

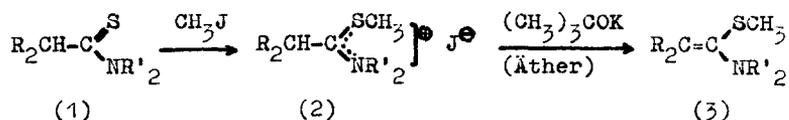
EINFACHE KETEN-S.N-ACETALE

Von R.Gompper und W.Elser

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische
 Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Received 1 June 1964)

Einfache Keten-S.N-acetale (3) (Acyl-keten-S.N-acetale
 s. Lit.¹) lassen sich in guten Ausbeuten (im allgemeinen über
 70%) gemäß folgendem Schema herstellen (vgl. die Synthese
 der α -Alkylmercapto- α -(alkyl-aryl-amino)-chinonmethide²):



N.N-Disubstituierte Thioamide (1) werden mit Methyljodid in
 bekannter Weise zu (2) umgesetzt und daraus mittels Kalium-
 tert.-butylats durch Schütteln oder kräftiges Rühren der
 Suspension in Äther die Keten-S.N-acetale (3) in Freiheit
 gesetzt (s. Tab. 1 und 2). Sie sind in reiner Form farblos,
 färben sich jedoch an der Luft rasch gelb.

Das β -Methylmercapto- β -morpholino-styrol ist schon
 von Rogers³ beschrieben worden. Offenbar hatte Rogers aber

¹ R.Gompper u. W.Töpfl, Chem.Ber. 95, 2871 (1962).

² R.Gompper u. R.Schmidt, Z.Naturforschg. 17 b, 851 (1962).

³ Th.Rogers, J.chem.Soc.(London) 1950, 5550.

Tabelle 1 Keten-S.N-acetale $R^1R^2C=C \begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \text{NR}^3R^4 \end{matrix}$

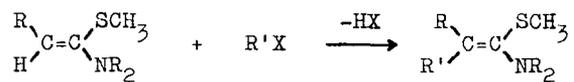
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Sdp. °C/Torr	Schmp. °C
H	H	CH ₃	CH ₃	31-31.5/11	-
H	H	CH ₃	C ₆ H ₅	57-58.5/0.01	-
H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	63-64/10-11	-
H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	55-56/11-12	-
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	46.5-47.5/10-11	-
H	n-C ₃ H ₇	CH ₃	CH ₃	70-71/11-12	-
H	C ₆ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂		174-176/13	44-45

Tabelle 2 Cyclische Keten-S.N-acetale $(CH_2)_n \begin{matrix} \text{CH} \\ \text{C-SCH}_3 \\ \text{N} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

n	Sdp. °C/Torr
2	59-60/12
3	75-76/11-12
4	86-87.5/10-11

ein sehr unreines Produkt in Händen; es kristallisierte nicht und zeigte einen Siedepunkt (150°C/13 Torr), der stark von dem von uns gefundenen abweicht.

Keten-S.N-acetale, die am β-C-Atom noch ein Wasserstoffatom tragen, setzen sich mit elektrophilen Reagenzien (z.B. Benzoylchlorid, Chlorameisensäureester, Cyanurchlorid, 2.2-Dicyan-1-carbäthoxy-vinylchlorid, 2.4-Dinitrofluorbenzol; Phenylisocyanat) leicht nach folgendem Schema um:



Aus 1-Methylmercapto-1-pyrrolidino-äthylen und Acetylen-dicarbon säuredimethylester entsteht 1-Methylmercapto-1-pyrro lidino-butadien-(1.3)-dicarbon säure-(2.3)-dimethylester.