

REAKTIONEN VON *o*-HALOGENACETOPHENONEN MIT SCHWEFELKOHLENSTOFF UND PHENYLISOTHIOCYANAT

W.-D. RUDORF,* A. SCHIERHORN und M. AUGUSTIN

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, DDR-402 Halle/Saale, Deutsche Demokratische Republik

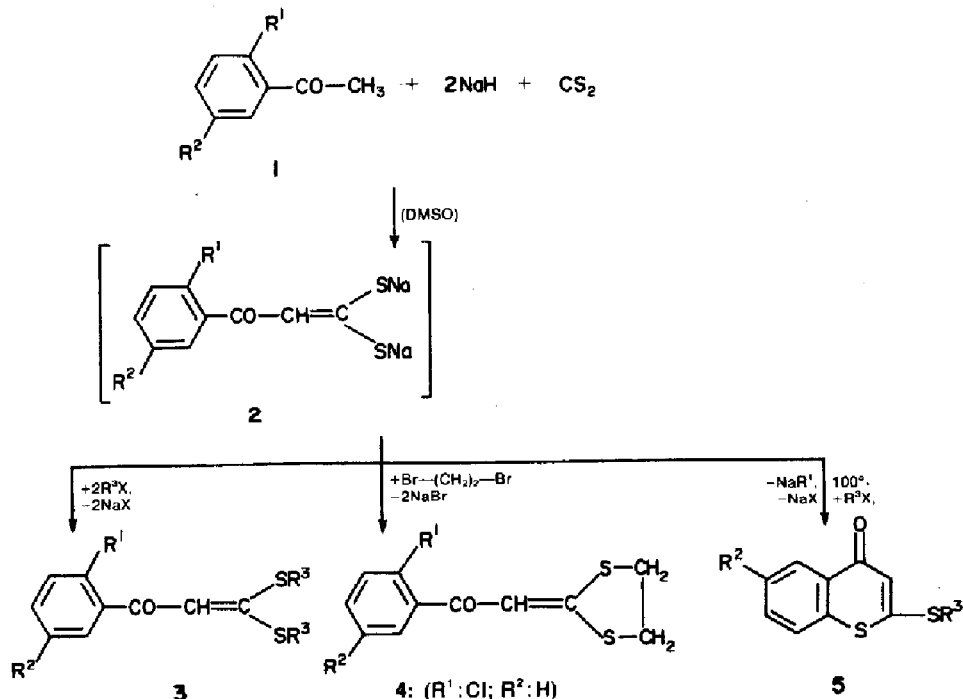
(Received in Germany 2 May 1978)

Zusammenfassung—*o*-Haloacetophenone 1 reagieren mit Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Natriumhydrid und einem Alkylierungsmittel zu den Keten-S,S-acetalen 3 und 4. 1-Thiochromone 5 werden gebildet, wenn die Reaktion bei 100° durchgeführt wird. Behandlung von 3a mit Anilin bzw. Guanidin führt zum Keten-N,N-acetal 6 und zum 2-Aminopyrimidin 7. Reaktion von 1 mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid und nachfolgende Alkylierung ergibt die Keten-S,N-acetale 9, die Thiazolidone 14 und das Thiazolidin 15. Durch Cyclisierung von 9 in einem basischen Medium werden die 4(1H)-Chinolone 11 erhalten. Die physikalischen Eigenschaften der synthetisierten Verbindungen werden charakterisiert durch Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren. Die möglichen Bildungswege werden erörtert.

Abstract—*o*-Haloacetophenones 1 react with carbon disulfide in the presence of sodium hydride and an alkylating reagent to ketene S,S-acetals 3 and 4. The formation of 1-thiochromones 5 is possible, when the reaction is carried out at 100°. Treatment of 3a with aniline and guanidine, respectively, leads to the ketene N,N-acetal 6 and the 2-aminopyrimidine 7, respectively. Reaction of 1 with phenyl isothiocyanate/sodium hydride and following alkylation gives ketene S,N-acetals 9, thiazolidones 14 and thiazolidine 15. Cyclisation of 9 in a basic medium forms the 4(1H)-quinolones 11. The physical properties of synthesized compounds are characterized by means of mass, ¹H NMR, and IR spectra. The possible modes of formation are discussed.

In Fortführung der Untersuchungen zur Verwendung von Ketenheteroacetalen als Synthesebausteine für Heterocyclen interessierte uns das Reaktionsverhalten der *o*-Haloacetophenone 1 gegenüber Schwefelkoh-

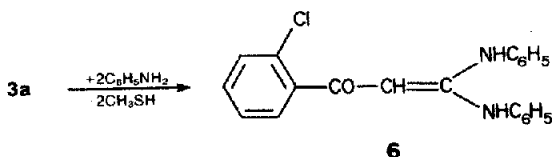
lenstoff bzw. Phenylisothiocyanat. Lässt man Schwefelkohlenstoff im basischen System Natriumhydrid/Dimethylsulfoxid auf 1 einwirken und alkyliert die Dinatriumsalze 2 mit halogenaktiven Komponenten



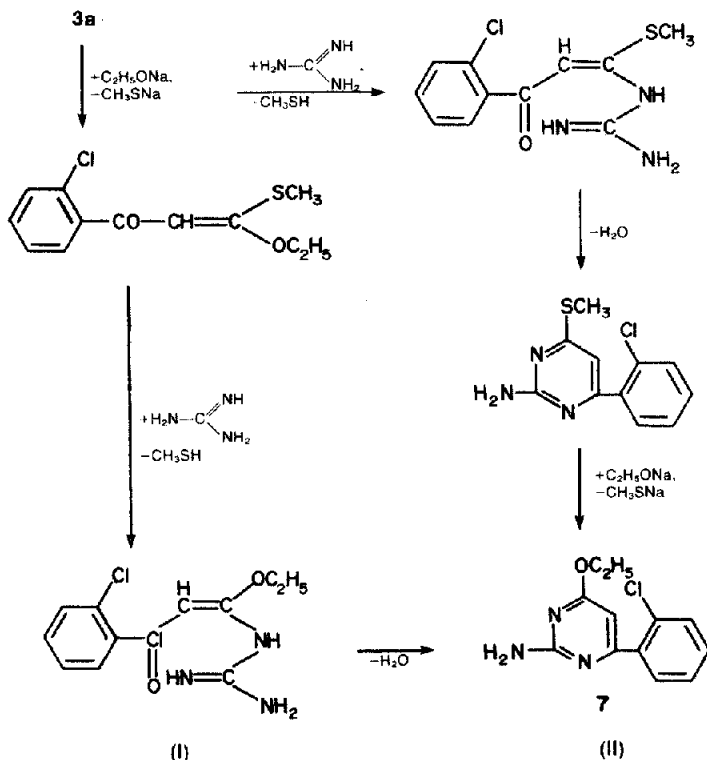
5	R ²	R ³
a	H	CH ₃
b	Cl	CH ₃
c	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂

bei Raumtemperatur, so erhält man nicht, wie in Analogie zu ähnlichen Reaktionen erwartet,¹ die entsprechenden 1-Thiochromone 5, sondern die Keten-S,S-acetale 3 und 4. In den IR-Spektren dieser Verbindungen ist infolge der Konjugation der Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe herabgesetzt, so dass sich die Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen ($\nu_{\text{CO}} = 1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$) verschieben. Keten-S,S-acetale *p*- und *m*-subst. Acetophenone wurden in der Literatur schon mehrfach beschrieben.²⁻⁶

Es ist bekannt, dass das unsubstituierte 1-Benzoyl-2,2-bis-(methylthio)-ethen nicht bzw. nur sehr schwer mit Aminen reagiert.^{7,8} Auch 3a gibt nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluss in Ethanol weder mit Anilin noch mit Ammoniak, Phenylhydrazin oder Ethylendiamin Aminolyseprodukte. Erst in siedendem Eisessig mit überschüssigem Anilin erfolgt die Bildung von 1-(*o*-Chlorbenzoyl)-2,2-dianilino-ethen (6).



Die Umsetzung von 3a mit Guanidinnitrat in ethanolischer Natriumethylatlösung führt in 60 proz. Ausbeute zum 2-Amino-4-(*o*-chlorphenyl)-6-ethoxy-pyrimidin (7). Für den Reaktionsablauf erscheint Weg (I) wahrscheinlicher,^{9,10} weil die Keten-S,O-acetale gegenüber Nucleophilen reaktiver sind als die Keten-S,N-acetale. 7 existiert in der Aminoform. Im IR-Spektrum erscheinen die NH-Valenzschwingungen bei 3200 und 3350 cm^{-1} , die Bande der NH-Deformationsschwingung bei 1670 cm^{-1} .

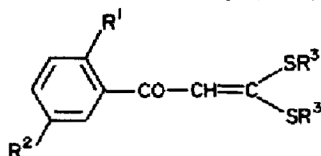


Die Thiochromone 5 werden erhalten, wenn die primär gebildeten Dinatriumsalze 2 in Dimethylsulfoxid 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend alkyliert werden. Dies steht in Übereinstimmung mit Angaben von Laitem, Christiaens und Renson,¹¹ wonach sich die Halogene am aromatischen Kern des Acetophenons nur relativ schwer nucleophil austauschen lassen. Für die intramolekulare nucleophile aromatische Substitution sind zwei Mechanismen möglich: der Eliminierungs-Additions-Mechanismus, der über Arine als Zwischenstufen läuft, und der Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Die Synthese von 5a aus *m*-Bromoacetophenon—ein Beweis für den Arinmechanismus—gelang auch bei Variation der Umsetzungsbedingungen nicht, während 3f leicht zugänglich war. Ausserdem sollte das dipolare aprotische Lösungsmittel Dimethylsulfoxid den Additions-Eliminierungs-Mechanismus begünstigen.

Die IR-Spektren der 1-Thiochromone 5 weisen als typisches Merkmal eine intensive Ketocarbonylbande im Bereich von 1620–1630 cm^{-1} auf. In den ¹H-NMR-Spektren macht sich der paramagnetische Einfluss der Carbonylgruppe auf die benachbarte aromatische 5-Stellung deutlich bemerkbar. So wird das Signal von 5-H zu niedrigerem Feld auf $\delta \approx 8.35$ ppm verschoben, während die anderen aromatischen Protonen zusammen als Multipllett bei $\delta \approx 7.40$ ppm auftreten. Das nichtbenzoide Proton in α -Stellung zur Carbonylgruppe wird bei $\delta \approx 6.80$ ppm gefunden.

Die Massenspektren von 5 sind durch ein intensives Molekülion charakterisiert. Der bevorzugte Fragmentierungsweg für die Verbindungen 5a und 5b ist die zum Basispeak führende Retro-Diels-Alder-Reaktion (RDA) unter Abspaltung von $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{SCH}_3$ aus dem Molekülion, gefolgt von einer C=O-Eliminierung ($\text{M} \rightarrow [\text{M}-72] \rightarrow [\text{M}-100]$). Der alternative, allerdings etwas

Tabelle 1. 1-Benzoyl-2,2-bis-(alkylthio)-ethene 3



Nr.	R ¹	R ²	R ³	F. [°C] umkrist.	Ausb. (% d.Th.)	IR in Nujol ν(C=O) [cm ⁻¹]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber./Gef.	
								C	H
3a	Cl	H	CH ₃	113-115 Ethanol	87	1630	C ₁₁ H ₁₁ ClOS ₂ (258.8)	51.05 51.06	4.28 4.00
3b	Br	H	CH ₃	130-132 Ethanol	88	1620	C ₁₁ H ₁₁ BrOS ₂ (303.2)	43.57 43.89	3.66 3.75
3c	Cl	Cl	CH ₃	159-160 Aceton	89	1625	C ₁₁ H ₁₀ Cl ₂ OS ₂ (293.2)	45.06 45.18	3.44 3.47
3d	Cl	H	C ₆ H ₅ -CH ₂	95-96 Ethanol	45	1625	C ₂₃ H ₁₉ ClOS ₂ (410.9)	67.22 66.90	4.66 5.05
3e	Cl	Cl	C ₆ H ₅ -CH ₂	105-107 Ethanol	36	1630	C ₂₃ H ₁₈ Cl ₂ OS ₂ (445.4)	62.02 61.91	4.67 3.87
3f	H	Br	CH ₃	78-79 Ethylacetat	86	1625	C ₁₁ H ₁₁ BrOS ₂ (303.2)	43.57 43.84	3.66 3.83

 Tabelle 2. Charakteristische ¹H-NMR- und IR-Daten der 2-Methylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane 5a-c

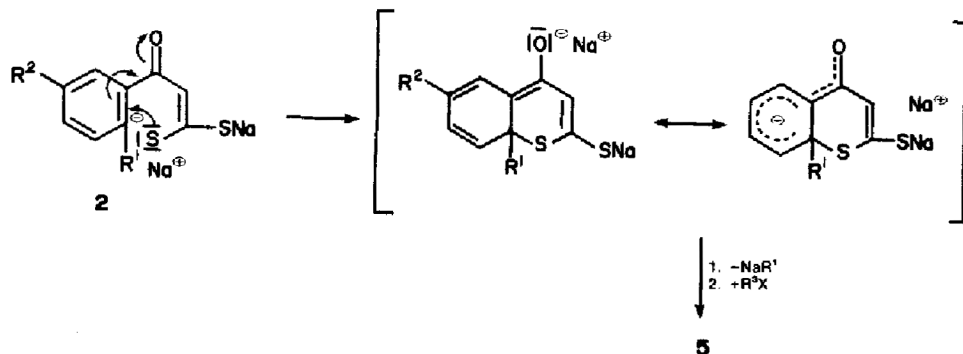
Nr.	ER ³	¹ H-NMR in CDCl ₃ ; δ-Werte [ppm] (TMS als interner Standard)			IR in Nujol ν(C=O) [cm ⁻¹]
		3-H	5-H	H _{aromat.}	
5a	2.54(s, 3H)	6.80 (s)	8.32- 8.44(m)	7.45 (m, 3H)	1630
5b	2.55(s, 3H)	6.79 (s)	8.35 (d)	7.36-7.43(m, 2H)	1630
5c	4.24(s, 2H)	6.87 (s)	8.30 (d)	7.18-7.43(m, 7H)	1620

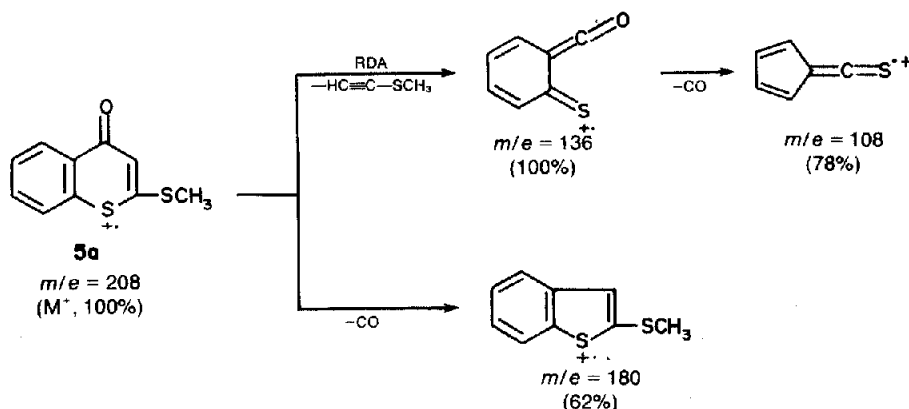
weniger begünstigte Zerfall des Moleküls stellt den Verlust von Kohlenmonoxid (M → [M-28]) dar.

Werden die Acetophenone 1 mit Phenylisothiocyanat/Natriumhydrid in Dimethylformamid umgesetzt, so wird zunächst das Natriumsalz 8 gebildet, das mit Methyljodid zu den Keten-S,N-acetalen 9 alkyliert wird. Wie bei ähnlichen Umsetzungen des *o*-Chlorbenzoyl-acetonitrils beobachtet,¹ gelingt es nicht, 8 zu den 2-

Anilino-1-thiochromonen 10 zu cyclisieren. Die Ursache hierfür könnte in einer für den Ringschluss ungünstigen sterischen Konfiguration liegen.

¹H-NMR- und IR-Spektren zeigen eindeutig, dass 9a-c als chelatisierte Enamine vorliegen. Die Struktur eines Thioimidsäureesters kann ausgeschlossen werden, da im ¹H-NMR-Spektrum kein Signal für eine Methylengruppe auftritt. Die starke Verschiebung des NH-Signals zu

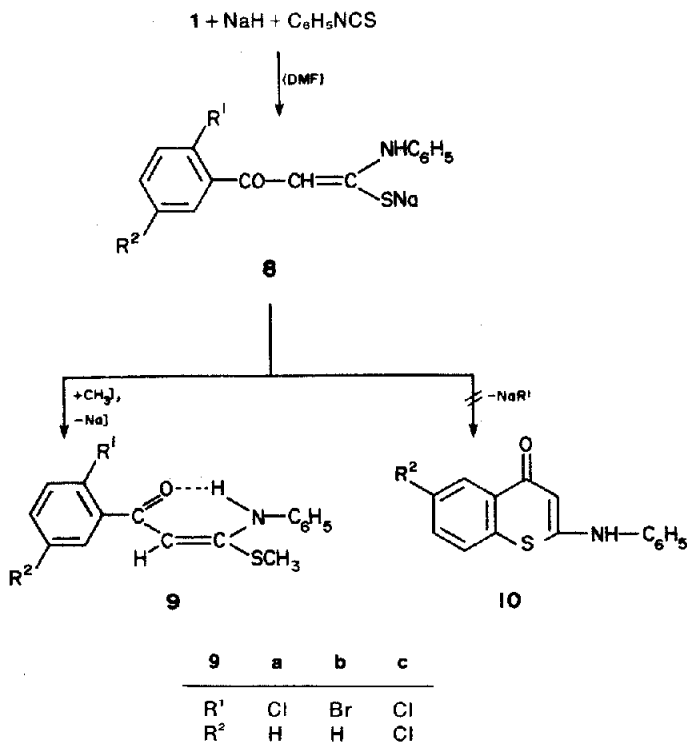




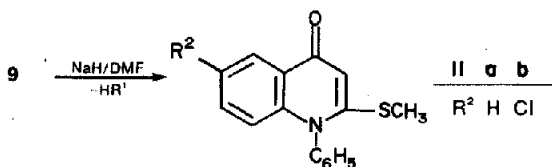
tieferem Feld bei 9a ($\delta = 11.76$ ppm) ist ein Indiz für eine intramolekulare Wasserstoffbrücke.

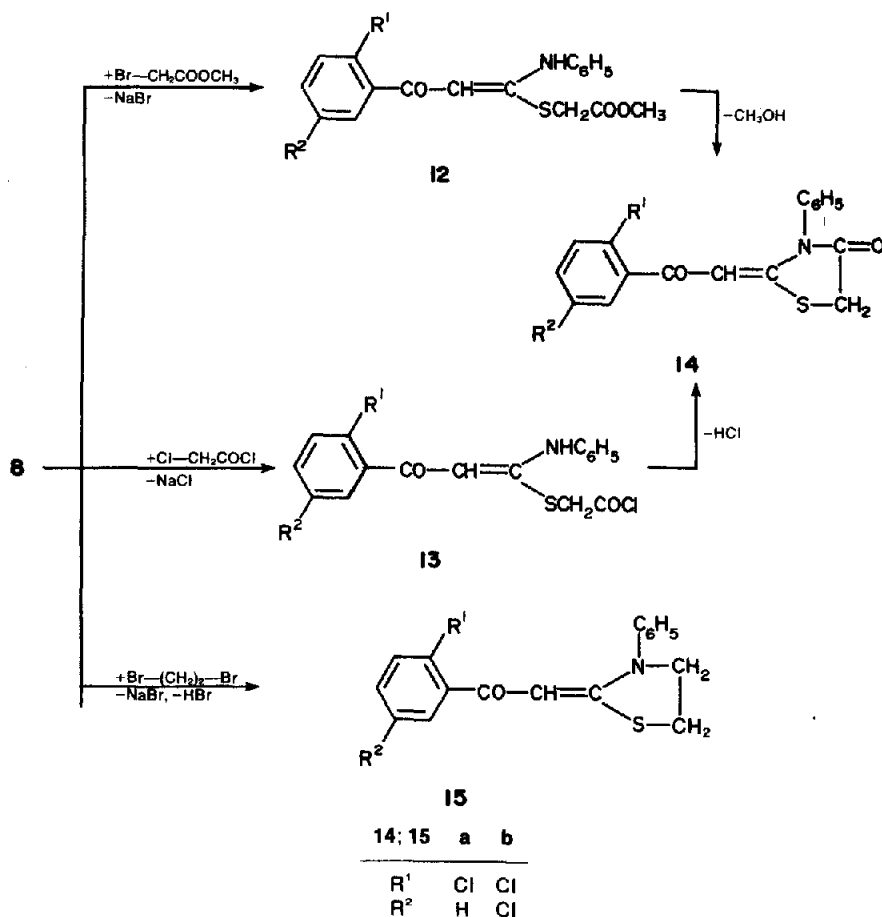
Behandelt man die Keten-S,N-acetale 9 mit Natriumhydrid in Dimethylformamid und erhitzt dabei 3 Stunden lang auf 100° , so werden die 4(1H)-Chinolone 11 erhalten. Auch in diesen Fällen ist ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus zu diskutieren, da die Cyclisierung des sich vom *m*-Bromacetophenon ableitenden Keten-S,N-acetals unter analogen Bedingungen ohne Erfolg blieb. In den IR-Spektren von 11 erscheint die zu niederen Wellenzahlen verschobene Carbonylbande bei 1630 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 11a (analog liegen

Alkyliert man 8 mit Bromessigsäuremethylester, so entstehen unter Methanolabspaltung die N-Phenylthiazolidone 14. Der ebenfalls mögliche Thiophenringschluss wird nicht beobachtet. Damit steht der Reaktionsverlauf auch im Einklang mit früheren Untersuchungen.¹² Das intermediär auftretende offenkettige Produkt 12 liess sich nicht isolieren. Wird anstelle von Bromessigsäuremethylester Chloracetylchlorid verwendet, so bildet sich unter Chlorwasserstoff-Eliminierung ebenfalls 14a. Auf analogem Wege werden unter Verwendung von 1,2-Dibromethan als Alkylierungsmittel die N-Phenylthiazolidine 15 erhalten.



die Verhältnisse bei 11b) tritt wie bei den 1-Thiochromonen 5 eine Entschirmung des 5-H-Protons infolge der sich in *peri*-Stellung befindlichen Carbonylgruppe auf, so dass das Signal bei tieferem Feld erscheint ($\delta = 8.28\text{--}8.30$ ppm). Durch die Korrelation mit dem N-Phenylring wird das 8-H-Proton zu höherem Feld verschoben ($\delta = 6.48\text{--}6.60$ ppm). Die 4(1H)-Chinolone 11 weisen im Massenspektrum einen ähnlichen Fragmentierungsmechanismus wie die 1-Thiochromone 5 auf.





EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch nach Boetius bestimmt, die IR-Spektren mit dem Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena angefertigt. Die Aufnahme der ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Gerät HA-100 der Firma Varian. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer MAT 40 erhalten.

1-Benzoyl-2,2-bis-(alkylthio)-ethene 3

0.025 Mol des Acetophenons 1 werden in 50 ml *abs.* Dimethylsulfoxid gelöst. Man arbeitet unter einer Inertgasatmosphäre. Unter Rühren und Kühlung werden zunächst 1.9 g (0.025 Mol) Schwefelkohlenstoff und anschließend 1.2 g (0.05 Mol) Natriumhydrid portionsweise zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Zutropfen des Alkylierungsmittels (0.06 Mol, Methyljodid bzw. Benzylbromid) rührt man für weitere 2 h bei Raumtemp., giesst dann in 300 ml Eiswasser und saugt den Feststoff ab.

 1,3-Dithiolan-2-yliden-*o*-chloracetophenon (4)

3.9 g (0.025 Mol) *o*-Chloracetophenon werden mit 5.6 g (0.03 Mol) 1,2-Dibromethan, wie unter 3 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. F. 82–83° (Ethanol). Ausb. 33%. C₁₁H₉ClOS₂ (256.7) Ber.: C, 51.45; H, 3.53. Gef.: C, 51.47; H, 3.30%. IR (Nujol): 1640 cm⁻¹ (CO).

2-Alkylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyrane 5a-c

0.025 Mol des *o*-Halogenacetophenons 1 werden unter Stickstoffatmosphäre mit 50 ml *abs.* Dimethylsulfoxid und 1.90 g (0.025 Mol) Schwefelkohlenstoff versetzt. Unter gelinder Kühlung fügt man 1.20 g (0.05 Mol) Natriumhydrid portionsweise hinzu. Das Reaktionsgemisch wird 6 h unter Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen werden

0.03 Mol Alkylierungsmittel (Methyljodid bzw. Benzylbromid) zuge tropft und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird in Eiswasser gegossen, der Feststoff abgesaugt und umkristallisiert.

2-Methylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (5a). F. 84–86° (Ethanol). Ausb. 80% (aus *o*-Bromacetophenon). Ausb. 75% (aus *o*-Chloracetophenon). C₁₀H₉OS₂ (208.3) Ber.: C, 57.66; H, 3.87. Gef.: C, 58.04; H, 3.78%. MS: *m/e* = 208 (M⁺, 100%); 193 (56); 180 (62); 175 (62); 160 (49); 149 (56); 136 (100); 121 (60); 108 (78); 89 (58).

6-Chlor-2-methylthio-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (5b). F. 108–110° (Ethanol). Ausb. 82%. C₁₀H₇ClOS₂ (242.7) Ber.: C, 49.48; H, 2.91. Gef.: C, 49.37; H, 2.90%. MS: *m/e* = 242 (M⁺, 100%); 227 (55); 214 (40); 209 (40); 199 (66); 183 (49); 170 (100); 142 (76); 123 (14); 107 (21); 99 (17).

2-Benzylthio-6-chlor-4-oxo-4H-1-benzothiopyran (5c). F. 145–147° (Ethanol). Ausb. 94%. C₁₆H₁₁ClOS₂ (318.8) Ber.: C, 60.27; H, 3.47. Gef.: C, 60.25; H, 3.48%. MS: *m/e* = 318 (M⁺, 73%); 283 (44); 271 (14); 250 (10); 227 (41); 199 (37); 183 (37); 155 (34); 142 (30); 121 (19); 104 (29); 91 (100).

 1-(*o*-Chlorbenzoyl)-2,2-dianilino-ethen (6)

2.58 g (0.01 Mol) 3a und 3.6 g (0.04 Mol) Anilin werden in 50 ml Eisessig gelöst und 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 250 ml Wasser und extrahiert mit Benzol. Die organische Phase wird abgetrennt, mit wässriger Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird *i. Vak.* entfernt und der Rückstand umkristallisiert. F. 110–112° (Ethanol). Ausb. 52%. C₂₁H₁₇ClN₂O (348.8) Ber.: C, 72.30; H, 4.91; N, 8.03. Gef.: C, 72.62; H, 4.83; N, 7.97%. IR (Nujol): 3200–3250 (NH); 1680 cm⁻¹ (CO).

 2-Amino-4-(*o*-chlorphenyl)-6-ethoxy-pyrimidin (7)

Zu einer ethanolischen Lösung von 0.04 Mol Natriumethylat (0.92 g Natrium in 50 ml Ethanol) werden 3.46 g (0.02 Mol)

Guanidinnitrat und 5.16 g (0.02 Mol) des Keten-S,S-acetals 3a hinzugefügt. Die Reaktionsmischung erhitzt man 8 h unter Rückfluss zum Sieden. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel *i. Vak.* abgezogen, der Rückstand mit Wasser versetzt und der Feststoff abgesaugt. F. 109–110° (Ethanol). Ausb. 60%. $C_{12}H_{12}ClN_3O$ (249.7) Ber.: C, 57.72; H, 4.84; N, 16.83. Gef.: C, 57.31; H, 4.78; N, 16.86%. IR (Nujol): 3350, 3200 (NH₂); 1670 cm⁻¹ (δ_{NH_2}).

1-Benzoyl-2-anilino-2-methylthio-ethene 9

0.025 Mol 1 löst man in 50 ml *abs.* Dimethylformamid (DMF), kühlt auf 0° und fügt unter Rühren portionsweise 0.6 g (0.025 Mol) Natriumhydrid hinzu. Anschliessend werden 3.4 g (0.025 Mol) Phenylisothiocyanat ohne weitere Kühlung zugetroffen. Dann wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt und im Anschluss daran werden 3.6 g (0.025 Mol) Methylidiodid zugetroffen. Nach weiteren 2 h Rühren wird die Lösung in 200 ml Eiswasser eingetragen, der gebildete Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

1 - (o - Chlorbenzoyl) - 2 - anilino - 2 - methylthio - ethen (9a). F. 109–111° (Ethanol). Ausb. 69%. $C_{16}H_{14}ClNOS$ (303.8) Ber.: C, 63.25; H, 4.64; N, 4.61. Gef.: C, 63.25; H, 4.78; N, 4.68%. IR (Nujol): 1605 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s, SCH₃); 5.52 (s, 1H, CH); 7.14–7.54 (m, 9H, arom.); 11.76 ppm (s, 1H, NH). MS: *m/e* = 303 (M⁺, 67%); 286 (9); 268 (36); 256 (88); 221 (33); 192 (18); 165 (26); 150 (36); 139 (100); 111 (74); 105 (51); 89 (48); 92 (51).

1 - (o - Brombenzoyl) - 2 - anilino - 2 - methylthio - ethen (9b). F. 125–127° (Ethanol). Ausb. 72%. $C_{16}H_{14}BrNOS$ (348.3) Ber.: C, 55.17; H, 4.05; N, 4.02. Gef.: C, 55.48; H, 4.14; N, 4.08%. IR (Nujol): 1600 cm⁻¹ (CO).

1 - (2,5 - Dichlorbenzoyl) - 2 - anilino - 2 - methylthio - ethen (9c). F. 101–103° (Ethanol). Ausb. 71%. $C_{16}H_{13}Cl_2NOS$ (338.2) Ber.: C, 56.81; H, 3.87; N, 4.14. Gef.: C, 56.53; H, 3.89; N, 4.00%. IR (Nujol): 1600 cm⁻¹ (CO).

4(1H)-Chinolone 11

Man löst 0.01 Mol des entsprechenden Keten-S,N-acetals 9 in 40 ml *abs.* Dimethylformamid (DMF) und gibt unter Rühren und Eiskühlung 0.24 g (0.01 Mol) Natriumhydrid portionsweise hinzu. Es wird 6 h auf 100° erhitzt. Nach Abkühlung wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Eiswasser verdünnt und der gebildete Niederschlag abgesaugt.

2 - Methylthio - 1 - phenyl - 4(1H) - chinolon (11a). F. 252–253° (Ethanol). Ausb. 98% (aus 9b). Ausb. 95% (aus 9a). $C_{16}H_{13}NOS$ (267.3) Ber.: C, 71.88; H, 4.90; N, 5.24. Gef.: C, 71.50; H, 4.90; N, 4.90%. IR (Nujol): 1630 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, SCH₃); 6.17 (s, 1H, Proton 3-H); 6.48–6.60 (m, 1H, Proton 8-H); 7.18–7.34 (m, 4H, arom.); 7.48–7.58 (m, 3H, arom.); 8.28–8.30 (m, 1H, Proton 5-H) ppm. MS: *m/e* = 267 (M⁺, 92%); 252 (74); 234 (95); 224 (84); 206 (68); 195 (71); 180 (37); 167 (68); 145 (67); 105 (47); 91 (100).

6 - Chlor - 2 - methylthio - 1 - phenyl - 4(1H) - chinolon (11b). F. 253–255° (Ethanol). Ausb. 99%. $C_{16}H_{12}ClNOS$ (301.8) Ber.: C, 63.68; H, 4.01; N, 4.64. Gef.: C, 63.85; H, 4.07; N, 4.64%. IR (Nujol): 1630 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.31 (s, SCH₃); 6.11 (s, 1H, Proton 3-H); 6.50 (d, 1H, Proton 8-H); 7.18–7.32 (m, 3H, arom.); 7.52–7.60 (m, 3H, arom.); 8.25 ppm (s, 1H, Proton 5-H). MS: *m/e* = 301 (M⁺, 33%); 287 (7); 268 (20); 223 (27); 194 (100); 166 (20); 159 (27); 135 (80); 91 (73).

(4-Oxo-3-phenylthiazolidin-2-yliden) acetophenone 14

Analog der Vorschrift für 9 unter Verwendung von 0.025 Mol Bromessigsäuremethylester bzw. Chloracetylchlorid.

(4 - Oxo - 3 - phenylthiazolidin - 2 - yliden) - o - chloracetophenon (14a). F. 145–147° (Aceton). Ausb. 54% (Alkylierungsmittel: Bromessigsäuremethylester). Ausb. 32% (Alkylierungsmittel: Chloracetylchlorid). $C_{17}H_{12}ClNO_2S$ (329.8) Ber.: C, 61.91; H, 3.67; N, 4.25. Gef.: C, 61.84; H, 3.65; N, 4.14%. IR (Nujol): 1740, 1640 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.82 (s, 2H, CH₂); 6.05 (s, 1H, CH); 7.18–7.42 ppm (m, 9H, arom.). MS: *m/e* = 329 (M⁺, 38%); 312 (25); 287 (51); 255 (100); 236 (15); 218 (33); 190 (50); 176 (22); 162 (31); 139 (100); 111 (64); 93 (89).

(4 - Oxo - 3 - phenylthiazolidin - 2 - yliden) - 2,5 - dichloracetophenon (14b). F. 157–159° (Ethanol). Ausb. 71%. $C_{17}H_{11}Cl_2NO_2S$ (364.2) Ber.: C, 56.06; H, 3.04; N, 3.84. Gef.: C, 56.24; H, 3.13; N, 3.95%. IR (Nujol): 1740, 1650 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.85 (s, 2H, CH₂); 6.00 (s, 1H, CH); 7.17 (m, 5H, arom.); 7.35–7.49 ppm (m, 3H, arom.). MS: *m/e* = 363 (M⁺, 84%); 346 (81); 320 (68); 289 (82); 268 (26); 254 (57); 218 (97); 208 (49); 190 (100); 173 (96); 162 (70); 145 (75); 132 (65); 117 (84); 104 (47); 93 (52).

(3-Phenylthiazolidin-2-yliden) acetophenone 15

Analog der Vorschrift für 9 unter Verwendung von 1.2 g (0.05 Mol) Natriumhydrid und 4.7 g (0.025 Mol) 1,2-Dibromethan.

(3 - Phenylthiazolidin - 2 - yliden) - o - chloracetophenon (15a). F. 135–137° (Ethanol). Ausb. 44%. $C_{17}H_{14}ClNOS$ (315.8) Ber.: C, 64.65; H, 4.51; N, 4.44. Gef.: C, 64.90; H, 4.51; N, 4.40%. IR (Nujol): 1620 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.16 (t, 2H, CH₂); 3.98 (t, 2H, CH₂); 5.84 (s, 1H, CH); 7.04–7.40 ppm (m, 9H, arom.). MS: *m/e* = 315 (M⁺, 89%); 298 (83); 280 (37); 268 (42); 255 (26); 233 (10); 220 (19); 204 (100); 176 (96); 139 (96); 111 (57); 93 (14).

(3 - Phenylthiazolidin - 2 - yliden) - 2,5 - dichloracetophenon (15b). F. 174–176° (Ethanol). Ausb. 39%. $C_{17}H_{13}Cl_2NOS$ (350.2) Ber.: C, 58.29; H, 3.74; N, 4.00. Gef.: C, 58.51; H, 3.73; N, 3.84%. IR (Nujol): 1610 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.19 (t, 2H, CH₂); 4.00 (t, 2H, CH₂); 5.76 (s, 1H, CH); 7.11–7.36 ppm (m, 8H, arom.). MS: *m/e* = 349 (M⁺, 80%); 332 (67); 314 (29); 302 (26); 289 (13); 267 (6); 254 (8); 204 (100); 176 (94); 173 (81); 144 (58); 116 (32); 93 (28).

LITERATUR

- W.-D. Rudorf, *Tetrahedron* **34**, 725 (1978).
- C. Kelber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **43**, 1252 (1910).
- C. Kelber und A. Schwarz, *Ibid.* **44**, 1693 (1911).
- A. Thuillier und J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1398 (1959).
- R. Gompper und H. Schäfer, *Chem. Ber.* **100**, 591 (1967).
- I. Shahak und Y. Sasson, *Tetrahedron Letters* 4207 (1973).
- R. Gompper und W. Töpfl, *Chem. Ber.* **95**, 2871 (1962).
- F. Clesse und H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 581 (1973).
- S. M. S. Chauhan und H. Junjappa, *Synthesis* 880 (1974); *Tetrahedron* **32**, 1779 (1976).
- W.-D. Rudorf und M. Augustin, *J. prakt. Chem.* **320**, 576 (1978).
- L. Laitem, L. Christiaens und M. Renson, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **278**(4), 275 (1974).
- M. Augustin, W.-D. Rudorf und U. Schmidt, *Tetrahedron* **32**, 3055 (1976).