

## Darstellung mesoionischer 2-Amino-1,3-dithiolone und ihre [3 + 2]-Cycloadditionen an symmetrische Alkine

Hans Gotthardt\* und C. Michael Weissshuhn

FB 9, Lehrstuhl für Organische Chemie, Gesamthochschule Wuppertal,  
Gaußstr. 20, D-5600 Wuppertal 1

Eingegangen am 27. September 1977

Die Synthesen der präparativ interessanten 2-Amino-1,3-dithiolylium-4-olate **3a–c**, **5** sowie eines 1,3-Dithiolylium-4-iminats **6** werden beschrieben. Als cyclische Thiocarbonyl-ylide vereinigen sich **3a–c** mit Acetylendicarboxyester bei 80°C zu nicht-isolierbaren Primäraddukten, die unter Kohlenoxisulfid-Freisetzung in 2-Aminothiophene **10a–c** (80–93%) fragmentieren. Die analoge Umsetzung von **3a** mit Dibenzoylacetylen ergibt den Thiophen-Abkömmling **10d** (83%).

### Preparation of Mesoionic 2-Amino-1,3-dithiolones and their [3+2]Cycloaddition Reactions to Symmetrically Substituted Alkynes

The syntheses of the preparatively interesting 2-amino-1,3-dithiolylium-4-olates **3a–c**, **5** and of a 1,3-dithiolylium-4-imate **6** are described. As cyclic thiocarbonyl ylids, **3a–c** combine with dimethyl acetylenedicarboxylate at 80°C with formation of non-isolable primary adducts, which fragment with evolution of carbon oxisulfide to give the 2-aminothiophenes **10a–c** (80–93%). The analogous reaction of **3a** with dibenzoylacetylene yields the thiophene derivative **10d** (83%).

Jüngst berichteten wir über Darstellung und physikalische Eigenschaften zahlreicher diaryl-substituierter 1,3-Dithiolylium-4-olate<sup>1)</sup>, die als 6 $\pi$ -Systeme zur Klasse der mesoionischen Aromaten<sup>2)</sup> zählen. Ihre [3 + 2]-Cycloadditionen an Alkine eröffneten dabei einen bequemen präparativen Zugang zu substituierten Thiophen-Derivaten<sup>3)</sup>. Nach dem gleichen Schema erzielt man mit den neuen mesoionischen 2-Amino-1,3-dithiolonen vom Typ **3** die Synthese der auf anderen Wegen schwer zugänglichen 2-Aminothiophene. Über Darstellung von **3** sowie deren Umsetzungen mit Alkinen zu Aminothiophenen wird in der vorliegenden Mitteilung ausführlich berichtet.

### A. Synthese der 2-Amino-1,3-dithiolylium-4-olate

Durch Umsetzung von  $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren mit den aus sek. Aminen, Kohlenstoffdisulfid und wäßrigem Kaliumhydroxid analog Lit.<sup>4)</sup> leicht zugänglichen Kalium-

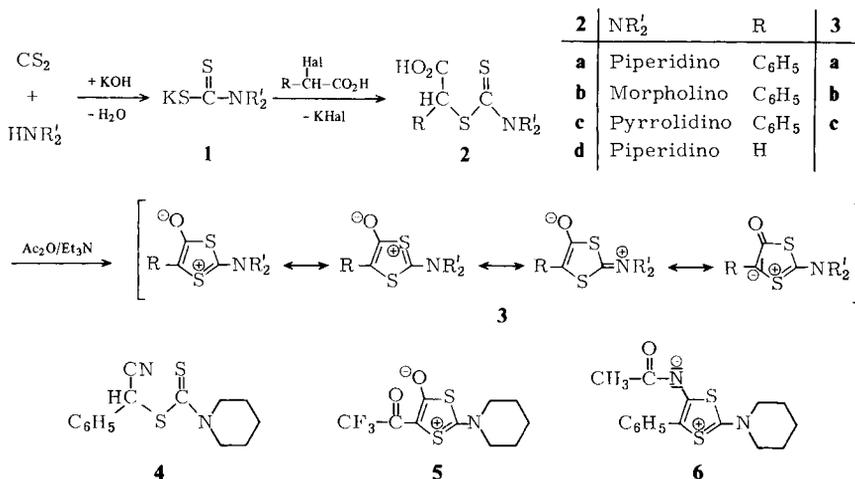
<sup>1)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, Chem. Ber. **109**, 740 (1976).

<sup>2)</sup> Mesoionische Aromaten: W. Baker und W. D. Ollis, Q. Rev., Chem. Soc. **11**, 15 (1957); M. Ohta und H. Kato in J. P. Snyder, Nonbenzenoid Aromatics, Bd. 1, S. 117, Academic Press, New York, N. Y. 1969; W. D. Ollis und C. A. Ramsden in A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 19, S. 1, Academic Press, New York, N. Y. 1976.

<sup>3)</sup> H. Gotthardt, M. C. Weissshuhn und B. Christl, Chem. Ber. **109**, 753 (1976), und dort zitierte Literatur.

<sup>4)</sup> B. Holmberg, J. Prakt. Chem. [2] **75**, 173 (1907).

dithiocarbamaten **1** erhielt man mit 70–96% Ausbeute die kristallisierten Amino-dithiocarbonester **2**, die als potentielle Vorstufen für die Synthese der mesoionischen Dithiolone eingesetzt wurden. Ebenso glatt ließ sich auch  $\alpha$ -Cyanbenzylchlorid mit Piperidinodithiocarbamat in das Nitril **4** überführen.



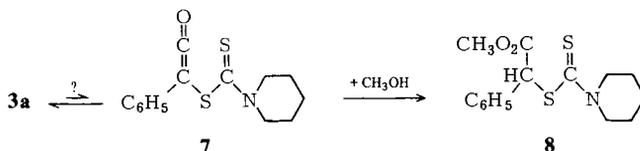
Beim Versetzen einer Mischung aus **2a** und Acetanhydrid mit Triethylamin unter Eiskühlung kristallisierten in einer h 92% orangegelbe Blättchen des mesoionischen 1,3-Dithiolons **3a** aus. Analog unterlagen die Aminodithiocarbonester **2b, c** einer Anhydrocyclisierung zu den kristallisierten mesoionischen Verbindungen **3b, c**. Synthesegang, physikalische Daten und die Ergebnisse chemischer Reaktionen von **3** sind in Einklang mit den skizzierten Konstitutionen.

Im Infrarotspektrum bieten beispielsweise die Dithiolone **3a, b** aufgespaltene Carbonylstreckschwingungen zwischen  $1610$  und  $1582\text{ cm}^{-1}$ . Dieses Phänomen wurde schon bei zahlreichen diaryl-substituierten mesoionischen 1,3-Dithiolonen beobachtet<sup>1)</sup> und ist vermutlich auch hier Ergebnis einer *Fermi*-Resonanz der Carbonylgrundfrequenz mit einer Oberschwingung. Für die orangegelbe Eigenfarbe von **3** ist ein langwelliger, intensiver  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergang bei  $456\text{--}485\text{ nm}$  im Absorptionsspektrum verantwortlich. Im Massenspektrometer spaltet der mesoionische Aromat **3** bei der Elektronenstoßanregung unter CO-Abspaltung in die Fragment-Ionen  $\text{R}'_2\text{NCS}^{\oplus}$  und  $\text{RCS}^{\oplus}$ .

Dagegen ließ sich der Dithioester **2d** in der üblichen Weise mit Acetanhydrid/Triethylamin nicht zum mesoionischen Aromaten cyclisieren. Erst die Behandlung von **2d** mit Trifluoroacetylchlorid lieferte in 70% Ausbeute das mesoionische Trifluoroacetyl-dithiolon **5**, das im IR-Spektrum die beiden Carbonylstreckschwingungen bei  $1690$  und  $1663\text{ cm}^{-1}$  zeigte. Durch Umsetzung des Nitrils **4** mit Acetylchlorid und anschließende Behandlung mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gelangte man zum gelben Dithiolylium-4-iminat **6**, einem Verbindungstyp, von dem einige Vertreter bereits in der Literatur beschrieben sind<sup>5)</sup>.

<sup>5)</sup> M. Ohta und M. Sugiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. **36**, 1437 (1963); **38**, 596 (1965).

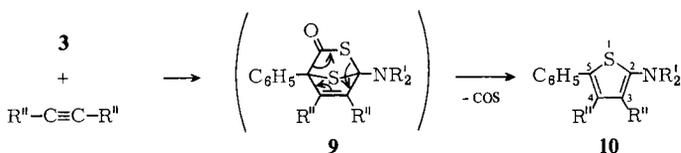
## B. Reaktionen von 3 mit Wasser bzw. Methanol



Die 2-Amino-Verbindungen 3 sind gegenüber Wasser wesentlich empfindlicher als die früher beschriebenen mesoionischen 2,5-Diaryl-1,3-dithiol-4-one<sup>1)</sup>. So entfärbte sich eine Lösung aus 3c in feuchtem Acetonitril augenblicklich beim Erwärmen auf dem Dampfbad unter Rückbildung der Vorstufe 2c. 3a, unter den obigen Bedingungen nur geringfügig beständiger, setzte sich in Methanol nach 12 h bei Raumtemperatur quantitativ zum konstitutionell gesicherten Ester 8 um. Obwohl diese Reaktionen zwanglos mit einem Angriff des Nucleophils in 4-Stellung des Heteroaromaten vereinbar sind, läßt das vorliegende experimentelle Material die Frage offen, ob der Umsetzung von 3a mit dem Nucleophil möglicherweise eine electrocyclische Ringöffnung zum Keten 7 vorausgeht.

## C. 2-Aminothiophene aus 3 und Alkinen

Als cyclische Thiocarbonyl-ylide vereinigen sich auch die 2-Amino-1,3-dithiolone 3 in 2,5-Stellung mit aktiven Alkinen nach dem Schema der [3 + 2]-Cycloaddition zu nicht-isolierbaren, bicyclischen Primäraddukten 9, die unter rascher COS-Freisetzung in Aminothiophene 10 fragmentieren.



	NR <sub>2</sub> <sup>I</sup>	R <sup>II</sup>
a	Piperidino	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
b	Morpholino	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
c	Pyrrolidino	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
d	Piperidino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO

Die im Zuge der Reaktion zu beobachtende Ausbleichung der orangegelben Eigenfarbe von 3 erlaubt eine bequeme Erkennung des Reaktionsabschlusses, was die präparative Durchführung dieser Thiophen-Synthese sehr einfach gestaltet. Erwärmte man beispielsweise eine Toluol-Lösung des mesoionischen Dithiolons 3a in Gegenwart von 5.0 Moläquivv. Acetyldicarbonsäure-dimethylester 5 h im 80°-Bad, so lieferte der umkristallisierte Eindampfrückstand 80% fahlgelbgrüne Nadeln des 5-Phenyl-2-piperidino-3,4-thiophendicarbonesters 10a. Seine Konstitution ist in Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten. Das IR-Spektrum bietet die C=O-Valenzschwingung der Estergruppe in 4-Stellung bei 1726, während die Absorption der 3-ständigen Esterfunk-

tion infolge der konjugativen Kopplung mit der Aminogruppe nach  $1695\text{ cm}^{-1}$  verschoben ist. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) erscheinen neben anderen Signalen die beiden Methoxygruppen als separierte Singulets bei  $\tau = 6.30$  und  $6.23$ .

Die analogen Umsetzungen der mesoionischen Verbindungen **3b, c** mit Acetylen-dicarbonester führten in 87 bzw. 93proz. Ausbeute zu den kristallisierten Amino-thiophenen **10b** bzw. **c**. Wie ein grober Reaktivitätsvergleich lehrt, geht die fallende 1,3-dipolare Aktivität innerhalb der Reihe **3c, a, b** mit der abnehmenden Basizität der 2-Amino-reste parallel. Die Trifluoracetyl-Verbindung **5** reagierte mit Acetylendicarbonester unter den üblichen Bedingungen allerdings nicht mehr. Dieser drastische Reaktivitätsabfall von **5** geht auf das Konto der durch die Einführung des Trifluoracetylrestes bedingten größeren exocyclischen Stabilisierung der negativen Ladung.

Schließlich vereinigte sich **3a** mit Dibenzoylacetylen bei  $100^\circ\text{C}$  zum Thiophen-Abkömmling **10d** (83%), dessen infrarote  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen bei  $1661$  und  $1632\text{ cm}^{-1}$  der Erwartung entsprachen.

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise durch den *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Für die Aufnahme der IR-, UV- und Massenspektren sowie für die Ausführung der Mikroanalysen danken wir den Herren *H. Huber, R. Seidl, H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, Universität München.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gitterspektrograph 125; UV-Spektren: Zeiss-Spektrophotometer RPQ 20A;  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tetramethylsilan als interner Standard): Varian A-60- und HA-60IL-Gerät; Massenspektren (70 eV): AEI MS 902-Gerät.

Präp. DC-Platten: 2 mm Kieselgel PF<sub>254 + 366</sub>, Merck. Schmpp.: unkorrigiert.

### Amino-dithiocarbonsäureester 2

*Allgemeine Arbeitsweise:* Eine unter Eiskühlung mit der äquiv. Menge festem Natriumcarbonat neutralisierte Lösung aus 0.20 mol DL-Bromphenylessigsäure<sup>1)</sup> bzw. Chloressigsäure in 300 ml Wasser versetzte man mit 0.20 mol des entsprechenden Kaliumdithiocarbamats **1** (aus Amin, Kohlenstoffdisulfid und Kaliumhydroxid analog Lit.<sup>4)</sup> zugänglich) und bewahrte 24 h im Kühlschrank auf. Nach vorsichtigem Ansäuern mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  arbeitete man über die Etherphase auf und kristallisierte die farblosen Öle aus Ethanol/Wasser um.

*Piperidino-dithiocarbonsäure-( $\alpha$ -carboxybenzylester) (2a):* 90% farblose, feine Kristalle mit Zers.-P.  $148-150^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $3180-2830$  (O-H), 2985, 2935, 2855 (C-H), 1709 (C=O), 749, 725,  $699\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 8.35$  (mc, 3  $\text{CH}_2$ ), 6.03 (mc, 2  $\text{CH}_2$ ), 4.16 (s, CH), 2.73 (mc,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0.48 (s, OH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2\text{S}_2$  (295.4) Ber. C 56.92 H 5.80 N 4.74 S 21.71  
Gef. C 56.98 H 5.72 N 4.48 S 21.80

*Morpholino-dithiocarbonsäure-( $\alpha$ -carboxybenzylester) (2b):* 70% farblose Prismen mit Zers.-P.  $152-154^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $3100-2800$  (O-H), 2965, 2920, 2855 (C-H), 1720 (C=O), 753, 722,  $700\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 6.53-6.17$  (m, 2  $\text{CH}_2$ ),  $6.17-5.80$  (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (s, CH), 2.73 (mc,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0.40 (s, OH).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}_2$  (297.4) Ber. C 52.50 H 5.08 N 4.71 S 21.56  
Gef. C 52.72 H 4.93 N 4.44 S 21.72

*Pyrrolidino-dithiocarbonsäure-( $\alpha$ -carboxybenzylester) (2c):* 78% farblose Nadeln mit Zers.-P. 148.5–149°C. – IR (KBr): 3200–2750 (O–H), 2950, 2870 (C–H), 1711 (C=O), 763, 724, 697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging).

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}_2$  (281.4) Ber. C 55.49 H 5.37 N 4.98 S 22.79  
Gef. C 55.79 H 5.36 N 4.94 S 22.97

*Piperidino-dithiocarbonsäure-( $\alpha$ -carboxymethylester) (2d):* 96% farblose, feine Kristalle mit Zers.-P. 146–148°C. – IR (KBr): 3640–2300 (O–H), 1698  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$  (219.3) Ber. C 43.81 H 5.97 N 6.39 S 29.24  
Gef. C 44.14 H 5.82 N 6.41 S 29.91

*Piperidino-dithiocarbonsäure-( $\alpha$ -cyanbenzylester) (4):* Nach 3stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. einer Lösung aus 19.8 g (0.11 mol) Natriumdithiobenzoat<sup>1)</sup> und 15.75 g (0.10 mol)  $\alpha$ -Cyanbenzylchlorid<sup>6)</sup> in 300 ml Wasser/50% Aceton engte man i. Vak. zur Trockene ein, nahm den Rückstand in 100 ml Benzol auf, filtrierte und engte das getrocknete Filtrat am Rotavapor ein. Umkristallisation aus Methanol erbrachte 15.3 g (60%, bezogen auf eingesetztes Nitril) **4** als farblose, feine Kristalle mit Schmp. 102–103°C.

IR (KBr): 3060, 2977, 2944, 2920, 2880, 2850 (C–H), 2238 (C $\equiv$ N), 1594 (C=C), 710, 692  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_2$  (276.4) Ber. C 60.83 H 5.83 N 10.13 S 23.20  
Gef. C 61.06 H 5.84 N 10.04 S 23.25

### 1,3-Dithiolylium-4-olate

*Allgemeine Arbeitsweise:* Die eiskalte Mischung aus 10.0 mmol Dithioester **2** und 4.0 ml Acetanhydrid versetzt man nach 10 min in einem Guß mit 4.0 ml eiskaltem Triethylamin und bewahrt anschließend 1 h im Kühlschrank auf. Nach Absaugen der Kristallmasse wird mit eisgekühlter Mischung aus Cyclohexan/20% Benzol nachgewaschen, getrocknet und aus wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert.

*5-Phenyl-2-piperidino-1,3-dithiolylium-4-olat (3a):* 92% orangegelbe Blättchen mit Zers.-P. 141–142°C. – IR (KBr): 3050, 2945, 2860 (C–H), 1610, 1584 (C=O), 757, 743, 690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 224 (4.16), 252 (4.10), 314 (4.10), 478 nm (3.62). – MS (125°C):  $m/e$  = 277 (4%,  $\text{M}^+$ ), 128 (6,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NCS}^+$ ), 121 (3,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$ ), 112 (14), 85 (18), 84 (44,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ), 78 (10), 76 (100), 60 (64).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NOS}_2$  (277.4) Ber. C 60.61 H 5.45 N 5.05 S 23.12  
Gef. C 60.73 H 5.40 N 4.95 S 23.22  
Molmasse 282 (osmometr. in Aceton)

*2-Morpholino-5-phenyl-1,3-dithiolylium-4-olat (3b):* 72% glitzernde, orangegelbe Blättchen mit Zers.-P. 148–149°C. – IR (KBr): 3045, 3005, 2975, 2910, 2870 (C–H), 1610, 1582 (C=O), 760, 700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 255 (4.08), 312 (4.11), 485 nm (3.35). – MS (150°C):  $m/e$  = 279 (9%,  $\text{M}^+$ ), 251 (1,  $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 130 (11,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{NOS}^+$ ), 121 (3,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}^+$ ), 86 (5,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+$ ), 76 (17), 60 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{S}_2$  (279.4) Ber. C 55.89 H 4.69 N 5.01 S 22.95  
Gef. C 56.17 H 4.74 N 5.14 S 23.26

*5-Phenyl-2-pyrrolidino-1,3-dithiolylium-4-olat (3c):* 81% orangegelbe Nadeln mit Zers.-P. 156.5–157°C. – IR (KBr): 3050, 3015, 2980, 2945, 2860 (C–H), 1579 (C=O), 753, 741, 692  $\text{cm}^{-1}$

<sup>6)</sup> Dissertation H. Hindermayr, Univ. München 1967.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging); starke Bande bei 1527 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methylenchlorid): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 230 (4.13), 246 (4.17), 315 (4.21), 456 nm (3.79).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> (263.4) Ber. C 59.28 H 4.98 N 5.32 S 24.35  
Gef. C 59.34 H 4.90 N 5.28 S 24.09

*2-Piperidino-5-trifluoracetyl-1,3-dithiolylium-4-olat* (**5**): Man versetzte die eiskalte, gerührte Lösung aus 1.00 g (4.57 mmol) **2d** in 40 ml absol. Ether mit 2.0 g (9.5 mmol) Trifluoracetanhydrid, ließ 2 h im tauenden Eisbad und saugte den hellgelben Niederschlag ab. Nach Waschen mit Ether erhielt man aus Benzol 0.950 g (70%) **5** als hellgelbe Nadeln mit Zers.-P. 209–212°C.

IR (KBr): 2960, 2930, 2865 (C–H), 1690, 1663 cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS (150°C): *m/e* = 297 (15%, M<sup>+</sup>), 269 (8), 200 (9), 128 (100, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NCS<sup>+</sup>), 76 (37), 69 (75).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (297.3) Ber. C 40.40 H 3.39 N 4.71 Gef. C 40.65 H 3.47 N 4.62

*5-Phenyl-2-piperidino-1,3-dithiolylium-4-acetylminat* (**6**): 4.00 g (14.5 mmol) **4**, 5.0 g (64 mmol) Acetylchlorid und 30 ml absol. Benzol erwärmte man 12 h im 70°-Bad, engte i. Vak. ein, rührte den kristallinen Rückstand mit 30 ml 2 N NaHCO<sub>3</sub> 1.5 h bei Raumtemp. und saugte das Kristallisat ab. 3.10 g (69%) **6** als feine, gelbe Kristalle mit Zers.-P. 203–205°C (aus Acetonitril).

IR (KBr): 1595, 1573 (C=C), 1520 (C=N), 760, 698 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 253 (sh, 4.12), 353 (4.18), 367 (4.17), 435 nm (3.71). – MS (160°C): *m/e* = 318 (100%, M<sup>+</sup>), 303 (5, M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>), 286 (9, M<sup>+</sup> – S), 160 (75), 129 (11), 128 (83, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NCS<sup>+</sup>), 117 (11), 105 (13).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub> (318.5) Ber. C 60.35 H 5.70 N 8.80 S 20.14  
Gef. C 60.39 H 5.73 N 8.63 S 20.07

*Piperidino-dithiocarbonsäure-(α-methoxycarbonylbenzylester)* (**8**): Die Lösung aus 0.500 g (1.81 mmol) **3a** in 20 ml absol. Methanol bewahrte man bis zur Entfärbung (ca. 12 h) bei Raumtemp. auf, engte ein und fällte den Rückstand aus Methanol/Wasser zu 0.556 g (100%) farblosen Quadern mit Schmp. 73–74°C um. **8** war mit einem aus α-Bromphenyllessigsäure-methylester und Piperidino-dithiocarbamat bereiteten Präparat identisch (IR-Vergleich, Misch.-Schmp.).

IR (KBr): 3050, 2985, 2940, 2860 (C–H), 1735 (C=O), 772, 734, 699 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.37 (mc, 3 CH<sub>2</sub>), 6.33 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.03 (mc, 2 CH<sub>2</sub>), 4.22 (s, CH), 2.90–2.57 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (309.5) Ber. C 58.22 H 6.19 N 4.53 S 20.72  
Gef. C 58.27 H 6.12 N 4.34 S 20.76

## 2-Aminothiophen-Abkömmlinge

*Allgemeine Arbeitsweise*: 2.00 mmol **3**, 10.0 mmol Acetylendicarbonsäure-dimethylester und 6 ml Toluol werden im 80°-Bad bis zum Verschwinden der Eigenfarbe des Mesoions erwärmt, i. Vak. eingengt (zuletzt bei 0.001 Torr/50–60°C) und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert.

*5-Phenyl-2-piperidino-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester* (**10a**): Nach 5 h 80% fahlgelbgrüne Nadeln mit Schmp. 115–116°C. – IR (KBr): 3060, 3015, 2995, 2940, 2860, 2810 (C–H), 1726, 1695 (C=O), 1596, 1571 (C=C), 1234, 1190, 1168 (C–O), 768, 699 cm<sup>-1</sup> (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 217 (4.31), 320 nm (4.06). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 8.38 (mc, 3 CH<sub>2</sub>), 6.87 (mc, 2 CH<sub>2</sub>), 6.30, 6.23 (2 s, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.88–2.62 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>S (359.5) Ber. C 63.49 H 5.89 N 3.90 S 8.92  
Gef. C 63.62 H 5.80 N 3.98 S 9.01

*2-Morpholino-5-phenyl-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester* (**10b**): Nach 7 h 87% hellgelbe Nadeln mit Schmp. 136–137°C. – IR (KBr): 3060, 3020, 2970, 2950, 2860, 2820 (C–H), 1734,

1692 (C=O), 1595, 1570 (C=C), 1231, 1205, 1150 (C-O), 779, 770, 697  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging).  
 – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 230 (4.31), 311 nm (4.05).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}$  (361.4) Ber. C 59.82 H 5.39 N 3.88 S 8.87  
 Gef. C 60.00 H 5.23 N 3.97 S 8.85

*5-Phenyl-2-pyrrolidino-3,4-thiophendicarbonsäure-dimethylester (10c)*: Nach 35 min 93% grün fluoreszierende Nadeln mit Schmp. 142–143°C. – IR (KBr): 2970, 2935, 2865 (C-H), 1727, 1698 (C=O), 1595 (C=C), 1205, 1175 (C-O), 772, 750, 710, 696  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). – UV (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 226 (4.31), 325 nm (4.18). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau$  = 8.10–7.87 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 6.70–6.48 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 6.25, 6.23 (2 s, 2  $\text{OCH}_3$ ), 2.75–2.53 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$  (345.4) Ber. C 62.59 H 5.54 N 4.06 S 9.28  
 Gef. C 62.76 H 5.64 N 4.10 S 9.36

*3,4-Dibenzoyl-5-phenyl-2-piperidinothiophen (10d)*: Die Mischung aus 1.11 g (4.01 mmol) **3a**, 1.05 g (4.49 mmol) Dibenzoylacetylen und 10 ml Toluol erwärmte man 24 h im 100°-Bad (Freisetzung von 75 ml Kohlenoxisulfid), engte die hellgelbe Lösung i. Vak. ein und reinigte den Rückstand durch präp. DC mit Benzol/5% Essigester. Aus Isopropylalkohol 83% gelbe, grobe Prismen mit Schmp. 150–151°C.

IR (KBr): 3055, 3028, 2940, 2830, 2815 (C-H), 1661, 1632 (C=O), 1595, 1577 (C=C), 752, 740, 735, 699  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5$ -Wagging). – UV (Methylenchlorid):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 253 (4.52), 312 (4.03), 390 nm (3.45).

$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$  (451.6) Ber. C 77.13 H 5.58 N 3.10 S 7.10  
 Gef. C 77.13 H 5.65 N 3.10 S 7.18

[319/77]