyl-ke-ton (Benzoylketen-*O,S*-dimethylacetal, 8):

Zu einer gerührten Suspension von *S,S*-Dimethyl-*S*-(1-methylthio-3-oxo-3-phenylpropenyl)-sulfonium-perchlorat (5c; 1.12 g, 3.3 mmol) in absolutem Methanol (15 ml) läßt man eine 0.33 molare Lösung (10 ml) von Natrium-methoxid in Methanol tropfen, worauf sich 5c auflöst und das Gemisch neutral reagiert. Man rührt noch 1 h, zieht dann das Solvens bei 30°C ab und digeriert den Rückstand mit siedendem Ether. Die etherische Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende Produkt aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 0.5 g (72%); blaßgelbe Nadeln, F: 73–74.5°C. Die Verbindung ist durch 13% 4c verunreinigt.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (208.3)

I.R. (Nujol):  $\nu = 1635$  cm<sup>-1</sup> (C=O).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\max} = 231$  (4.10), 322 nm (log  $\epsilon = 4.23$ ).

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.17$  (s, SCH<sub>3</sub>); 3.82 (s, OCH<sub>3</sub>); 6.31 (s, 1H); 7.5 (m, 5H); [2.45 (d, 2 SCH<sub>3</sub>); 6.69 ppm (s, 1H): 4c (13%), Zuordnung nach Angaben von Lit.<sup>11</sup>].

\* Korrespondenz-Adresse.

<sup>1</sup> Vgl. W. Schroth et al., *Z. Chem.* **14**, 52 (1974).

vgl. auch M. Richter, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, 1976.

<sup>2</sup> W. Schroth, R. Spitzner, B. Koch, S. Freitag, D. Mielke, *Tetraedron*, im Druck.

<sup>3</sup> Vgl. dazu: R. Spitzner, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, 1977.

<sup>4</sup> Vgl. dazu: S. Scheithauer, R. Mayer, in: *Topics in Sulfur Chemistry*, herausgegeben von A. Senning, Bd. 4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, p. 21 ff.

<sup>5</sup> S. M. S. Chauhan, H. Junjappa, *Synthesis* **1974**, 880.

<sup>6</sup> Ausführungen in: S. Freitag, *Dissertation*, Universität Halle-Wittenberg, 1980.

<sup>7</sup> T. E. Young, R. A. Lazarus, *J. Org. Chem.* **33**, 3770 (1968).

T. E. Young, A. R. Oyler, *J. Org. Chem.* **41**, 2753 (1976).

W. Schroth, M. Haßfeld, A. Zschunke, *Z. Chem.* **10**, 296 (1976).

<sup>8</sup> A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2182.

<sup>9</sup> C. Kelber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 1252 (1910).

<sup>10</sup> A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1959**, 1398.

<sup>11</sup> R. Gompper, H. Schaefer, *Chem. Ber.* **100**, 591 (1967).

<sup>12</sup> A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1962**, 2187, 2194.

Eingang: 26. Juni 1981