

## Einsatz der stellungsisomeren 1-Phenylbutanone in die Willgerodt—Kindler-Reaktion

(Zur Kenntnis der Willgerodt—Kindler-Reaktion, 4. Mitt.<sup>1,2,3</sup>)

Von

F. Asinger\*, A. Saus und A. Mayer<sup>4</sup>

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. März 1967)

Setzt man die stellungsisomeren 1-Phenylbutanone mit Morpholin und Schwefel bei etwa 130° C um, so erhält man neben dem zu erwartenden 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid (*Willgerodt—Kindler*-Produkt) in allen Fällen das 2-Morpholino-5-phenylthiophen. Die Ausb. an 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid und 2-Morpholino-5-phenylthiophen nehmen vom 1-Phenylbutanon-(1) zum 1-Phenylbutanon-(3) hin zu. Die Ausbeuten an beiden Produkten wurden durch Kombination klassischer Methoden und der Radiodünnschichtchromatographie ermittelt.

2-Morpholino-5-phenylthiophen entsteht während der Reaktion aus dem 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid.

Treatment of position isomeric 1-phenylbutanones with morpholine and sulfur at 130° C gives 4-phenyl-thio-butyromorpholide (*Willgerodt—Kindler* product) and unexpected 2-morpholino-5-phenylthiophen. The yields of the *WK*-product and of the 2-morpholino-5-phenyl-thiophen increase corresponding to the position of the carbonylgroup from 1-phenylbutanone-(1) to 1-phenylbutanone-(3).

---

\* Herrn Univ.-Prof. Dr. F. von Wessely zum 70. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 1.—3. Mitt.: F. Asinger und K. Halcour, Mh. Chem. **94**, 1030, 1047 (1963); **95**, 24 (1964).

<sup>2</sup> Vgl. auch F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus und H. Triem, Angew. Chem. **75**, 1050 (1963).

<sup>3</sup> Vgl. auch F. Asinger, H. Offermanns und H.-D. Köhler, Tetrahedron Letters **7**, 631 (1967).

<sup>4</sup> Teil der Dissert. A. Mayer, Techn. Hochschule Aachen, 1966.

The yields of both the products were determined by combination of classic methods with radio thin layer chromatography.

2-Morpholino-5-phenylthiophen originates from the *WK*-product in course of the reaction.

Systematische Untersuchungen über den Einsatz längerkettiger stellungsisomerer Arylalkylketone in die *Willgerodt—Kindler*-Reaktion (*Schwenk—Bloch*-Variante<sup>5</sup>) fehlen bisher.

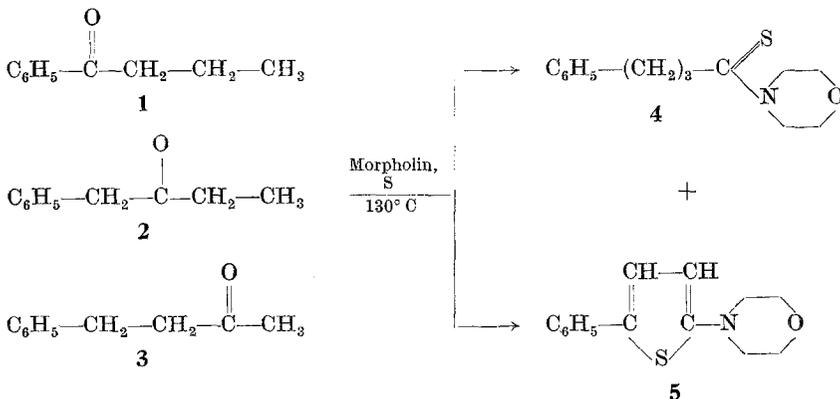
1-Phenylbutanon-(1) (Butyrophenon) (**1**) wurde bereits von *Willgerodt* und *Merk*<sup>6</sup> mit Ammoniumpolysulfid bei 200° C im Bombenrohr (Original *Willgerodt*-Reaktion) umgesetzt. Dabei wurde 4-Phenylbuttersäure in 5—6proz. Ausbeute neben 32% an 4-Phenylbuttersäureamid gefunden.

Durch Zugabe von Pyridin konnten *De Tar* und *Carmack*<sup>7</sup> die Reaktion bei 165° C ausführen und eine geringe Ausbeuteverbesserung erzielen (42% Säureamid).

*Schwenk* und *Papa*<sup>8</sup> setzten **1** mit Morpholin und Schwefel bei etwa 130° C um. Das Reaktionsprodukt wurde von ihnen direkt mit alkoholischer NaOH zur entsprechenden Carbonsäure verseift. 1-Phenylbutanon-(2) (Benzyläthylketon, **2**) wurde bisher nicht in die *WKR* eingesetzt.

Nach Abschluß der hier niedergelegten Arbeiten wurde bekannt, daß *Purrello*<sup>9</sup> in der Zwischenzeit 1-Phenylbutanon-(3) (Benzylaceton) (**3**) in die *WKR* einsetzte; auf seine Ergebnisse wird im weiteren Verlauf der Arbeit eingegangen.

Setzt man die stellungsisomeren 1-Phenylbutanone **1** bis **3** mit 2 Mol Morpholin und 2 g-Atom Schwefel je Mol Keton bei der Siedetemperatur des Morpholins (ca. 130° C) um, so erhält man in allen Fällen neben dem zu erwartenden 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid (**4**) [*WKP*] das 2-Morpholino-5-phenylthiophen (**5**).



<sup>5</sup> *E. Schwenk* und *E. Bloch*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3051 (1942).

<sup>6</sup> *C. Willgerodt* und *F. H. Merk*, *J. prakt. Chem.* [2] **80**, 192 (1909).

<sup>7</sup> *DeLos F. De Tar* und *M. Carmack*, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2025 (1946).

<sup>8</sup> *E. Schwenk* und *R. Papa*, *J. org. Chem.* **11**, 798 (1946).

<sup>9</sup> *G. Purrello*, *Gazz. chim. ital.* **95**, 700 (1965).

Die Dünnschichtchromatogramme der Reaktionsgemische aus allen 3 Ketonen weisen jeweils zwei Hauptflecken mit den  $^3R_f$ -Werten<sup>10</sup> 0,29 bzw. 0,68 auf, die **4** und **5** entsprechen. Mit Hilfe der präparativen Schichtchromatographie wurden als Ausbeute von etwa 100 Platten der Größe 200 × 400 mm 1,5 g **4** und 0,5 g **5** in analysenreiner Form isoliert.

Die Strukturen von **4** und **5** konnten wir durch ihre Verseifung zu 4-Phenylbuttersäure bzw. 4-Oxo-4-phenylbuttersäure sowie durch Vergleichssynthesen sicherstellen.

Durch *Friedel—Crafts*-Acylierung von Benzol mit Bernsteinsäureanhydrid wurde die 4-Oxo-4-phenylbuttersäure (**6**) dargestellt<sup>11</sup> und nach *Wolff—Kishner* zur 4-Phenylbuttersäure reduziert. Über das Säurechlorid wurde das bisher noch nicht beschriebene 4-Phenylbuttersäuremorpholid (**7**) als farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp.<sub>6</sub> 157,5—158° C erhalten, das nach einigen Tagen zu farblosen Kristallen erstarrt (Schmp. 41° C). Die Schwefelung des Morpholids mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> führt in brauchbaren Ausbeuten zu **4**.

Aus **6** wurde über den Methylester durch Umsetzung mit Morpholin<sup>12</sup> das bisher ebenfalls nicht bekannte 4-Oxo-4-phenylbuttersäuremorpholid (**8**) in Form farbloser Kristalle vom Schmp. 85,5° C (Phenylhydrazon Schmp. 160° C) erhalten.

2,5-Di-alkyl- bzw. diaryl-substituierte Thiophene lassen sich durch Umsetzung der entsprechenden 1,4-Dicarbonylverbindungen mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Toluol darstellen. Dieses Verfahren läßt sich auf das 4-Oxo-4-phenylbuttersäuremorpholid (**8**) übertragen, und es resultiert das 2-Morpholino-5-phenylthiophen (**5**) in einer Ausbeute von 20%.

Die durch Schichtchromatographie isolierten bzw. durch Vergleichssynthese gewonnenen Verbindungen **4** bzw. **5** zeigen identische Eigenschaften (UV-, IR-Spektren, *Rf*-Werte, Schmp., Mischschmp.).

Für die quantitative Bestimmung von **4** neben **5** erwies es sich als vorteilhaft, das Reaktionsgemisch mit 10proz. NaOH zu verseifen, wobei **4** quantitativ zu 4-Phenylbuttersäure verseift wird, während **5** nicht angegriffen wird.

Die so ermittelten Ausbeuten an **4** und **5** in Abhängigkeit von der Stellung der Carbonylgruppe im Keton bzw. der Reaktionszeit gibt Tab. 1 wieder. Sie zeigt, daß die Ausbeute an **5** mit der Ausbeute an **4** ansteigt.

<sup>10</sup> Vgl. *A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler, Analyt. Chem.* **23**, 415 (1951).

<sup>11</sup> *L. F. Somerville und C. F. Allen, Org. Synth., Coll. Vol. II*, S. 81; New York 1943.

<sup>12</sup> Vgl. *H. Freitag, F. Möller, G. Pieper und H. Söll, Houben-Weyl-Müller, Meth. organ. Chem., Bd. XI/II*, S. 20ff., Stuttgart 1958.

Tabelle 1. Ausbeuten\* an *WKP* und 2-Morpholino-5-phenylthiophen bei der *WKR* der stellungsisomeren 1-Phenylbutanone mit Morpholin und Schwefel bei 130° C

Reakt.- dauer [Stdn.]	1-Phenylbutanon-(1)		1-Phenylbutanon-(2)		1-Phenylbutanon-(3)	
	<i>WKP</i> (4)	Thiophen (5)** [%]	<i>WKP</i> (4)	Thiophen (5) [%]	<i>WKP</i> (4)	Thiophen (5) [%]
1	44	10	54	14	65	15
	45		54		64	
3	46	12	57	15	69	17
	46		56		68	
5	48	13	61	16	72	18
	49		60		73	

\* Bei den angegebenen Thiophenausbeuten handelt es sich um Mittelwerte aus jeweils vier bis sechs Versuchen; die Schwankungen betragen  $\pm 15\%$  relativ.

\*\* Thiophen = 2-Morpholino-5-phenylthiophen, Rohausbeute.

Die guten dünn-schichtchromatographischen Trennmöglichkeiten für die Reaktionsprodukte der *WKR* der 1-Phenylbutanone **1** bis **3** (s. o.) zogen wir auch für eine quantitative Bestimmung von **4** neben **5** heran, indem wir  $^{35}\text{S}$  in die Reaktion einsetzten. Mit Hilfe eines Dünnschichtscanners bestimmten wir das Verhältnis, in dem **4** und **5** jeweils nebeneinander gebildet werden.

Aus den auf anderem Wege ermittelten Ausbeuten an **4** (vgl. Tab. 1) ergibt sich somit auch die Ausbeute an **5** (Tab. 2).

Tabelle 2. Ausbeuten an *WKP* und 2-Morpholino-5-phenylthiophen bei der *Willgerodt—Kindler*-Reaktion der stellungsisomeren 1-Phenylbutanone mit Morpholin und  $^{35}\text{S}$  nach 5 Stdn. Reaktionszeit bei etwa 130° C

(Radiodünnschichtchromatographische Ermittlung)\*

Keton	Ausb., %		Verhältnis	
	<i>WKP</i> **	Thiophen**	<i>WKP</i>	: Thiophen
1-Phenylbutanon-(1)	48,5	13,5	3,6	: 1
1-Phenylbutanon-(2)	60,5	17,0	3,5	: 1
1-Phenylbutanon-(3)	72,5	20,0	3,6	: 1

\* Siehe Exper. Teil.

\*\* Vgl. Tab. 1.

Diese Ergebnisse decken sich in befriedigender Weise mit den in Tab. 1 niedergelegten.

Das Verhältnis, in dem **4** und **5** bei der Reaktion nebeneinander entstehen, ist bei allen drei Ketonen gleich.



so erhält man 2-Morpholino-5-phenylthiophen (5) in Ausbeuten zwischen 31 und 33%.

Von dem nicht umgesetzten Einsatzprodukt kann man durch Hydrolyse mit 10proz. NaOH 49% als 6 bestimmen. Durch präparative Schicht-

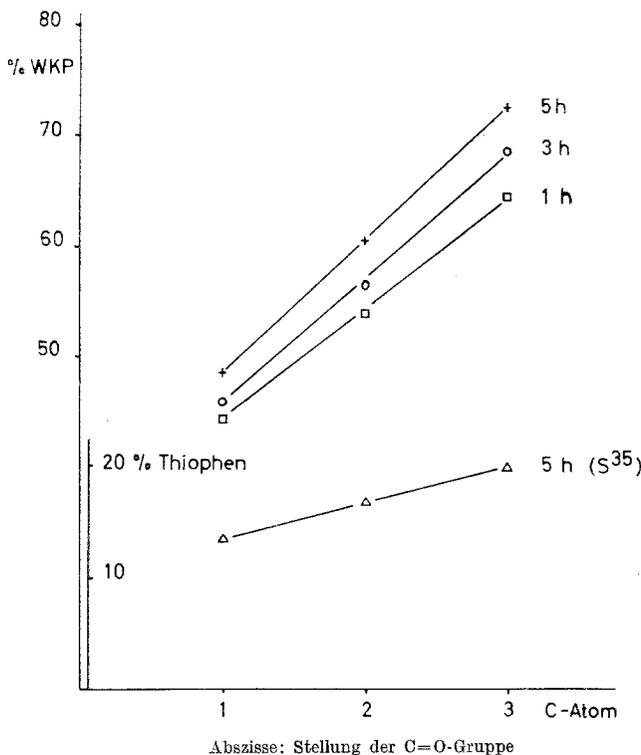


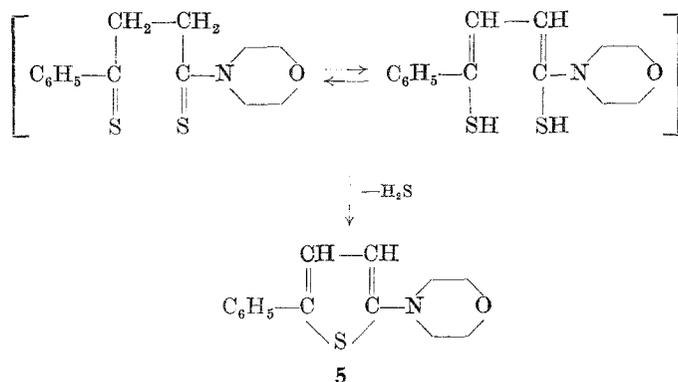
Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeute an 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid und 2-Morpholino-5-phenylthiophen von der Stellung der C=O-Gruppe im Molekül bei der Willgerodt—Kindler-Reaktion der stellungsisomeren 1-Phenylbutanone mit Morpholin und Schwefel bei 130°C (ermittelt durch Kombination der Werte aus Tab. 1 und 2)

chromatographie gelingt es sogar, das nicht umgesetzte 4 quantitativ (68%) zurückzugewinnen.

Die Möglichkeit, 5 durch Umsetzung von 4 mit Schwefel und Morpholin darzustellen, und die Tatsache, daß die Ausbeute an 5 proportional der Ausbeute an 4 ansteigt, wenn man die stellungsisomeren 1-Phenylbutanone-(1) bis -(3) in die WKR einsetzt, sprechen in eindeutiger Weise für eine Entstehung von 5 aus 4 im Zuge der Reaktion.

Die Bildung von 5 aus 4 erfolgt nicht durch Thiolierung am C-Atom-(4) ( $\alpha$ -Stellung zum Phenylrest), da 1.4-Diphenylbutan, unter gleichen Bedingungen in die WKR eingesetzt, kein 5 ergibt. Vielmehr besteht der Primärschritt der Reaktion in einer Thiolierung in  $\alpha$ -Stellung zur Thion-

amidgruppe. Nach der zweiten Thiolierung und nachfolgender  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung wird eine Thioxogruppe gebildet, die zu einer Aktivierung und damit Thiolierung am C-Atom-(3) führt. Über ein Thioreduktionssystem [Wechselspiel von Thiolierung und Entschwefelung unter Verschiebung der Thioxogruppe vom C-Atom-(2) zum C-Atom-(4)] entsteht schließlich das nicht isolierbare 4-Thioxo-4-phenylbuttersäurethionmorpholid, das durch  $\text{H}_2\text{S}$ -Abspaltung in 5 übergeht.



Gleichzeitig und unabhängig von den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit fanden *Bacchetti* und Mitarb.<sup>13</sup>, *Purrello* und *Bottino*<sup>9, 14</sup> sowie *Slater* und *Heywood*<sup>15</sup> 2- bzw. 3-Morpholino-5-phenylthiophen bei *WKR*, ausgehend von verschiedenen Ketonen.

*Nighthingale* und *Carpenter*<sup>16</sup> hatten 1949 Acetylphenylacetylen bzw. Benzalacetone in die *WKR* eingesetzt und angeblich die aus den Ketonen resultierenden *WKP*, nämlich ungesättigte Thiocarbonsäuremorpholide, erhalten.

*Bacchetti* und Mitarb.<sup>13</sup> zeigten, daß den Reaktionsprodukten der *WKR* der ungesättigten Ketone die Struktur von 2- bzw. 3-Morpholino-5-phenylthiophen zukommt und bewiesen somit, daß *Nighthingale* und *Carpenter* irrten.

*Purrello*<sup>9</sup> sowie *Bottino* und *Purrello*<sup>14</sup> fanden ebenfalls 2-Morpholino-5-phenylthiophen, und zwar bei *WK*-Reaktionen, ausgehend von Benzoylacetone, Benzalacetone und auch von 1-Phenylbutanon-(3).

Schließlich kamen *Slater* und *Heywood*<sup>15</sup> bei der Umsetzung von Benzalacetone mit Morpholin und Schwefel bei 130° C zu denselben Ergebnissen wie die anderen Autoren<sup>9, 13, 14</sup>.

Dem Landesamt für Forschung Nordrhein-Westfalen und dem Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung danken wir für die finan-

<sup>13</sup> *T. Bacchetti, A. Alemagna* und *B. Danieli*, *Tetrahedron Letters* **24**, 2001 (1965).

<sup>14</sup> *F. Bottino* und *G. Purrello*, *Gazz. chim. ital.* **95**, 1063 (1965).

<sup>15</sup> *C. D. Slater* und *D. L. Heywood*, *J. heterocycl. Chem.* **2**, 315 (1965).

<sup>16</sup> *D. Nighthingale* und *R. A. Carpenter*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 3560 (1949).

zielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Oberingenieurin Dr. *E. Bendel* schulden wir für die Anfertigung der Analysen unseren Dank.

### Experimenteller Teil

*Willgerodt—Kindler*-Reaktion der stellungsisomeren 1-Phenylbutanone mit Morpholin und Schwefel bei 130° C

#### *Allgemeine Durchführung der Reaktion*

In einem 250 ml Rundkolben werden 14,8 g Keton (0,1 Mol), 17,5 g Morpholin (0,2 Mol) und 6,5 g Schwefel (0,2 g-Atom) unter Rückfluß erhitzt. Nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit (vgl. Tab. 1) läßt man das Reaktionsgemisch auf etwa 80° C abkühlen und verdünnt es dann mit etwa 200 ml Benzol. Wenn die benzol. Lösung Raumtemp. angenommen hat, wird sie quantit. in einen 500 ml Scheidetrichter umgefüllt und 3mal mit je 50 ml Wasser, einmal mit 50 ml verd. Essigsäure (1 : 10), einmal mit 50 ml gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 2mal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O gewaschen. Die vereinigten Waschwässer werden noch einmal mit 50 ml Benzol gewaschen und dann verworfen. Die Benzollösungen werden gemeinsam am Rotationsverdampfer in einem 500-ml-Rundkolben eingedampft.

Der ölige Rückstand wird mit 300 ml 10proz. NaOH 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt; dabei wird 4 quantitativ zu 4-Phenylbuttersäure verseift, während 5 nicht angegriffen wird. Die natronalkalische Lösung wird nach dem Abkühlen 5mal mit je 60—70 ml CHCl<sub>3</sub> ausgewaschen. Die vereinigten Chloroformlösungen werden noch 3mal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O geschüttelt. Das Wasser wird der natronalkalischen Lösung zugefügt; diese und die CHCl<sub>3</sub>-Lösung werden getrennt aufgearbeitet.

#### *Natronalkalische Lösung*

Die natronalkalische Lösung wird mit 20proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Anschließend schüttelt man 5mal mit je 70—80 ml Äther aus. Die wäbr. Phase wird verworfen, die äther. einmal mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann eingedampft. Der Rückstand wird in etwa 300 ml Äthanol gelöst und in einem Meßkolben bei 20° C auf genau 500 ml mit Äthanol aufgefüllt. Von dieser Lösung pipettiert man 5 ml in einen 500 ml Erlenmeyerkolben, gibt 50 ml Alkaliblaulösung (0,8 g in 1000 ml Äthanol) und 6—10 Tropfen Methylorangelösung (0,1 g in 100 ml Äthanol) zu und titriert mit 0,1*n*-alkohol. KOH-Lösung bis zum Umschlag.

Der Eigenverbrauch der Alkaliblaulösung an 0,1*n*-KOH muß durch eine Blindprobe bestimmt werden.

Der Normalitätsfaktor der 0,1*n*-KOH wird mit eingestellter 0,1*n*-HCl und mit mehrmals durch Umkristallisieren gereinigter 4-Phenylbuttersäure bestimmt.

#### *Berechnung der Ausbeute an 4*

$a$  = verbrauchte ml 0,1*n*-KOH bei der Titration

$b$  = ml 0,1*n*-KOH-Eigenverbrauch von 50 ml Alkaliblaulösung

$F$  = Normalitätsfaktor der 0,1*n*-KOH

$(a-b) \cdot F \cdot 10$  = Ausb. an 4 in % d. Th.

*Chloroformlösung*

Das  $\text{CHCl}_3$  wird am Rotationsverdampfer abgedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. **5** fällt in Form gelber Kristalle vom Schmp. 131—133° C an.

Trennung der Reaktionsprodukte mit Dünnschicht- und präparativer Schichtchromatographie.

*Herstellung der Lösung*

Der ölige Rückstand (s. o.) wird in 300—400 ml Benzol (destil.) aufgenommen und in einem 1-l-Meßkolben bei 20° C bis zur Eichmarke mit Methanol aufgefüllt.

*Dünnschichtchromatographie*

Auf eine mit MN\*-Kieselgel N-HR/UV<sub>254</sub> beschichtete Platte (125  $\mu$  Schichtdicke) werden 2  $\mu$ l der erhaltenen Lösung aufgetragen und dreimal mit einem Gemisch aus 70 Vol% Benzol (dest.) und 30 Vol%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (dest.) 10 cm hoch entwickelt. Im kurzwelligen UV-Licht ( $\lambda_{\text{max.}}$  254 m $\mu$ ) sind zwei Hauptflecke gut sichtbar,

$$\begin{aligned} {}^3R_f 0,29 &= 4 \\ {}^3R_f 0,68 &= 5 \end{aligned}$$

Im langwelligen UV-Licht ( $\lambda_{\text{max.}}$  366 m $\mu$ ) erscheint **5** als leuchtend blauer Fleck. Beim Einstellen der Platte in ein mit Joddämpfen gesättigtes Gefäß treten die Substanzen als braune Flecke hervor.

Zur quantitativen Auswertung der Dünnschichtchromatogramme (DC) werden diese sofort mit einem DC-Scanner ausgemessen. Folgende Meßparameter werden bei allen Messungen konstant gehalten.

*Geräte und Meßparameter*

DC-Scanner:	Fa. Berthold, Baujahr 1964
Zählgerät:	Fa. Friesecke & Höpfner FH 49
Scanner-Vorschub:	120 mm/Std.
Abstand Platte—Zählkopfunterkante:	0,9 $\pm$ 0,1 mm
Hochspannung:	3000 V
Methanstrom:	3 Blasen/Sek.
Eingangsempfindlichkeit des FH 49:	6
Dämpfung:	10
Untersetzer:	10 <sup>3</sup> Imp./Min.
Schreiber:	Honeywell-Brown 15 mV Kompensationsschreiber
Papiervorschub:	1; (56,5 cm $\triangle$ 10 cm, auf dem DC)

Die DC werden 3mal ausgemessen. Die quantit. Auswertung erfolgt durch Abzeichnen der Peaks auf genormtes Transparentpapier, Ausschneiden und Auswiegen.

*Präparative Schichtchromatographie*

Auf 11 Platten der Größe 200  $\times$  400 mm, die mit einer 1,25 mm starken Schicht aus MN-Kieselgel N-HR/UV<sub>254</sub> beschichtet sind, trägt man je Platte

\* Fa. Macherey u. Nagel, Düren/Rhld.

2 ml der nach S. 833 erhaltenen Lösung auf. Nach dem Trocknen an der Luft werden die Platten in ein Entwicklungsgestell eingesetzt und 5mal je 30 Min. mit dem auf S. 833 angegebenen Laufmittel bei Kammersättigung (Auslegen mit Fließpapier) entwickelt. Nach jedem Entwickeln sind die Platten in einem kalten Luftstrom 30 Min. lang zu trocknen. Das Entwickeln muß zügig nacheinander durchgeführt werden; Warmluft ist zu vermeiden, weil sonst die Substanzen auf den Platten oxydiert werden:

Im kurzwelligen UV-Licht zeichnet man die herauszupräparierenden Zonen an und sammelt sie in eine Extraktionshülse. Diese wird in einer Soxhlet-Apparatur 12—15 Stdn. mit Methanol extrahiert und anschließend die Methanollösung eingedampft. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen, durch ein gehärtetes Filter filtriert und die Lösung anschließend eingedampft. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol, Cyclohexan und Methanol gereinigt.

#### Ausbeute von 98 Platten

a) 1,5 g **4** (31% d. Th.), Schmp. 57° C (Äthanol), Mischschmp. mit authent. Produkt (s. S. 832) 57° C.

$C_{14}H_{15}NSO$  (249,4). Ber. C 67,43, H 7,68, N 5,62, S 12,86.  
Gef. C 67,40, H 7,64, N 5,45, S 12,91.  
Mol.-Gew. 252 (Aceton)

Rf-Wert = 0,11 (Benzol/Methylenchlorid = 70/30).

b) 0,5 g **5** (10% d. Th.), Schmp. 134° (Methanol), Mischschmp. mit authent. Produkt (s. S. 833) 133,5—134° C.

$C_{14}H_{15}NSO$  (245,2). Ber. C 68,54, H 6,16, N 5,71, S 13,07.  
Gef. C 68,62, H 6,27, N 5,45, S 13,05.  
Mol.-Gew. 242 (Benzol)

#### 4-Phenylbuttersäurethionmorpholid (**4**)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Trockenrohr und Rührer löst man 0,05 Mol **7** in 100 ml Benzol. Dann gibt man 4 g fein gemörser-tes  $P_4S_{10}$  zu und rührt 24 Stdn. bei Raumtemp.; nach 8 und 16 Stdn. Reaktionszeit werden jeweils noch je 3,5 g  $P_4S_{10}$ , insgesamt 11 g (0,05 Mol  $P_4S_{10}$ ), zugegeben. (Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie kann man feststellen, daß die Reaktion in der Regel nach 24 Stdn. beendet ist, d. h., es läßt sich dann kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen.)

Das Reaktionsgemisch wird filtriert und der Rückstand 2mal mit je 25 ml Benzol extrahiert. Die vereinigten Benzollösungen werden mit Wasser neutral gewaschen und anschließend das Benzol im Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand wird umkristallisiert. Ausb. 5,0 g **4** (40% d. Th.), Schmp. 57° C (Äthanol).

$C_{14}H_{19}NOS$  (249,4). Ber. C 67,43, H 7,68, N 5,62, S 12,86.  
Gef. C 67,18, H 7,88, N 5,71, S 12,86.  
Mol.-Gew. 249 (Aceton)

Die Reaktionszeit verkürzt sich auf 90 Min., wenn man unter Rückfluß arbeitet; das  $P_4S_{10}$  wird dann nach 30 bzw. 60 Min. erneut zugegeben. Ausb. 4,4 g **4** (35% d. Th.), Schmp. 57° C.

*2-Morpholino-5-phenylthiophen (5)*

In einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Rührer und Rückflußkühler, werden 12,4 g (0,05 Mol) **6** in 75 ml Xylol (absol.) gelöst. Anschließend gibt man 11,2 g (0,05 Mol)  $P_4S_{10}$  zu und erhitzt zum Sieden. Nach 40 Min. läßt sich dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand im Kolben 2mal mit je 25 ml Xylol extrahiert. Die vereinigten Xylollösungen werden mit Wasser neutral gewaschen und anschließend das Xylol abgedampft. Der Rückstand wird zunächst aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle, dann aus Cyclohexan/Petroläther (60/80) = 3/2 Vol. und danach nochmals aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 2,4 g (20% d. Th.) **5**, Schmp. 134° C, Mischschmp. mit nach S. 833 erhaltenem Produkt 134° C.

$C_{14}H_{15}NSO$  (245,3). Ber. C 68,54, H 6,16, N 5,71, S 13,07.

Gef. C 68,66, H 6,15, N 5,50, S 13,06.

Mol.-Gew. 241 (Aceton)