

**Synthese und biologische Testung von  
Biarylalkylcarbonsäure-Derivaten und Dithiocarbamat-Derivaten  
als potentielle anthelmintische Wirkstoffe  
gegen *Schistosoma mansoni***

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Pharmazie der  
Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

**Patrick Mäder**

aus Schwerin

Marburg (Lahn) 2016

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Schlitzer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Christoph G. Grevelding  
Eingereicht am **17.05.2016**  
Tag der mündlichen Prüfung am **28.06.2016**  
Hochschulkennziffer: 1180

*Nur ein toter Wurm ist ein guter Wurm.*

Dr. Thomas Quack



# **Band 2**

## **Experimenteller Teil**



## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
Experimenteller Teil	1
1 Allgemeine Anmerkungen	1
2 <i>In vitro</i> -Testungen gegen <i>Schistosoma mansoni</i> - Material und Methoden	4
3 Allgemeine Arbeitsvorschriften	5
AAV1: Suzuki-Kupplung	5
AAV2: Acylierung von Heteroarylen	5
AAV3: Wolff-Kishner-Reduktion	5
AAV4: Synthese von Carbonsäureamiden mit EDC·HCl/ HOBt	6
AAV5: <i>One-Pot</i> -Synthese von Dithiocarbamat-Derivaten 1	6
AAV6: <i>One-Pot</i> -Synthese von Dithiocarbamat-Derivaten 2	6
AAV7: <i>One-Pot</i> -Synthese von Dithiocarbamat-Derivaten 3	7
AAV8: <i>One-Pot</i> -Synthese von Dithiocarbamat-Derivaten 4	7
AAV9: <i>One-Pot</i> -Synthese von Imidazol-1-dithiocarboxylat-Derivaten	7
AAV10: <i>One-Pot</i> -Synthese von Dithiocarbamat-Derivaten 5	8
AAV11: Entschützung von <i>Boc</i> -Schutzgruppen	8
AAV12: Darstellung von Piperazinsulfonamiden	8
4 Biarylalkylcarbonsäure-Derivate	9
4.1 Biaryl-Vorstufen	9
4.2 Biarylalkyloxocarbonsäuren	47
4.3 Biarylalkyloxocarbonsäuremethylester	91
4.4 Biarylalkylcarbonsäuren	95
4.5 Biarylalkyl(oxo)carbonsäureamide	101
5 Dithiocarbamat-Derivate	109
5.1 <i>N,N</i> -Diethyldithiocarbamat-Derivate	109
5.2 Imidazol-1-dithiocarboxylat-Derivate	235

5.3 Heteroatomaustausch-Derivate der Dithiocarbamat-Grundstruktur	305
5.4 Dithiocarbamat-Dimere	333
5.5 Piperidin-1-dithiocarboxylat-Serie	341
5.6 Benzyl- <i>N,N</i> -Dialkyldithiocarbamat-Derivate	353
5.7 Stickstoffsubstituierte Benzylthiocarbamat-Derivate	365
5.8 Kombinationsserie Dithiocarbamat-Derivate	427
5.9 Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylats	525
5.9.1 <i>N-Boc</i> -geschützte Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)-piperazin-1-dithiocarboxylats	525
5.9.2 Hydrochloride der Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylats	541
5.10 Weitere ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-Derivate	557
5.11 Weitere Verbindungen	591
Eidesstattliche Erklärung	629

## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
µg	Mikrogramm
µm	Mikrometer
µM	Mikromolar
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Aceton-D <sub>6</sub>	deuteriertes Aceton
Ala	Alanin
AlCl <sub>3</sub>	Aluminiumchlorid
APT	<i>attached proton test</i>
AR	Aldose-Reduktase
Arg	Arginin
Asn	Asparagin
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
ber.	berechnet
BH3	<i>BCL-2 Homology 3</i>
BID	β-Interaktionsdomäne(n)
Boc	<i>tert</i> -Butyl-oxycarbonyl
<i>br</i>	breites Signal
CDCl <sub>3</sub>	deuteriertes Chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
cm	Zentimeter
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
C <sub>q</sub>	quartärer Kohlenstoff
Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cäsiumcarbonat
C <sub>t</sub>	tertiärer Kohlenstoff
CYP	Cytochrom-P 450
<i>d</i>	Dublett
d	Tag(e)

DALY	<i>Disability-Adjusted Life Year</i>
DBH	Dopamin- $\beta$ -Hydroxylase
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
<i>dd</i>	Dublett vom Dublett
DEG	Diethylenglykol
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-D <sub>6</sub>	deutertes Dimethylsulfoxid
DNA	<i>Deoxyribonucleic Acid</i>
DNDi	<i>Drugs for Neglected Diseases Initiative</i>
EA	Elementaranalyse
ED <sub>50</sub>	mittlere Effektivdosis
EDC·HCl	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimidhydrochlorid
eq	Äquivalent(e)
ES	Elektrospray-Ionisation
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
Fp	Schmelzpunkt
g	Gramm
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Gly	Glycin
h	Stunde(n)
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
HBTU	(2-(1 <i>H</i> -Benzotriazol-1-yl)-1,1,3,3-tetramethyluronium-hexafluorphosphat)
HCl	Hydrogenchlorid
HCOOH	Ameisensäure
HDAC	Histon-Deacetylase
HEPES	2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)ethansulfonsäure
His	Histidin

HIV	<i>Human Immunodeficiency Virus</i>
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Kaliumphosphat
kg	Kilogramm
KG	Körpergewicht
kJ	Kilojoule
KOH	Kaliumhydroxid
LM	Lösungsmittel
Lys	Lysin
m	<i>medium</i>
<i>m</i>	Multipllett
M	Molar [mol/L]
M	Molare Masse [g/mol]
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
MDR	<i>Multi Drug Resistance</i>
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MeOH-D <sub>4</sub>	deuteriertes Methanol
Met	Methionin
mg	Milligramm
MgSO <sub>4</sub>	Magnesiumsulfat
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
mol	Mol
Mrd.	Milliarde(n)

MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Natriumcarbonat
NaCl	Natriumchlorid
NaH	Natriumhydrid
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogencarbonat
NaOH	Natriumhydroxid
NCS	<i>newborn calf serum</i>
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
NTDs	<i>Neglected Tropical Diseases</i>
p. a.	<i>pro analysis</i>
Pd	Palladium
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Palladium-(II)-acetat
PFK	Phosphofruktokinase
ppm	<i>parts per million</i>
Pro	Prolin
Prx	Peroxoredoxin
PZQ	Praziquantel
<i>q</i>	Quartett
<i>quin</i>	Quinett
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
RNA	<i>Ribonucleic Acid</i>
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i>
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	<i>strong</i>
<i>s</i>	Singulett
sAR	schistosomale Aldose-Reduktase
SAR	<i>Structure-Activity Relationship</i>
<i>sept</i>	Septett
Ser	Serin
SERCA	<i>Sarcoplasmic/Endoplasmic Reticulum Calcium ATPase</i>

SmMLC	<i>Schistosoma mansoni Myosin Light Chain</i>
SmMRP1	<i>Schistosoma mansoni Multi-Drug-Resistance-Associated Protein 1</i>
spp.	<i>species pluralis</i>
<i>t</i>	Triplett
T	Temperatur
t	Zeit
TB	Tuberkulose
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TDR	<i>Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases</i>
TETD	Tetraethylthiuramdisulfid
TGR	Thioredoxin-Glutathion-Reduktase
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Trx	Thioredoxin
Tyr	Tyrosin
USD	<i>United States Dollar</i>
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
vs	<i>very strong</i>
w	<i>weak</i>
WHO	<i>World Health Organisation</i>
z	Ladungszahl
z. B.	zum Beispiel
ZNS	Zentrales Nervensystem
$\alpha$	alpha
$\beta$	beta
$\delta$	chemische Verschiebung
$\lambda$	Wellenlänge
v	Wellenzahl



## Experimenteller Teil

### 1 Allgemeine Anmerkungen

#### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden von der NMR-Abteilung des Fachbereichs Pharmazie der Philipps-Universität Marburg mit supraleitenden Mutliresonanzspektrometern der Firma *Jeol* vom Typ ECA ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz) und ECX ( $^1\text{H}$ : 400 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100 MHz) in handelsüblichen deuterierten Lösungsmitteln vermessen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Bei  $^1\text{H}$ -Spektren und bei  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurde das jeweils zentrale Signal des Lösungsmittels als Referenz verwendet (Aceton- $\text{D}_6$   $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.05$  ppm; Aceton- $\text{D}_6$   $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 206.3$  ppm,  $29.8$  ppm;  $\text{CDCl}_3$   $^1\text{H}$ :  $\delta = 7.26$  ppm;  $\text{CDCl}_3$   $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 77.2$  ppm, DMSO- $\text{D}_6$   $^1\text{H}$ :  $\delta = 2.50$  ppm; DMSO- $\text{D}_6$   $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 39.5$  ppm, MeOH- $\text{D}_4$   $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.31$  ppm; MeOH- $\text{D}_4$   $^{13}\text{C}$ :  $\delta = 49.0$  ppm). Die entsprechenden Kopplungskonstanten  $J$  werden in Hz angegeben. Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

<i>s</i>	Singulett
<i>d</i>	Dublett
<i>dd</i>	Dublett vom Dublett
<i>t</i>	Triplet
<i>q</i>	Quartett
<i>quin</i>	Quinett
<i>m</i>	Multiplett
<i>br</i>	breites Signal

Für die  $^{13}\text{C}$ -Spektren wurden die chemischen Verschiebungen der Signale durch Protonenbreitbandentkoppelte Spektren (*Single Pulse Complete Decoupling Experiment*: COM) bestimmt, die Signal-Zuordnung erfolgte zusätzlich durch APT-Spektren (*Attached Proton Test*). Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software Delta 5.0.1 der Firma *Jeol Inc.*, USA.

### **Massenspektrometrie**

Die massenspektrometrischen Messungen erfolgten in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Pharmazie der Philipps-Universität. Für ESI-Spektren (*Electron Spray Ionisation*: ESI+ oder ESI-) erfolgte die Messung mit einem doppelfokussierenden Sektorfeld-Spektrometer mit EBE-Geometrie vom Typ VG-Autospec der Firma *Micromass*. Die Proben wurden dabei vorher in Methanol gelöst. Die Ionenmassen sind als  $m/z$  in  $u$  angegeben.

### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalyse wurde in der entsprechenden Abteilung am Fachbereich Pharmazie der Philipps-Universität Marburg unter Verwendung eines Micro Cube der Firma *Elementar Analysen GmbH* bestimmt.

### **Chromatographie**

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung (*Flash-Chromatographie*: FC) wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm) der Firma *Macherey und Nagel* verwendet. Zur Dünnschichtchromatographie wurden Aluminiumfolien mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption oder durch Anfärbung mit jeweils geeigneten Färbereagenzien.

### **Chemikalien und Reaktionen**

Lösungsmittel in p.a.-Qualität oder wasserfrei wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Tetrahydrofuran wurde über Molsieb getrocknet. Aceton, Cyclohexan, Ethanol, Tetrahydrofuran und 1,4-Dioxan wurden vor der Verwendung destilliert. Feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter einer Atmosphäre handelsüblichen Argons durchgeführt. Der Transfer von Lösungsmitteln und Reagenzien erfolgte durch Septen mittels Spritzen und Kanülen.

### **Infrarotspektroskopie**

Infrarotspektren wurden an einem *Bruker Alpha-P ATR-FTIR* aufgenommen. Die Verbindungen wurden als Reinsubstanzen vermessen. Die Lagen der charakteristischen Banden wurden in Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben und sind gekennzeichnet mit:

Allgemeine Anmerkungen und Arbeitsvorschriften

vs	sehr stark ( <i>very strong</i> )
s	stark ( <i>strong</i> )
m	mittel ( <i>medium</i> )
w	schwach ( <i>weak</i> )

**Schmelzpunkte**

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden an einem Schmelzpunktgerät des Typs *Mel-Temp® II* der Firma *Laboratory Devices Inc.*, USA bestimmt.

## 2 *In vitro*-Testungen gegen *Schistosoma mansoni* - Material und Methoden

Alle Tierversuche wurden vom Regierungspräsidium Gießen (V54-19 c 20/15 c GI 18/10) genehmigt und in Übereinstimmung mit der Europäischen Konvention zum Schutz von Wirbeltieren für Versuche und andere wissenschaftliche Zwecke durchgeführt (ETS Nr. 123; überarbeiteter Anhang A).

*S. mansoni*-Pärchen wurden aus Goldhamstern (*Mesocricetus auratus*) durch hepatoportale Perfusion 46 Tage nach der Infektion mit Zerkarien erhalten. Sie wurden in Gruppen von 20 Paaren bei 37 °C mit 5% CO<sub>2</sub> in 60 mm-Petrischalen (*Greiner Bio-One*) mit M199-Medium (*Gibco*) gehalten, welches mit 10% fetalem Kälberserum (NCS, *Sigma*), 1% HEPES (*Roth*; [1M; pH=7,5]) und 1% ABAM (*GE Healthcare*; [10.000 Einheiten Penicillin, 10 mg Streptomycin und 25 mg Amphotericin B pro mL]) versetzt war.

Die Inhibitor-Experimente wurden in 6-Well-Platten (*Greiner Bio-One*) mit 10 Paaren pro Well und einem Volumen von je 5 mL (Medium + Inhibitor) durchgeführt. Die verwendeten Konzentrationen waren 0.1 µM, 0.5 µM, 1 µM, 2.5 µM, 5 µM, 10 µM, 25 µM, 50 µM und 100 µM. Die Inhibitoren wurden in Dimethylsulfoxid (DMSO, *Sigma Aldrich*) gelöst und so verdünnt, dass sie in einem Gesamtvolumen von 5 µL pro 5 mL Medium zugeführt wurden. Als Negativkontrolle wurde das gleiche Volumen DMSO (5 µL pro 5 mL) in die Wells gegeben. Alle 24 Stunden wurden das Medium und die Substanz erneuert. Zu diesem Zweck wurden die Würmer in neu vorbereitete 6-Well-Platten übertragen und die in den letzten 24 Stunden produzierten Eier gezählt.

Die Auswertung erfolgte alle 24 Stunden zunächst via Lichtmikroskopie. Dabei wurden Paarungsstabilität, Darmperistaltik, Vitalität, Motilität und Eierproduktion untersucht. Für folgende konfokalmikroskopische Untersuchungen wurden die toten Würmer in AFA (Ethanol (70%) 95%, 3% Formalin, Eisessig 2%) fixiert.

### 3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

#### AAV1: Suzuki-Kupplung

Es wurden 2-Bromthiophen (1.0 eq), die entsprechende Boronsäure (1.2 eq) und wasserfreies Kaliumphosphat (2.0 eq) in ca. 25 mL Ethanol gelöst bzw. suspendiert, 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Pd(OAc)<sub>2</sub> (2 mol%) und Tetrabutylammoniumbromid (5 mol%) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 bis 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

#### AAV2: Acylierung von Heteroarylen

Die Apparatur wurde während der gesamten Reaktion unter Inertgas (Argon) betrieben. In einem Stickstoffkolben wurde die Heteroarylkomponente (1.0 eq) in Dichlormethan gelöst und das entsprechende Säureanhydrid (1.0 eq) zugegeben. Das Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt, 5 Minuten gerührt und mit wasserfreiem Aluminiumchlorid (2.2 eq) versetzt. Nach 5 Stunden bei 0 °C wurde die Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10%iger wässriger HCl beendet und weitere 30 bis 45 Minuten gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden wiederum mit 1M wässriger NaOH-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

#### AAV3: Wolff-Kishner-Reduktion

Zu einer gerührten Lösung der Oxocarbonsäure (1.0 eq) in Diethylenglykol (DEG) (4 mL/ mmol Oxocarbonsäure) wurden Hydrazinmonohydrat (4.0 eq) und Kaliumhydroxid (4.0 eq) gegeben. Der Reaktionsansatz wurde 7 Stunden auf 180 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Ansatzes wurde mit der 5-fachen Menge an Wasser (bezogen auf DEG) verdünnt. Es wurde anschließend einmal mit Ethylacetat gewaschen. Dann wurde die wässrige Phase mit 10%iger wässriger HCl auf pH=1 gebracht und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden wiederum mit 1M wässriger NaOH-Lösung extrahiert und der pH-Wert der wässrigen Phase wurde anschließend mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

#### **AAV4: Synthese von Carbonsäureamiden mit EDC·HCl/ HOBt**

Eine auf 0 °C gekühlte Lösung oder Suspension des entsprechenden Amins (1.0 eq), der entsprechenden Carbonsäure (1.0 eq) und Triethylamin (2.0-3.5 eq) in Dichlormethan wurde mit EDC·HCl (1.5 eq) und HOBt (1.5 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12-36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde dreimal mit 1M NaOH-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

#### **AAV5: *One-Pot*-Synthese von Carbamodithioat-Derivaten 1**

In einem 25 mL Kolben wurden das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0 eq) und Kohlenstoffdisulfid (2.0 eq) in Acetonitril (4-10 mL/ mmol (Aryl)Alkylhalogenid) gelöst, auf 0 °C gekühlt und 10 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende Amin (2.0 eq) zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 1 bis 8 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit der dreifachen Menge Wasser versetzt, mit Ethylacetat extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

#### **AAV6: *One-Pot*-Synthese von Carbamodithioat-Derivaten 2**

In einem 25 mL Kolben wurden das entsprechende Amin (2.0 eq) und Kohlenstoffdisulfid (2.0 eq) in Acetonitril, Tetrahydrofuran oder Ethanol (3-12 mL/ mmol Amin) gelöst, auf 0 °C gekühlt und 10 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0 eq) zugegeben. Nach weiteren 15 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 bis 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit der dreifachen

Menge Wasser versetzt, mit Ethylacetat extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

### **AAV7: *One-Pot*-Synthese von Carbamodithioat-Derivaten 3**

In einem 25 mL Kolben wurden das entsprechende Amin (2.0 eq) und wasserfreies  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (1.5-3.5 eq) in Aceton oder Acetonitril (5-10 mL/ mmol Amin) gelöst bzw. suspendiert, 10 Minuten gerührt, mit Kohlenstoffdisulfid (2.0 eq) versetzt und weitere 30 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0 eq) zugegeben und weitere 8 bis 12 Stunden gerührt. Das  $\text{K}_3\text{PO}_4$  wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

### **AAV8: *One-Pot*-Synthese von Carbamodithioat-Derivaten 4**

In einem 25 mL Kolben wurden das entsprechende Amin (2.0 eq) und, falls nötig, Triethylamin (2.0 eq) in Acetonitril (5-10 mL/ mmol Amin) gelöst bzw. suspendiert, 15 Minuten gerührt, mit Kohlenstoffdisulfid (2.0 eq) versetzt und weitere 45 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0 eq) zugegeben und weitere 2 bis 8 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

### **AAV9: *One-Pot*-Synthese von Imidazol-1-carbodithioat-Derivaten**

In einem 50 mL Kolben wurden Imidazol (1.0 eq) und wasserfreies  $\text{K}_3\text{PO}_4$  (1.0 eq) in Aceton (10-15 mL/ mmol Imidazol) gelöst bzw. suspendiert, 1 Stunde gerührt, mit Kohlenstoffdisulfid (3.0 eq) versetzt und nochmals 1 Stunde gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0-2.0 eq) zugegeben und weitere 12 bis 18 Stunden gerührt. Das  $\text{K}_3\text{PO}_4$  wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

**AAV10: *One-Pot*-Synthese von Carbamodithioat-Derivaten 5**

In einem 50 mL Kolben wurden das entsprechende Amin (2.0 eq) und Natriumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat (1.5-2.5 eq) in Acetonitril (10 mL/ mmol Amin) gelöst bzw. suspendiert, 30 Minuten gerührt, mit Kohlenstoffdisulfid (2.0 eq) versetzt und weitere 60 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam das entsprechende (Aryl)Alkylhalogenid (1.0 eq) zugegeben und weitere 4 bis 10 Stunden gerührt. Das Natriumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

**AAV11: Entschützung von *Boc*-Schutzgruppen**

Eine Lösung der entsprechenden *Boc*-geschützten Verbindung in 1,4-Dioxan (3 mL/ mmol *Boc*-geschützter Verbindung) wurde langsam mit 4M HCl in 1,4-Dioxan (1 mL/ mmol *Boc*-geschützter Verbindung) versetzt und 1-3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Pentan und 1,4-Dioxan gewaschen und getrocknet.

**AAV12: Darstellung von Piperazinsulfonamiden**

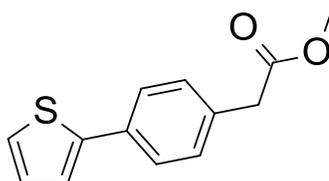
Die Aminkomponente (1.0 eq) wurden in trockenem Pyridin (6-10 mL/ mmol Aminkomponente) gelöst, auf 0 °C gekühlt, 15 Minuten gerührt und anschließend langsam mit dem entsprechenden Sulfonylchlorid (1.5 eq), gelöst in trockenem Pyridin (3 mL/ mmol Sulfonylchlorid), versetzt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 4-10 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit der 10-fachen Menge an Wasser (bezogen auf das Pyridin) verdünnt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt.

## 4 Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

### 4.1 Biaryl-Vorstufen

#### Darstellung von Methyl-2-[4-(2-thienyl)phenyl]acetat (**36**)

Schl32035



Mr = 232.30 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S

Gemäß **AAV1** wurden 515 mg Methyl-2-(4-bromphenyl)acetat (2.25 mmol, 1.0 eq), 346 mg 2-Thienylboronsäure (2.70 mmol, 1.2 eq), 959 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (4.50 mmol, 2.0 eq), 25 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EtOAc 6:1) ergab 454 mg von **36** (86.9%) als braunes Öl.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.31 (Cyclohexan/EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.56 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, S-CH-CH), 7.44 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 7.30-7.25 (*m*, 1H, S-C-CH-CH), 7.15 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 7.07-7.05 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH-C), 3.68 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.57 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-COOMe).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 171.6 (C=O), 133.0 (S-C-C-CH), 131.8 (S-C-C-CH, S-C-C-CH), 131.2 (S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 129.9 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 128.1 (S-CH-CH), 126.2 (S-C-CH), 123.2 (S-CH-CH), 121.3 (S-C-C), 52.3 (O-CH<sub>3</sub>), 40.6 (CH<sub>2</sub>-COOMe).

## Experimenteller Teil

---

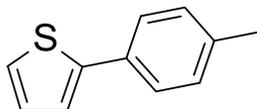
### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2951 (m), 2841 (w), 1968 (w), 1736 (s), 1592 (w), 1537 (w), 1489 (m), 1408 (m), 1341 (m), 1298 (m), 1254 (m), 1219 (m), 1192 (m), 1161 (m), 1072 (m), 1013 (m), 960 (w), 928 (w), 894 (w), 836 (w), 804 (m), 757 (w), 729 (w), 700 (w), 654 (w), 573 (w), 490 (w), 423 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 233 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 250 (70, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>), 255 (50, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S  
ber.: 232.0558                      gef.: 232.0561

**EA:** ber.: C: 67.21      H: 5.21      N: 0.00  
gef.: C: 67.28      H: 5.14      N: 0.20

**Darstellung von 2-(*p*-Tolyl)thiophen (30)****Schl32036** $M_r = 174.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 815 mg 4-Methylphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 574 mg von **30** (66.0%) als brauner Feststoff.

**DC:**  $R_f = 0.26$  (Pentan).

**Fp.:** 60 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.51 (*d*,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H,  $CH_3$ -C-CH-CH-C,  $CH_3$ -C-CH-CH-C), 7.28-7.24 (*m*, 2H, S-C-CH-CH-CH), 7.19 (*d*,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H,  $CH_3$ -C-CH-CH-C,  $CH_3$ -C-CH-CH-C), 7.08-7.06 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH-C), 2.37 (*s*, 3H, C- $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 137.4 (S-C-C-CH), 137.0 ( $CH_3$ -C-CH), 129.6 (S-C-C-CH, S-C-C-CH), 128.0 (S-CH-CH), 126.0 (S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 124.4 (S-C-CH), 122.7 (S-CH-CH), 121.3 (S-C-C), 21.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3105 (w), 2910 (m), 2852 (m), 2723 (w), 2314 (w), 1901 (w), 1787 (w), 1649 (w), 1582 (w), 1499 (m), 1431 (m), 1407 (m), 1374 (m), 1350 (m), 1313 (m), 1258 (m), 1209 (m), 1189 (m), 1107 (m), 1050 (m), 1017 (m), 956 (m), 944 (m), 895 (s), 849 (vs), 744 (m), 683 (vs), 635 (m), 582 (m), 568 (m), 547 (m), 528 (s), 503 (m), 466 (vs), 407 (m).

Experimenteller Teil

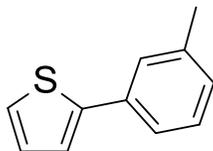
---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 174 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>S  
ber.: 174.0503                      gef.: 174.0511

**EA:** ber.: C: 75.82      H: 5.78      N: 0.00  
gef.: C: 76.11      H: 6.14      N: 0.03

**Darstellung von 2-(*m*-Tolyl)thiophen (31)****Schl32037** $M_r = 174.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 816 mg 3-Methylphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 611 mg von **31** (70.1%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.30$  (Pentan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.61 (s, 1H, C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.60-7.57 (m, 1H, S-CH-CH), 7.46-7.37 (m, 3H, S-C-CH, C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.26-7.21 (m, 1H, C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.20-7.18 (m, 1H, S-CH-CH-CH-C), 2.53 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 144.7 (S-C-C), 138.8 (S-C-C-CH), 134.6 (CH<sub>3</sub>-C-CH), 129.1 (C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 128.6 (C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 128.2 (S-CH-CH), 127.0 (S-C-CH-CH), 124.9 (S-C-CH-CH), 123.4 (C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 123.2 (C(CH<sub>3</sub>)-CH-CH), 21.7 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3106 (w), 2920 (w), 1775 (w), 1604 (w), 1583 (w), 1511 (w), 1482 (w), 1447 (w), 1377 (w), 1346 (w), 1305 (w), 1269 (w), 1219 (w), 1191 (w), 1169 (w), 1092 (w), 1080 (w), 1052 (w), 1009 (w), 972 (w), 936 (w), 895 (w), 873 (w), 856 (w), 828 (w), 812 (w), 778 (s), 747 (w), 690 (s), 618 (w), 597 (w), 547 (w), 525 (w), 473 (w), 434 (w).

Experimenteller Teil

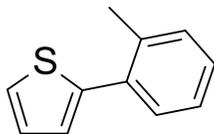
---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 174 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>S  
ber.: 174.0503                      gef.: 174.0479

**EA:** ber.: C: 75.82      H: 5.78      N: 0.00  
gef.: C: 76.00      H: 5.99      N: 0.13

**Darstellung von 2-(*o*-Tolyl)thiophen (32)****Schl32038** $M_r = 174.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 820 mg 2-Methylphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 319 mg von **32** (36.6%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.28$  (Pentan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.43-7.38 (*m*, 1H, S-CH-CH), 7.35 (*m*, 1H, S-C-CH-CH), 7.29-7.11 (*m*, 4H, C-CH-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.10-7.05 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH-C), 2.43 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 140.4 (S-C-C), 136.8 (S-C-C-CH), 136.2 (CH<sub>3</sub>-C), 130.8 (C(CH<sub>3</sub>)-CH), 130.5 (C(CH<sub>3</sub>)-CH-CH), 129.9 (S-CH-CH), 129.4 (S-C-CH-CH), 127.1 (C(CH<sub>3</sub>)-CH-CH-CH), 126.5 (C(CH<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-CH-C), 125.2 (S-C-CH-CH), 21.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 3016 (w), 2953 (w), 2923 (w), 2856 (w), 1795 (w), 1626 (w), 1600 (w), 1534 (w), 1482 (w), 1454 (w), 1428 (w), 1379 (w), 1279 (w), 1246 (w), 1191 (w), 1119 (w), 1079 (w), 1036 (w), 1008 (w), 956 (w), 941 (w), 849 (w), 828 (w), 790 (w), 756 (s), 722 (w), 692 (s), 620 (w), 602 (w), 534 (w), 499 (w), 450 (w), 418 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 174 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

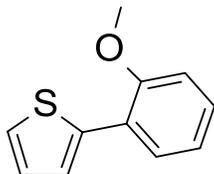
Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_{11}H_{10}S$   
ber.: 174.0503                      gef.: 174.0494

**EA:**                      ber.:    C: 75.82        H: 5.78        N: 0.00  
                              gef.:    C: 75.81        H: 5.87        N: 0.14

Darstellung von 2-(2-Methoxyphenyl)thiophen (**33**)

Schl32039

 $M_r = 190.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 912 mg 2-Methoxyphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 704 mg von **33** (74.1%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.23$  (Pentan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.89-7.86 (*m*, 1H, S-CH-CH), 7.74-7.72 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(OMe)), 7.51-7.49 (*m*, 1H, S-C-CH-CH), 7.44-7.39 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(OMe)), 7.29-7.27 (*m*, 1H, S-C-CH-CH), 7.20-7.16 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(OMe)), 7.12-7.08 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(OMe)), 4.02 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 155.9 (C-OMe), 139.8 (S-C-C), 128.8 (C(OMe)-CH-CH-CH), 128.7 (C(OMe)-C-CH-CH), 127.2 (S-CH-CH), 125.8 (S-C-CH-CH), 125.7 (S-CH-CH), 123.6 (S-C-C-CH), 121.3 (S-C-CH-CH-CH), 111.9 (C(OMe)-CH-CH), 55.7 (O-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3098 (w), 3002 (w), 2933 (w), 1604 (w), 1569 (w), 1530 (w), 1497 (w), 1464 (w), 1440 (w), 1428 (w), 1355 (w), 1311 (w), 1291 (w), 1260 (w), 1243 (w), 1182 (w), 1128 (w), 1112 (w), 1077 (w), 1055 (w), 1030 (m), 958 (w), 907 (w), 850 (w), 822 (m), 809 (m), 791 (m), 697 (s), 661 (w), 629 (w), 574 (w), 535 (w), 489 (w).

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 190 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

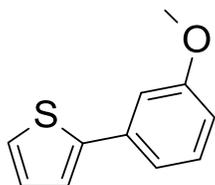
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS

ber.: 190.0452

gef.: 190.0457

**EA:** ber.: C: 69.44 H: 5.30 N: 0.00

gef.: C: 69.28 H: 5.54 N: 0.22

**Darstellung von 2-(3-Methoxyphenyl)thiophen (34)****Schl32040** $M_r = 190.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 815 mg 3-Methoxyphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 501 mg von **34** (52.7%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Pentan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.35-7.27 (*m*, 3H, C-CH-C(OMe)), C(OMe)-CH-CH-CH-C, C(OMe)-CH-CH-CH-C), 7.26-7.21 (*m*, 1H, S-CH-CH), 7.17-7.15 (*m*, 1H, S-C-CH-CH), 7.11-7.08 (*m*, 1H, S-CH-CH), 6.89-6.83 (*m*, 1H, C(OMe)-CH-CH-CH-C), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 160.0 (C-OMe), 144.3 (S-C-C), 135.8 (S-C-C-CH), 130.0 (C(OMe)-CH-CH), 128.1 (S-CH), 125.0 (S-C-CH), 123.4 (S-CH-CH), 118.7 (C(OMe)-CH-C-CH), 113.0 (C(OMe)-CH), 111.7 (C-CH-C(OMe)), 55.4 (O-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3047 (w), 3000 (w), 2956 (w), 2933 (w), 1600 (s), 1578 (s), 1531 (w), 1482 (m), 1463 (w), 1451 (w), 1433 (w), 1355 (w), 1316 (w), 1288 (m), 1273 (w), 1228 (s), 1200 (w), 1167 (w), 1088 (w), 1044 (w), 984 (w), 966 (w), 856 (w), 833 (w), 824 (w), 808 (w), 776 (m), 747 (w), 703 (w), 614 (w), 562 (w), 498 (w), 443(w).

Experimenteller Teil

---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

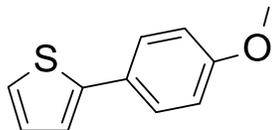
**MS (ESI+):** m/z (%) = 190 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS  
ber.: 190.0452                      gef.: 190.0446

**EA:** ber.: C: 69.44      H: 5.30      N: 0.00  
gef.: C: 69.37      H: 5.34      N: 0.07

Darstellung von 2-(4-Methoxyphenyl)thiophen (**35**)

Schl32041

 $M_r = 190.26 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{10}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 815 mg 4-Methoxyphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 571 mg von **35** (60.1%) als gelbbrauner Feststoff.

**DC:**  $R_f = 0.22$  (Pentan).

**Fp.:** 104 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.54 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H,  $CH_3-O-C-CH-CH-C$ ,  $CH_3-C-CH-CH-C$ ), 7.23-7.19 (*m*, 2H,  $S-C-CH-CH-CH$ ), 7.06-7.04 (*m*, 1H,  $S-CH-CH-CH-C$ ), 6.92 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H,  $CH_3-O-C-CH-CH-C$ ,  $CH_3-O-C-CH-CH-C$ ), 3.83 (*s*, 3H,  $O-CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 160.6 ( $\underline{C}-OMe$ ), 144.4 ( $S-\underline{C}-C$ ), 128.1 ( $S-\underline{CH}$ ), 127.9 ( $S-C-\underline{CH}$ ), 127.3 ( $\underline{CH}-CH-C-C(OMe)$ ,  $\underline{CH}-CH-C-C(OMe)$ ), 123.9 ( $S-C-CH-\underline{CH}$ ), 122.2 ( $S-C-\underline{C}-CH$ ), 114.4 ( $\underline{CH}-C-C(OMe)$ ,  $\underline{CH}-C-C(OMe)$ ), 55.8 ( $O-\underline{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3098 (w), 3073 (w), 3002 (w), 1569 (w), 1530 (w), 1497 (w), 1464 (w), 1440 (w), 1427 (w), 1355 (w), 1310 (w), 1291 (w), 1259 (w), 1243 (w), 1182 (w), 1148 (w), 1127 (w), 1112 (w), 1077 (w), 1055 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1030 (m), 958 (w), 907 (w), 850 (w), 822 (m), 809 (m), 791 (w), 744 (w),  
726 (w), 697 (s), 661 (w), 629 (w), 574 (w), 535 (w), 489 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 190 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>OS

ber.: 190.0452

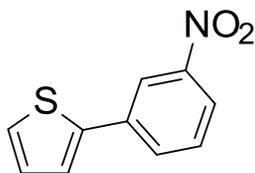
gef.: 190.0450

**EA:** ber.: C: 69.44 H: 5.30 N: 0.00

gef.: C: 69.39 H: 5.60 N: 0.02

Darstellung von 2-(3-Nitrophenyl)thiophen (**37**)

Schl32044



Mr = 205.23 g/mol

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S

Gemäß **AAV1** wurden 1.99 g 2-Bromthiophen (12.23 mmol, 1.0 eq), 2.64 g 3-Nitrophenylboronsäure (15.89 mmol, 1.2 eq), 5.18 g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (24.46 mmol, 2.0 eq), 90 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.2 mol%) und 280 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EtOAc 6:1) ergab 582 mg von **37** (23.8%) als braunen Feststoff.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.42 (Cyclohexan/EtOAc 6:1).

**Fp.:** 74 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.46-8.42 (*m*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.13-8.08 (*m*, 1H, CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.91-7.85 (*m*, 1H, CH-C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.58-7.51 (*m*, 1H C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.45-7.41 (*m*, 1H, S-CH), 7.39- 7.35 (*m*, 1H, S-C-CH), 7.14-7.11 (*m*, 1H, S-CH-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 148.8 (C(NO<sub>2</sub>)), 141.6 (S-C-C), 136.1 (S-C-C), 131.6 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 130.0 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 128.6 (S-CH), 126.3 (S-C-CH), 124.9 (S-C-CH-CH), 120.5 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 120.0 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3112 (w), 3077 (w), 2921 (w), 1615 (w), 1574 (w), 1533 (m), 1516 (s), 1477 (w), 1435 (w), 1421 (w), 1346 (s), 1307 (m), 1289 (m), 1280 (m), 1257 (m), 1214 (m), 1169 (w), 1097 (m), 1078 (m), 1053 (m),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

996 (w), 887 (m), 867 (m), 849 (m), 834 (m), 803 (m), 749 (m), 735 (s),  
720 (m), 696 (vs), 669 (s), 658 (s), 612 (m), 530 (m), 458 (m), 424 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 205 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S

ber.: 205.0197

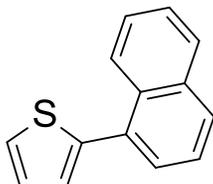
gef.: 205.0197

**EA:** ber.: C: 58.52 H: 3.44 N: 6.82

gef.: C: 58.77 H: 3.68 N: 7.01

Darstellung von 2-(1-Naphthyl)thiophen (**38**)

Schl32046



Mr = 210.29 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>S

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 1032 mg 1-Naphtylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 653 mg von **38** (62.2%) als gelbbraunes Öl.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.34 (Pentan).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.35-8.30 (*m*, 1H, S-C-C-C-CH-CH), 7.98-7.89 (*m*, 2H, S-C-C-C-C-CH-CH, S-C-C-C-C-CH-CH), 7.67-7.63 (*m*, 1H, S-C-C-CH-CH), 7.60-7.52 (*m*, 3H, S-C-C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH-CH-C), 7.50-7.46 (*m*, 1H, S-CH), 7.36-7.31 (*m*, 1H, S-C-CH), 7.27-7.21 (*m*, 1H, S-CH-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 142.0 (S-C-C), 134.0 (C<sub>q</sub> (Naphthyl)), 133.6 (C<sub>q</sub> (Naphthyl)), 132.6 (C<sub>q</sub> (Naphthyl)), 132.0 (C<sub>q</sub> (Naphthyl)), 128.6 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 128.5 (S-CH), 128.4 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 127.6 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 127.5 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 126.6 (S-C-CH), 126.2 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 125.9 (C<sub>t</sub> (Naphthyl)), 125.4 (S-C-CH-CH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3108 (*m*), 3047 (*m*), 2922 (*m*), 1628 (*m*), 1588 (*m*), 1551 (*m*), 1507 (*m*), 1473 (*w*), 1458 (*w*), 1435 (*w*), 1325 (*m*), 1304 (*m*), 1270 (*m*), 1255 (*w*), 1243 (*w*), 1208 (*w*), 1160 (*w*), 1142 (*w*), 1102 (*w*), 1045 (*w*), 1015 (*w*), 932 (*w*), 853 (*w*), 797 (*m*), 775 (*s*), 735 (*w*), 701 (*m*), 676 (*w*), 640 (*w*), 620 (*w*), 597 (*w*), 554 (*w*), 522 (*w*), 476 (*w*), 427 (*w*), 412 (*w*).

Experimenteller Teil

---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

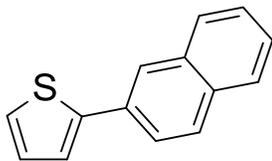
**MS (ESI+):** m/z (%) = 210 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>S  
ber.: 210.0503                      gef.: 210.0505

**EA:** ber.: C: 79.96      H: 4.79      N: 0.00  
gef.: C: 79.71      H: 4.68      N: 0.03

Darstellung von 2-(2-Naphthyl)thiophen (**39**)

Schl32047

 $M_r = 210.29 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{10}S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 1032 mg 2-Naphtylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 598 mg von **39** (56.8%) als gelbbrauner Feststoff.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Pentan).

**Fp.:** 102 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.06 (*s*, 1H, S-C-C-CH-C), 7.90-7.81 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH-CH-C, S-C-C-CH-CH-C), 7.79-7.71 (*m*, 1H, S-C-C-CH-CH-C), 7.56-7.41 (*m*, 3H, S-CH, C-CH-CH-CH-CH-C), 7.35-7.32 (*m*, 1H, S-C-CH), 7.17-7.11 (*m*, 1H, S-CH-CH).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 144.6 (S-C-C), 133.7 ( $C_q$  (Naphthyl)), 132.8 ( $C_q$  (Naphthyl)), 131.9 ( $C_q$  (Naphthyl)), 128.6 ( $C_t$  (Naphthyl)), 128.3 (S-CH), 128.1 ( $C_t$  (Naphthyl)), 127.8 ( $C_t$  (Naphthyl)), 126.7 (S-C-CH), 126.1 ( $C_t$  (Naphthyl)), 125.2 (S-C-CH-CH), 125.2 ( $C_t$  (Naphthyl)), 124.5 ( $C_t$  (Naphthyl)), 124.3 ( $C_t$  (Naphthyl)), 123.6 ( $C_t$  (Naphthyl)).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3090 (*m*), 3046 (*m*), 2977 (*m*), 1623 (*m*), 1594 (*m*), 1552 (*m*), 1514 (*m*), 1473 (*m*), 1448 (*m*), 1425 (*m*), 1366 (*m*), 1340 (*m*), 1305 (*m*), 1277 (*m*), 1237 (*m*), 1080 (*m*), 1054 (*m*), 1016 (*m*), 995 (*m*), 966 (*m*),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

952 (m), 934 (m), 890 (m), 858 (s), 835 (m), 814 (s), 747 (m), 696 (s),  
649 (m), 619 (m), 580 (m), 565 (m), 516 (m), 469 (s), 437 (m).

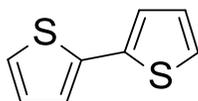
**MS (ESI+):** m/z (%) = 210 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>S  
ber.: 210.0503                      gef.: 210.0497

**EA:** ber.: C: 79.96      H: 4.79      N: 0.00  
gef.: C: 79.77      H: 4.68      N: 0.11

Darstellung von 2,2'-Bithiophen (**40**)

Schl32048

 $M_r = 166.26 \text{ g/mol}$  $C_8H_8S_2$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 777 mg Thiophen-2-boronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 497 mg von **40** (59.9%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.38$  (Pentan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.23-7.19 (*m*, 2H, S-CH, S-CH), 7.18-7.16 (*m*, 2H, S-C-CH, S-C-CH), 7.05-7.00 (*m*, 2H, S-CH-CH, S-CH-CH).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 137.5 (S-C-C, S-C-C), 127.9 (S-CH, S-CH), 124.5 (S-C-CH, S-C-CH), 123.9 (S-C-CH-CH, S-C-CH-CH).

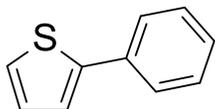
**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3105 (m), 3070 (m), 2021 (m), 1733 (m), 1641 (w), 1500 (m), 1443 (w), 1405 (m), 1324 (w), 1235 (m), 1221 (m), 1206 (m), 1156 (w), 1046 (m), 973 (w), 915 (w), 828 (m), 817 (m), 757 (w), 695 (m), 405 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 167 (100,  $[M+H]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $C_8H_8S_2$   
ber.: 165.9911                      gef.: 165.9918

**EA:** ber.: C: 57.79      H: 3.64      N: 0.00  
gef.: C: 57.66      H: 3.71      N: 0.07



**Darstellung von 2-Phenylthiophen (68)****Schl32068** $M_r = 160.24 \text{ g/mol}$  $C_{10}H_8S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 1630 mg 2-Bromthiophen (10.00 mmol, 1.0 eq), 1464 mg Phenylboronsäure (12.00 mmol, 1.2 eq), 4246 mg  $K_3PO_4$  (20.00 mmol, 2.0 eq), 75 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 250 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan) ergab 1497 mg von **68** (87.4%) als brauner Feststoff.

**DC:**  $R_f = 0.27$  (Pentan).**Fp.:** 33 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.63 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.38 (*t*,  $^3J = 7.9$  Hz, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.34-7.26 (*m*, 3H, S-CH-CH-CH-C), 7.11-7.07 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 144.6 (S-C-C), 134.6 (S-C-C), 129.1 (C-CH-CH, C-CH-CH), 128.2 (S-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH), 126.1 (C-CH-CH, C-CH-CH), 125.0 (S-C-CH), 123.3 (S-C-CH-CH).

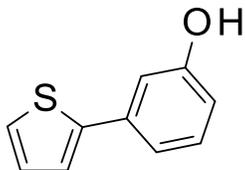
**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3054 (w), 3031 (w), 1593 (w), 1526 (w), 1486 (m), 1446 (m), 1426 (m), 1382 (w), 1352 (w), 1333 (w), 1304 (w), 1276 (w), 1256 (w), 1211 (w), 1186 (w), 1150 (w), 1100 (w), 1074 (m), 1051 (m), 1029 (m), 998 (m), 955 (m), 906 (m), 851 (s), 824 (m), 799 (m), 752 (s), 736 (m), 685 (s), 611 (m), 583 (m), 528 (m), 450 (m).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 161 (100,  $[M+H]^+$ )

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>S  
ber.: 160.0347                      gef.: 160.0343

**EA:**                      ber.:    C: 74.96        H: 5.03        N: 0.00  
                              gef.:    C: 74.77        H: 5.08        N: 0.08

**Darstellung von 3-(2-Thienyl)phenol (41)****Schl32069**

Mr = 176.24 g/mol

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 827 mg 3-Hydroxyphenylboronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2123 mg K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 702 mg von **41** (80.3%) als brauner Feststoff.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 75 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.31-7.18 (*m*, 4H, CH<sub>(Aryl)</sub>), 7.11-7.05 (*m*, 2H, S-C-CH, S-CH), 6.97-6.92 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH-C), 5.35 (*s*, 1H, OH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 155.9 (C-OH), 144.0 (S-C-C), 135.0 (S-C-C), 130.3 (C-CH-CH-CH-C-OH), 128.1 (S-CH), 125.1 (S-C-CH), 123.5 (S-C-CH-CH), 118.9 (C-CH-CH-CH-C-OH), 114.6 (C-CH-CH-CH-C-OH), 112.9 (C-CH-C-OH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3190 (*m*), 3102 (*m*), 1603 (*m*), 1584 (*s*), 1531 (*w*), 1496 (*w*), 1444 (*vs*), 1357 (*m*), 1326 (*w*), 1273 (*m*), 1213 (*vs*), 1182 (*s*), 1161 (*s*), 1079 (*m*), 1049 (*m*), 1011 (*m*), 997 (*m*), 967 (*m*), 903 (*m*), 884 (*s*), 862 (*s*), 844 (*s*), 773 (*s*), 754 (*s*), 700 (*vs*), 685 (*vs*), 614 (*s*), 563 (*m*), 533 (*m*), 498 (*m*), 474 (*m*), 437 (*m*).

Experimenteller Teil

---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 177 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

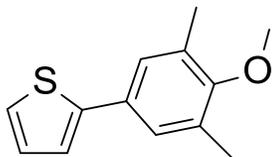
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>OS

ber.: 176.0296

gef.: 176.0303

**EA:** ber.: C: 68.15 H: 4.58 N: 0.00

gef.: C: 68.13 H: 4.31 N: 0.13

**Darstellung von 2-(4-Methoxy-3,5-dimethylphenyl)thiophen (42)****Schl32072** $M_r = 218.31 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{14}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 1080 mg 2-(4-Methoxy-3,5-dimethylphenyl)boronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2129 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 19:1) ergab 458 mg von **42** (41.9%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.36$  (Cyclohexan/ EtOAc 19:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.30-7.22 (*m*, 2H, S-C-CH-CH, S-CH-CH), 7.20-7.17 (*m*, 2H, C-CH-C(CH<sub>3</sub>), C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.06-7.02 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH-C), 3.73 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.31 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 156.7 (C-OMe), 144.4 (S-C-C), 131.4 (S-C-C), 130.0 (C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 128.0 (S-CH), 126.6 (CH-C(CH<sub>3</sub>), CH-C(CH<sub>3</sub>)), 124.4 (S-C-CH), 122.6 (S-C-CH-CH), 60.6 (O-CH<sub>3</sub>), 16.3 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3630 (w), 2923 (m), 2823 (w), 1589 (w), 1532 (w), 1482 (s), 1437 (w), 1415 (w), 1375 (w), 1354 (w), 1302 (w), 1238 (s), 1218 (w), 1182 (w), 1158 (m), 1084 (w), 1064 (w), 1039 (w), 1013 (m), 953 (w), 872 (m), 757 (w), 697 (w), 626 (w), 568 (w), 521 (w), 490 (w), 430 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 219 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

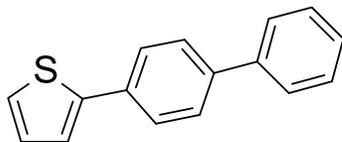
Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**HRMS (EI+)** : m/z für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>OS  
ber.: 218.0765                      gef.: 218.0771

**EA:**                      ber.:    C: 71.52        H: 6.46        N: 0.00  
                              gef.:    C: 71.77        H: 6.68        N: 0.06

Darstellung von 2-(Biphenyl-4-yl)thiophen (**43**)

Schl32073

 $M_r = 236.33 \text{ g/mol}$  $C_{16}H_{12}S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 815 mg 2-Bromthiophen (5.00 mmol, 1.0 eq), 1194 mg 2-(Biphenyl-4-yl)boronsäure (6.00 mmol, 1.2 eq), 2129 mg  $K_3PO_4$  (10.00 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 81 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ DCM 14:1) ergab 458 mg von **43** (92.6%) als brauner Feststoff.

**DC:**  $R_f = 0.28$  (Cyclohexan/ DCM 14:1).

**Fp.:** 172 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.74-7.69 (*m*, 2H, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 7.69-7.60 (*m*, 4H, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH), 7.50-7.44 (*m*, 2H, S-C-C-CH-CH-C-C-CH-CH-CH, S-CH), 7.41-7.30 (*m*, 2H, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 7.30 (*d*,  $^3J = 5.3 \text{ Hz}$ , 1H, S-C-CH), 7.14-7.08 (*m*, 1H, S-CH-CH).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 143.5 (S-C-C), 133.4 (S-C-C), 132.2 ( $C_q$  (Phenyl)), 132.1 ( $C_q$  (Phenyl)), 129.2 ( $C_t$  (Phenyl)), 128.2 (S-CH), 128.0 ( $C_t$  (Phenyl)), 127.9 ( $C_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $C_t$  (Phenyl)), 127.2 ( $C_t$  (Phenyl)), 124.9 (S-C-CH), 123.2 (S-C-CH-CH).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3053 (w), 3031 (w), 1593 (w), 1580 (w), 1557 (w), 1535 (w), 1482 (w), 1449 (w), 1427 (w), 1407 (w), 1356 (w), 1318 (w), 1281 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1257 (w), 1220 (w), 1182 (w), 1159 (w), 1133 (w), 1075 (w), 1056 (w),  
1038 (w), 1021 (w), 1002 (w), 958 (w), 911 (w), 850 (w), 840 (w),  
819 (m), 760 (s), 684 (s), 612 (w), 583 (w), 551 (w), 513 (w), 454 (w).

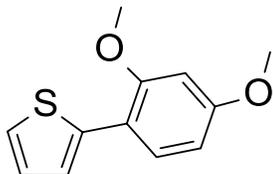
**MS (ESI+):** m/z (%) = 237 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>S  
ber.: 236.0660                      gef.: 236.0643

**EA:** ber.: C: 81.31      H: 5.12      N: 0.00  
gef.: C: 81.13      H: 5.30      N: 0.13

**Darstellung von 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)thiophen (44)**

Schl32074

 $M_r = 220.29 \text{ g/mol}$  $C_{12}H_{12}O_2S$ 

Gemäß **AAV1** wurden 745 mg 2-Bromthiophen (4.58 mmol, 1.0 eq), 1000 mg 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)boronsäure (5.50 mmol, 1.2 eq), 1951 mg  $K_3PO_4$  (9.16 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 85 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 1049 mg von **44** (92.6%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 9:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.54 (*d*,  $^3J = 9.2$  Hz, 1H, S-C-C-CH-CH), 7.39 (*d*,  $^3J = 3.9$  Hz, 1H, S-CH-CH), 7.26 (*d*,  $^3J = 5.2$  Hz, 1H, S-C-C-CH-CH), 7.18-7.11 (*m*, 1H, S-CH-CH), 6.59-6.50 (*m*, 2H, S-C-C-CH-CH-C(OMe), S-C-C-C(OMe)-CH-C(OMe)), 3.90 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.84 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 160.3 (C-C(OMe)-CH-C(OMe)), 156.8 (C-C(OMe)-CH-C(OMe)), 139.7 (S-C-C), 129.5 (S-CH), 126.9 (S-C-CH), 124.4 (C-CH-CH-C(OMe)), 124.3 (S-C-CH-CH), 116.6 (S-C-C), 105.1 (C-CH-CH-C(OMe)), 99.1 (C-C(OMe)-CH-C(OMe)), 55.7 (C-OMe), 55.5 (C-OMe).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3647 (w), 3069 (w), 2999 (w), 2937 (w), 1607 (s), 1577 (m), 1527 (m), 1494 (s), 1461 (s), 1432 (m), 1416 (m), 1353 (m), 1301 (s), 1287 (s), 1269 (s), 1242 (m), 1207 (s), 1158 (s), 1130 (w), 1080 (m),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1030 (s), 959 (w), 926 (w), 911 (w), 846 (m), 824 (m), 798 (m), 764 (w),  
697 (s), 666 (w), 634 (w), 577 (w), 534 (w), 459 (w), 406 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 221 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S

ber.: 220.0558

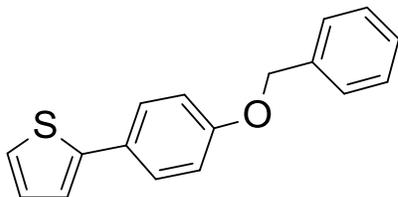
gef.: 220.0543

**EA:** ber.: C: 65.43 H: 5.49 N: 0.00

gef.: C: 65.56 H: 5.68 N: 0.09

Darstellung von 2-(4-Benzyloxyphenyl)thiophen (**45**)

Schl32075

 $M_r = 266.36 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{14}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 595 mg 2-Bromthiophen (3.65 mmol, 1.0 eq), 1000 mg 4-Benzyloxyphenylboronsäure (4.39 mmol, 1.2 eq), 1262 mg  $K_3PO_4$  (7.30 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 85 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 10:1) ergab 960 mg von **45** (93.6%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.23$  (Cyclohexan/ EtOAc 10:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.60-7.50 (*m*, 2H, S-C-CH-CH, S-CH), 7.48-7.32 (*m*, 4H,  $CH_{Phenyl}$ ), 7.25-7.18 (*m*, 3H,  $CH_{Phenyl}$ ), 7.08-7.03 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH), 7.01-6.95 (*m*, 2H,  $CH_{Phenyl}$ ), 5.09 (*s*, 2H, O- $CH_2$ -C).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 158.4 ( $\underline{C}$ -O- $CH_2$ -C), 144.7 (S- $\underline{C}$ -C), 136.9 (S-C- $\underline{C}$ -CH), 136.0 (C-O- $CH_2$ - $\underline{C}$ ), 128.7 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.4 (S- $\underline{C}$ H), 128.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.3 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 124.0 (S-C- $\underline{C}$ H), 122.2 (S-C-CH- $\underline{C}$ H), 115.3 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 70.2 (C-O- $\underline{C}$ H $_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3065 (w), 3032 (w), 1575 (s), 1531 (w), 1480 (m), 1454 (w), 1441 (m), 1379 (w), 1354 (w), 1312 (w), 1288 (m), 1269 (m), 1221 (s), 1186 (s), 1166 (s), 1080 (w), 1026 (s), 983 (w), 915 (w), 868 (w), 846 (m), 825 (m), 772 (s), 734 (s), 689 (vs), 626 (w), 612 (w), 517 (w), 456 (w).

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS

ber.: 266.0765

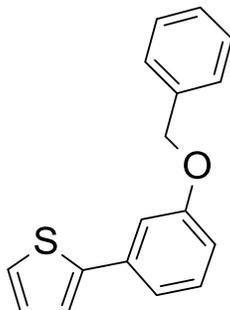
gef.: 266.0743

**EA:** ber.: C: 76.66 H: 5.30 N: 0.00

gef.: C: 76.77 H: 5.68 N: 0.01

**Darstellung von 2-(3-Benzyloxyphenyl)thiophen (46)**

Schl32076

 $M_r = 266.36 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{14}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 595 mg 2-Bromthiophen (3.65 mmol, 1.0 eq), 1000 mg 3-Benzyloxyphenylboronsäure (4.39 mmol, 1.2 eq), 1262 mg  $K_3PO_4$  (7.30 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 85 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 20:1) ergab 693 mg von **46** (71.2%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 20:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.52-7.45 (*m*, 2H, S-C-CH-CH, S-CH), 7.44-7.30 (*m*, 4H,  $CH_{Phenyl}$ ), 7.28-7.18 (*m*, 4H,  $CH_{Phenyl}$ ), 7.10-7.01 (*m*, 1H, S-CH-CH-CH), 6.95-6.88 (*m*, 1H,  $CH_{Phenyl}$ ), 5.12 (*s*, 2H, O-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 159.3 ( $\underline{C}$ -O-CH<sub>2</sub>-C), 144.3 (S- $\underline{C}$ -C), 137.0 (S-C- $\underline{C}$ -CH), 135.9 (C-O-CH<sub>2</sub>- $\underline{C}$ ), 130.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.2 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.8 (S- $\underline{C}$ H), 125.0 (S-C- $\underline{C}$ H), 123.4 (S-C-CH- $\underline{C}$ H), 118.9 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 113.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 112.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 70.2 (C-O- $\underline{C}$ H<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3690 (w), 3064 (w), 3031 (w), 1567 (s), 1576 (s), 1530 (w), 1480 (m), 1454 (w), 1441 (m), 1379 (w), 1312 (w), 1288 (m), 1270 (m),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1222 (s), 1186 (m), 1167 (m), 1080 (w), 1027 (m), 914 (w), 869 (w),  
826 (w), 773 (m), 736 (m), 694 (s), 563 (w), 518 (w), 443 (w), 402 (w).

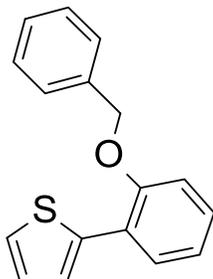
**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS  
ber.: 266.0765                      gef.: 266.0761

**EA:**                      ber.:    C: 76.66        H: 5.30        N: 0.00  
                             gef.:    C: 76.37        H: 5.28        N: 0.08

Darstellung von 2-(2-Benzyloxyphenyl)thiophen (**47**)

Schl32077

 $M_r = 266.36 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{14}OS$ 

Gemäß **AAV1** wurden 595 mg 2-Bromthiophen (3.65 mmol, 1.0 eq), 1000 mg 2-Benzyloxyphenylboronsäure (4.39 mmol, 1.2 eq), 1262 mg  $K_3PO_4$  (7.30 mmol, 2.0 eq), 25 mg  $Pd(OAc)_2$  (0.2 mol%) und 85 mg TBAB (0.5 mol%) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 20:1) ergab 573 mg von **47** (58.6%) als gelbbraunes Öl.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 20:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.72-7.64 (*m*, 1H,  $CH_{Aryl}$ ), 7.58-7.46 (*m*, 2H,  $CH_{Aryl}$ ), 7.41-7.26 (*m*, 5H,  $CH_{Aryl}$ ), 7.28-7.15 (*m*, 1H,  $CH_{Aryl}$ ), 7.08-6.93 (*m*, 3H,  $CH_{Aryl}$ ), 5.21 (*s*, 2H, O- $CH_2$ -C).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 154.7 ( $\underline{C}$ -O- $\underline{CH_2}$ -C), 139.9 (S- $\underline{C}$ -C), 136.8 (S-C- $\underline{C}$ -CH), 135.3 (C-O- $\underline{CH_2}$ - $\underline{C}$ ), 131.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 129.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.4 (S- $\underline{CH}$ ), 128.0 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 125.6 (S-C- $\underline{CH}$ ), 121.4 (S-C-CH- $\underline{CH}$ ), 113.2 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 70.8 (C-O- $\underline{CH_2}$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3855 (w), 3677 (w), 3064 (w), 3030 (w), 2936 (w), 1597 (w), 1577 (w), 1523 (w), 1483 (s), 1448 (s), 1434 (w), 1380 (w), 1353 (w), 1252 (m), 1224 (m), 1163 (w), 1115 (m), 1078 (w), 1054 (w), 1009 (m), 958 (w), 931 (w), 851 (w), 827 (w), 747 (s), 696 (s), 533 (w), 464 (w).

Experimenteller Teil

---

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>OS

ber.: 266.0765

gef.: 266.0756

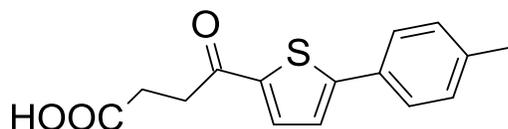
**EA:** ber.: C: 76.66 H: 5.30 N: 0.00

gef.: C: 76.44 H: 5.24 N: 0.26

## 4.2 Biarylalkyloxocarbonsäuren

Darstellung von 4-Oxo-4-[5-(*p*-tolyl)-2-thienyl]butansäure (**48**)

Schl32050

 $M_r = 274.33 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{14}O_3S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 530 mg 2-(*p*-Tolyl)thiophen (**Schl32036**, **30**, 3.04 mmol, 1.0 eq), 304 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.04 mmol, 1.0 eq) und 892 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (6.69 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 301 mg von **48** (36.1%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 191 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.16 (*sbr*, 1H, COOH), 7.94 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.63 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>3</sub>-C-CH-CH-C), 7.56 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.24 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>3</sub>-C-CH-CH-C), 3.16 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.54 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.30 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.9 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (COOH), 151.9 (S-C(-C=O)-CH), 142.0 (S-C-CH), 139.5 (S-C-C-CH), 135.0 (S-C(-C=O)-CH), 130.5 (CH<sub>3</sub>-C-CH), 130.4 (S-C-C-CH, S-C-C-CH), 126.5 (S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 124.9 (S-C-CH), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 21.4 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2916 (w), 1699 (m), 1646 (s), 1593 (w), 1539 (w), 1498 (w), 1437 (m), 1409 (w), 1360 (w), 1281 (w), 1198 (m), 1124 (w), 1064 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1018 (w), 927 (w), 902 (w), 843 (w), 822 (w), 793 (s), 749 (w), 717 (w),  
689 (w), 648 (w), 584 (w), 533 (w), 519 (w), 477 (w), 459 (w), 402 (w).

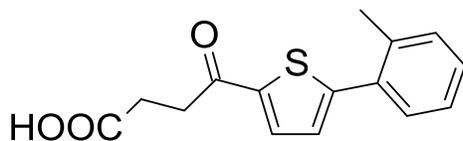
**MS (ESI+):** m/z (%) = 275 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 274.0664                      gef.: 274.0661

**EA:** ber.: C: 65.67      H: 5.14      N: 0.00  
gef.: C: 65.44      H: 5.22      N: 0.23

Darstellung von 4-Oxo-4-[5-(*o*-tolyl)-2-thienyl]butansäure (**49**)

Schl32051

 $M_r = 274.33 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{14}O_3S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 296 mg 2-(*o*-Tolyl)thiophen (**Schl32038**, **32**, 1.70 mmol, 1.0 eq), 170 mg Bernsteinsäureanhydrid (1.70 mmol, 1.0 eq) und 499 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (3.74 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 220 mg von **49** (47.2%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 109 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.13 (*sbr*, 1H, COOH), 7.96 (*d*,  $^3J = 3.4 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.40 (*d*,  $^3J = 3.3 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.35-7.20 (*m*, 4H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 3.18 (*t*,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.56 (*t*,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.37 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.1 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (C=O), 150.9 (S-C(-C=O)-CH), 143.2 (S-C-CH), 136.0 (S-C-C-CH), 134.0 (S-C(-C=O)-CH), 133.1 (CH<sub>3</sub>-C-CH), 131.6 (C(-CH<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-CH-C), 130.5 (C(-CH<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-CH-C), 129.5 (S-C-CH), 128.9 (C(-CH<sub>3</sub>)-C-CH), 128.7 (C(-CH<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-CH-C), 33.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.3 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 21.3 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3104 (w), 2921 (w), 2728 (w), 2671 (w), 2006 (w), 1698 (m), 1641 (s), 1525 (w), 1462 (w), 1427 (m), 1410 (m), 1386 (w), 1362 (w), 1319 (m), 1241 (w), 1191 (s), 1112 (w), 1095 (m), 1069 (w), 1040 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

958 (w), 926 (w), 908 (w), 813 (w), 789 (m), 755 (s), 716 (w), 685 (w),  
652 (m), 629 (m), 581 (w), 535 (w), 500 (w), 471 (w), 436 (w).

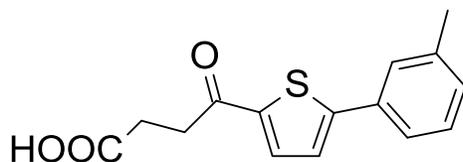
**MS (ESI+):** m/z (%) = 275 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 274.0664                      gef.: 274.0652

**EA:**                      ber.:    C: 65.67        H: 5.14        N: 0.00  
                             gef.:    C: 65.58        H: 5.07        N: 0.32

Darstellung von 4-Oxo-4-[5-(*m*-tolyl)-2-thienyl]butansäure (**50**)

Schl32052

 $M_r = 274.33 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{14}O_3S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 526 mg 2-(*m*-Tolyl)thiophen (**Schl32037**, **31**, 3.02 mmol, 1.0 eq), 302 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.02 mmol, 1.0 eq) und 886 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (6.64 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 394 mg von **50** (47.6%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 184 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.14 (*sbr*, 1H, COOH), 7.94 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.58 (*d*,  $^3J = 3.3 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.55 (*s*, 1H, C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.52 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, CH-C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.31 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 7.18 (*d*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 3.16 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.55 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.32 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.4 (COOH), 151.6 (S-C(-C=O)-CH), 142.3 (S-C-CH), 137.0 (S-C-C-CH), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 133.1 (CH<sub>3</sub>-C-CH), 130.4 (S-C-CH), 129.7 (C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 127.0 (C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 125.4 (C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 123.7 (C-CH-CH-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 21.4 (CH<sub>3</sub>).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3040 (w), 2930 (w), 2726 (w), 2670 (w), 1965 (w), 1697 (m), 1641 (s), 1604 (w), 1584 (w), 1532 (w), 1433 (w), 1411 (m), 1320 (m), 1252 (w), 1223 (w), 1193 (s), 1087 (w), 1062 (w), 984 (w), 931 (w), 908 (w), 883 (w), 821 (w), 780 (vs), 689 (w), 660 (w), 628 (w), 582 (w), 537 (w), 525 (w), 485 (w), 427 (w), 416 (w).

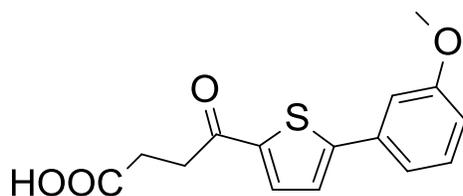
**MS (ESI+):** m/z (%) = 275 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 274.0664                      gef.: 274.0658

**EA:**                      ber.:    C: 65.67        H: 5.14        N: 0.00  
                             gef.:    C: 65.66        H: 5.00        N: 0.16

Darstellung von 4-[5-(3-Methoxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**51**)

Schl32053

M<sub>r</sub> = 290.33 g/molC<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S

Gemäß **AAV2** wurden 477 mg 2-(3-Methoxy)thiophen (**Schl32040**, **34**, 2.51 mmol, 1.0 eq), 252 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.51 mmol, 1.0 eq) und 736 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (5.52 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 494 mg von **51** (67.8%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 157 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 12.13 (*sbr*, 1H, COOH), 7.95 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.63 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.40-7.22 (*m*, 3H, C-CH-C(OMe), C-CH-CH-CH-C(OMe), C-CH-CH-CH-C(OMe)), 6.95 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C(OMe)), 3.79 (*s*, 3H, C-O-CH<sub>3</sub>), 3.19 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.55 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (C=O), 160.3 (C-OMe), 151.4 (S-C(-C=O)-CH), 142.6 (S-C-CH), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 134.5 (S-C-C-CH), 131.0 (C-CH-CH-CH-C(OMe)), 125.9 (S-C-CH), 119.0 (C-CH-CH-CH-C(OMe)), 115.4 (C-CH-CH-CH-C(OMe)), 111.7 (C-CH-C(OMe)), 55.8 (O-CH<sub>3</sub>), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2931 (w), 2835 (w), 1697 (m), 1644 (s), 1594 (w), 1575 (w), 1531 (w), 1492 (w), 1452 (w), 1430 (w), 1361 (w), 1319 (w), 1296 (w), 1270 (w), 1223 (w), 1192 (m), 1178 (m), 1168 (m), 1087 (w), 1063 (w), 1045 (w), 1000 (w), 991 (w), 930 (w), 862 (w), 811 (w), 773 (s), 683 (w), 657 (w), 627 (w), 578 (w), 567 (w), 534 (w), 483 (w), 467 (w), 433 (w).

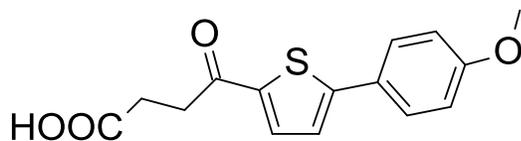
**MS (ESI+):** m/z (%) = 291 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 290.0613                      gef.: 290.0625

**EA:** ber.: C: 62.05      H: 4.86      N: 0.00  
gef.: C: 62.33      H: 4.95      N: 0.11

Darstellung von 4-[5-(4-Methoxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**52**)

Schl32054



Mr = 290.33 g/mol

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S

Gemäß **AAV2** wurden 560 mg 2-(4-Methoxy)thiophen (**Schl32041**, **35**, 2.95 mmol, 1.0 eq), 295 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.95 mmol, 1.0 eq) und 866 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (6.49 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 485 mg von **52** (56.7%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 165 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 12.12 (*sbr*, 1H, COOH), 7.91 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.67 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-OMe, C-CH-CH-C-OMe), 7.48 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.7 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 6.99 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-OMe, C-CH-CH-C-OMe), 3.77 (*s*, 3H, C-O-CH<sub>3</sub>), 3.15 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.54 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 191.8 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (C=O), 160.6 (C-OMe), 151.9 (S-C(-C=O)-CH), 142.4 (S-C-CH), 135.1 (S-C(-C=O)-CH), 128.0 (C-CH-CH-C-OMe, C-CH-CH-C-OMe), 125.9 (S-C-C-CH), 124.3 (S-C-CH), 115.2 (C-CH-CH-C-OMe, C-CH-CH-C-OMe), 55.9 (O-CH<sub>3</sub>), 33.5 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2916 (w), 2657 (w), 2047 (w), 1702 (s), 1646 (m), 1600 (w), 1531 (w), 1508 (w), 1438 (w), 1401 (w), 1361 (w), 1341 (w), 1311 (w), 1285 (w), 1242 (m), 1220 (w), 1171 (w), 1113 (w), 1082 (w), 1059 (w), 1026 (m), 972 (w), 959 (w), 939 (w), 901 (w), 831 (s), 797 (s), 730 (w), 676 (w), 630 (w), 598 (w), 563 (w), 525 (w), 491 (w), 476 (w), 415 (w).

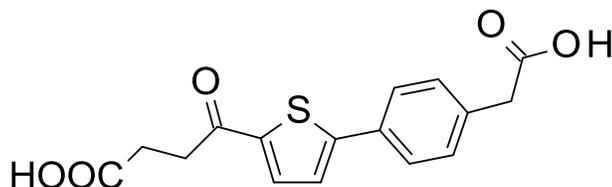
**MS (ESI+):** m/z (%) = 291 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 290.0613                      gef.: 290.0616

**EA:** ber.: C: 62.05      H: 4.86      N: 0.00  
gef.: C: 62.39      H: 4.55      N: 0.01

Darstellung von 4-[5-[4-(Carboxymethyl)phenyl]-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**63**)

Schl32057

 $M_r = 318.34 \text{ g/mol}$  $C_{16}H_{14}O_5S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 414 mg Methyl-2-[4-(2-thienyl)phenyl]acetat (**Schl32035**, **36**, 1.78 mmol, 1.0 eq), 178 mg Bernsteinsäureanhydrid (1.78 mmol, 1.0 eq) und 523 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (3.92 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 150 mg von **63** (26.5%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 245 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.23 (*sbr*, 2H, COOH, COOH), 7.94 (*d*,  $^3J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.67 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>), 7.58 (*d*,  $^3J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.31 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>), 3.59 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-COOH), 3.16 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.55 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 173.0 (C-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 151.3 (S-C(-C=O)-CH), 142.3 (S-C-CH), 136.8 (C-CH<sub>2</sub>-COOH), 135.0 (S-C(-C=O)-CH), 131.6 (S-C-C), 130.9 (C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 126.4 (C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 125.4 (S-C-CH), 40.0 (C-CH<sub>2</sub>-COOH), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3028 (w), 2879 (w), 2579 (w), 1775 (s), 1717 (s), 1698 (w), 1661 (w), 1491 (w), 1430 (w), 1402 (w), 1349 (m), 1281 (w), 1236 (w), 1180 (w), 1078 (w), 1021 (m), 903 (m), 802 (m), 735 (w), 693 (w), 671 (w).

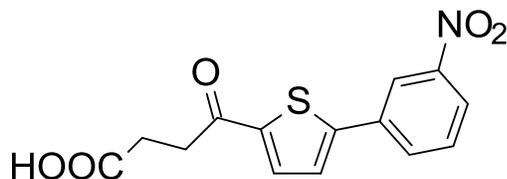
**MS (ESI+):** m/z (%) = 319 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>OS  
ber.: 318.0562                      gef.: 318.0568

**EA:** ber.: C: 60.37      H: 4.43      N: 0.00  
gef.: C: 60.33      H: 4.45      N: 0.11

Darstellung von 4-[5-(3-Nitrophenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**64**)

Schl32059



Mr = 305.30 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>S

Gemäß **AAV2** wurden 737 mg 2-(3-Nitrophenyl)thiophen (**Schl32044**, **37**, 3.59 mmol, 1.0 eq), 360 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.59 mmol, 1.0 eq) und 1054 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (7.90 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 675 mg von **64** (61.6%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 186 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 12.15 (*sbr*, 1H, COOH), 8.48 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.26-8.15 (*m*, 2H, C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.02 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.83 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.2 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.73 (*t*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 3.20 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.56 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.2 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.1 (C=O), 149.0 (S-C(-C=O)-CH), 148.4 (C-NO<sub>2</sub>), 143.9 (S-C-CH), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 134.8 (S-C-CH), 132.8 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 131.5 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 127.6 (S-C-CH), 124.0 (C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 120.7 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 57.8 C-(NO<sub>2</sub>), 33.8 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3091 (w), 3033 (w), 2970 (w), 1696 (m), 1650 (s), 1577 (w), 1537 (m), 1522 (m), 1483 (w), 1447 (w), 1437 (w), 1428 (w), 1400 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1349 (s), 1309 (w), 1278 (w), 1231 (s), 1173 (w), 1100 (w), 1078 (w),  
998 (w), 945 (w), 909 (m), 865 (w), 585 (w), 801 (s), 753 (w), 734 (s),  
668 (m), 639 (w), 572 (w), 517 (w), 481 (w), 450 (w), 417(w).

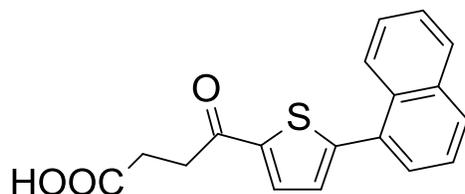
**MS (ESI+):** m/z (%) = 306 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>S  
ber.: 305.0358                      gef.: 305.0365

**EA:** ber.: C: 55.08      H: 3.63      N: 4.59  
gef.: C: 55.01      H: 3.87      N: 4.32

Darstellung von 4-[5-(1-Naphthyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**59**)

Schl32061

 $M_r = 310.37 \text{ g/mol}$  $C_{18}H_{14}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 629 mg 2-(1-Naphthyl)thiophen (**Schl32046**, **38**, 2.99 mmol, 1.0 eq), 300 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.99 mmol, 1.0 eq) und 877 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (6.58 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 351 mg von **59** (37.8%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 170 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.16 (*sbr*, 1H, COOH), 8.15-8.07 (*m*, 1H, CH<sub>Naphtyl</sub>), 8.06 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 8.05-7.95 (*m*, 2H, CH<sub>Naphtyl</sub>), 7.67-7.52 (*m*, 4H, CH<sub>Naphtyl</sub>), 7.43 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.24 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.59 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.2 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.3 (COOH), 149.4 (S-C(-C=O)-CH), 143.8 (S-C-CH), 134.2 (S-C(-C=O)-CH), 134.0 (C<sub>q</sub> (Naphtyl)), 131.2 (C<sub>q</sub> (Naphtyl)), 130.9 (C<sub>q</sub> (Naphtyl)), 130.1 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 129.8 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 129.2 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 128.8 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 127.9 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 127.0 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 126.1 (C<sub>t</sub> (Naphtyl)), 125.2 (S-C-CH), 33.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052 (w), 2914 (w), 1708 (s), 1658 (s), 1622 (w), 1583 (w), 1542 (w), 1465 (w), 1445 (m), 1390 (m), 1366 (m), 1265 (w), 1238 (s),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1210 (s), 1158 (m), 1102 (w), 1073 (w), 1017 (w), 942 (w), 904 (w),  
829 (w), 820 (w), 797 (S), 775 (s), 734 (s), 702 (w), 668 (w), 641 (w),  
604 (w), 574 (w), 560 (w), 504 (w), 475 (w), 442 (w), 425 (w), 411 (w).

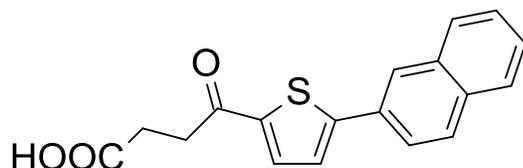
**MS (ESI+):** m/z (%) = 311 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 310.0664                      gef.: 310.0667

**EA:** ber.: C: 69.66      H: 4.55      N: 0.00  
gef.: C: 69.33      H: 4.45      N: 0.11

Darstellung von 4-[5-(2-Naphthyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**60**)

Schl32062

 $M_r = 310.37 \text{ g/mol}$  $C_{18}H_{14}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 540 mg 2-(2-Naphthyl)thiophen (**Schl32047**, **39**, 2.57 mmol, 1.0 eq), 257 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.57 mmol, 1.0 eq) und 754 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (5.65 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 251 mg von **60** (31.5%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 222 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.17 (*sbr*, 1H, COOH), 8.35-8.28 (*m*, 1H,  $CH_{\text{Naphthyl}}$ ), 8.01 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 8.00-7.92 (*m*, 2H,  $CH_{\text{Naphthyl}}$ ), 7.80-7.62 (*m*, 4H,  $CH_{\text{Naphthyl}}$ ), 7.44 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.19 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.57 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.0 (C=O), 151.6 (S-C(-C=O)-CH), 142.7 (S-C-CH), 135.1 (S-C(-C=O)-CH), 133.6 (C<sub>q</sub>(Naphthyl)), 133.5 (C<sub>q</sub>(Naphthyl)), 130.6 (C<sub>q</sub>(Naphthyl)), 139.4 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 128.8 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 128.2 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 127.5 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 127.4 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 126.0 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 125.4 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 124.4 (S-C-CH), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3024 (w), 2913 (w), 1708 (s), 1651 (s), 1596 (w), 1531 (w), 1474 (w), 1441 (w), 1399 (w), 1361 (w), 1275 (w), 1243 (m), 1216 (w), 1173 (w), 1132 (w), 1078 (w), 1054 (w), 1017 (w), 977 (w), 937 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

893 (w), 865 (w), 830 (w), 802 (s), 768 (w), 750 (m), 677 (w), 667 (w),  
626 (w), 569 (w), 516 (w), 476 (m), 460 (w), 426 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 311 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S

ber.: 310.0664

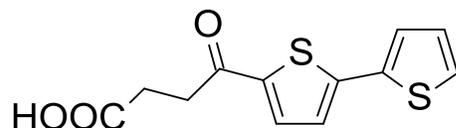
gef.: 310.0667

**EA:** ber.: C: 69.66 H: 4.55 N: 0.00

gef.: C: 69.51 H: 4.57 N: 0.32

Darstellung von 4-Oxo-4-[2,2'-bithiophen-5-yl]butansäure (**61**)

Schl32063

 $M_r = 266.34 \text{ g/mol}$  $C_{12}H_{10}O_3S_2$ 

Gemäß **AAV2** wurden 382 mg 2,2'-Bithiophen (**Schl32048**, **40**, 2.30 mmol, 1.0 eq), 230 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.30 mmol, 1.0 eq) und 674 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (5.05 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 258 mg von **61** (42.1%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 170 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.14 (*sbr*, 1H, COOH), 7.92 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.61 (*d*,  $^3J = 3.8 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.45 (*d*,  $^3J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, S-CH-CH-CH), 7.39 (*d*,  $^3J = 3.8 \text{ Hz}$ , 1H, S-CH-CH-CH), 7.11 (*t*,  $^3J = 3.5 \text{ Hz}$ , 1H, S-CH-CH-CH-C), 3.15 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.54 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 173.4 (COOH), 151.6 (S-C(-C=O)-CH), 142.7 (C<sub>q</sub>(Thiophen)), 137.1 (C<sub>q</sub>(Thiophen)), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 129.3 (C<sub>t</sub>(Thiophen)), 126.9 (C<sub>t</sub>(Thiophen)), 126.5 (C<sub>t</sub>(Thiophen)), 125.5 (C<sub>t</sub>(Thiophen)), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3027 (w), 2944 (w), 2916 (w), 1651 (s), 1507 (w), 1432 (w), 1400 (w), 1350 (w), 1335 (w), 1310 (w), 1280 (w), 1236 (m), 1202 (m), 1180 (m), 1077 (w), 1053 (w), 1012 (w), 973 (w), 938 (w), 913 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

880 (w), 837 (w), 800 (s), 759 (w), 745 (w), 714 (w), 693 (m), 665 (w),  
634 (w), 591 (w), 575 (w), 532 (w), 482 (w), 447 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 266.0071

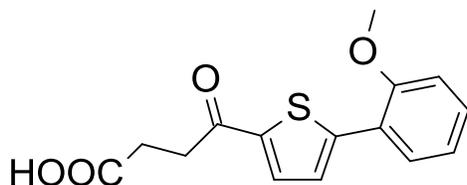
gef.: 266.0079

**EA:** ber.: C: 54.12 H: 3.78 N: 0.00

gef.: C: 54.15 H: 3.66 N: 0.16

Darstellung von 4-[5-(2-Methoxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**53**)

Schl32065

 $M_r = 290.33 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{14}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 687 mg 2-(2-Methoxy)thiophen (**Schl32039**, **33**, 3.61 mmol, 1.0 eq), 361 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.61 mmol, 1.0 eq) und 1059 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (7.94 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 338 mg von **53** (32.3%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 166 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.12 (*sbr*, 1H, COOH), 7.91 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.81 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 7.67 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.37 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 7.16 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 7.03 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 3.91 (*s*, 3H, C-O-CH<sub>3</sub>), 3.17 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.55 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.3 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (C(=O)OH), 156.1 (C-OMe), 144.5 (S-C(-C=O)-CH), 142.5 (S-C-CH), 133.2 (S-C(-C=O)-CH), 130.8 (C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 128.7 (C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 126.7 (S-C-CH), 121.7 (S-C-CH), 121.6 (C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 113.0 (C-CH-CH-CH-CH-C-OMe), 56.3 (O-CH<sub>3</sub>), 33.8 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2916 (w), 2664 (w), 1705 (m), 1646 (s), 1594 (w), 1577 (w), 1528 (w), 1490 (w), 1460 (w), 1434 (s), 1398 (w), 1350 (w), 1304 (w), 1285 (w), 1255 (s), 1238 (s), 1212 (m), 1170 (m), 1117 (w), 1090 (w), 1055 (w), 1015 (m), 980 (w), 963 (w), 945 (w), 905 (m), 846 (w), 809 (s), 795 (w), 758 (w), 684 (w), 635 (w), 575 (w), 514 (w), 471 (w), 440 (w).

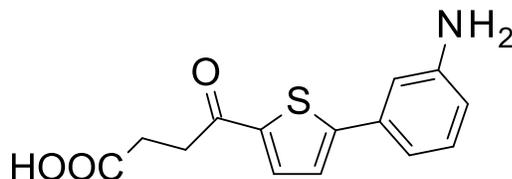
**MS (ESI+):** m/z (%) = 291 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 290.0613                      gef.: 290.0603

**EA:** ber.: C: 62.05      H: 4.86      N: 0.00  
gef.: C: 62.15      H: 4.66      N: 0.16

Darstellung von 4-[5-(3-Aminophenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**65**)

Schl32067

 $M_r = 275.32 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{13}NO_3S$ 

Eine Suspension von 580 mg 4-[5-(3-Nitrophenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**Schl32059**, **64**, 1.90 mmol, 1.0 eq) und 10 gew.-% Pd/Aktivkohle (10% Pd) in 25 mL Methanol wurden 12 Stunden unter  $H_2$ -Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde vom Katalysator abgetrennt und eingengt. Es wurden 515 mg von **65** (98.6%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 182 °C

**$^1H$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.15 (*sbr*, 1H, COOH), 7.91 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.43 (*d*,  $^3J = 4.3 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.10-6.78 (*m*, 4H,  $CH_{(Aryl)}$ ), 5.25 (*sbr*, 2H,  $NH_2$ ), 3.15 (*t*,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH), 2.54 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH).

**$^{13}C$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.4 (C-C(=O)- $CH_2$ ), 173.2 (COOH), 149.9 (S-C(-C=O)-CH), 148.1 (C-NH $_2$ ), 144.9 (S-C-CH), 134.0 (S-C(-C=O)-CH), 134.1 (S-C-C-CH), 130.0 (C $_t$  (Aryl)), 127.6 (S-C-CH), 118.7 (C $_t$  (Aryl)), 116.4 (C $_t$  (Aryl)), 114.2 (C $_t$  (Aryl)), 33.6 (C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH), 28.1 (C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3462 (w), 3349 (w), 3290 (w), 2919 (w), 1640 (m), 1596 (w), 1585 (w), 1531 (w), 1441 (w), 1396 (w), 1342 (w), 1276 (w), 1233 (m), 1169 (m), 1075 (w), 1054 (w), 1015 (w), 991 (w), 975 (w), 944 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

904 (m), 865 (w), 825 (m), 795 (m), 775 (s), 765 (m), 732 (w), 686 (m),  
679 (m), 659 (w), 629 (w), 572 (w), 510 (w), 491 (w), 442 (w), 426 (w).

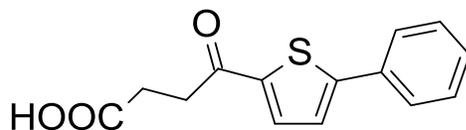
**MS (ESI+):** m/z (%) = 276 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>S  
ber.: 275.0616                      gef.: 275.0635

**EA:** ber.: C: 61.07      H: 4.76      N: 5.09  
gef.: C: 61.31      H: 4.94      N: 5.03

Darstellung von 4-Oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butansäure (**17**)

Schl32070



Mr = 260.31 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S

Gemäß **AAV2** wurden 200 mg 2-Phenylthiophen (**Schl32068**, **68**, 1.25 mmol, 1.0 eq), 125 mg Bernsteinsäureanhydrid (1.25 mmol, 1.0 eq) und 367 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (2.75 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 251 mg von **17** (83.3%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 201 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 12.12 (*sbr*, 1H, COOH), 7.96 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.74 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.61 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.47-7.36 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 3.17 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.55 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (COOH), 151.6 (S-C(-C=O)-CH), 142.6 (S-C-CH), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 133.2 (S-C-C), 129.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 127.6 (S-C-CH), 126.6 (C-CH-CH, C-CH-CH), 125.6 (C-CH-CH-CH), 33.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3023 (w), 2917 (w), 1651 (s), 1532 (w), 1499 (w), 1454 (w), 1440 (w), 1400 (w), 1352 (w), 1305 (w), 1243 (m), 1216 (w), 1177 (w), 1164 (w), 1106 (w), 1087 (w), 1031 (w), 999 (w), 979 (w), 945 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

916 (w), 903 (m), 845 (w), 807 (m), 759 (s), 706 (w), 691 (m), 640 (w),  
595 (w), 572 (w), 510 (w), 489 (w), 440 (w).

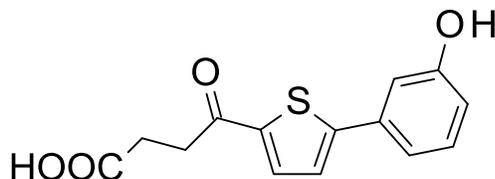
**MS (ESI+):** m/z (%) = 261 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 260.0507                      gef.: 260.0508

**EA:**                      ber.:    C: 64.60        H: 4.65        N: 0.00  
                            gef.:    C: 64.64        H: 4.54        N: 0.18

## Darstellung von 4-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (66)

Schl32071

 $M_r = 276.31 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{12}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 633 mg 3-(2-Thienyl)phenol (**Schl32069**, **41**, 3.59 mmol, 1.0 eq), 359 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.59 mmol, 1.0 eq) und 1052 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (7.89 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 326 mg von **66** (33.0%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 71 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.15 (*sbr*, 1H, COOH), 9.53 (*sbr*, 1H, OH), 7.76 (*d*,  $^3J = 4.0 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.54 (*d*,  $^3J = 4.2 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.20-7.03 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-C(OH)), 6.73-6.66 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C(OH)), 3.14 (*t*,  $^3J = 5.9 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.52 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.8 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.3 (C=O), 158.4 (C-OH), 144.1 (S-C(-C=O)-CH), 141.2 (S-C-CH), 135.5 (S-C-C), 131.0 (S-C(-C=O)-CH), 128.9 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 123.9 (S-C-CH), 116.8 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 115.2 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 112.7 (C-CH-C(OH)), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.2 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3239 (w), 3103 (w), 1609 (w), 1594 (w), 1579 (s), 1530 (w), 1483 (w), 1474 (w), 1447 (m), 1425 (w), 1410 (w), 1366 (w), 1329 (m),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1275 (s), 1218 (s), 1177 (s), 1081 (m), 1058 (w), 1009 (w), 996 (m),  
909 (w), 866 (s), 827 (vs), 775 (vs), 729 (w), 699 (vs), 683 (vs), 652 (s),  
624 (m), 573 (m), 534 (m), 497 (m), 472 (m), 438 (s).

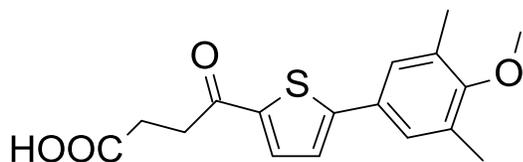
**MS (ESI+):** m/z (%) = 277 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 276.0456                      gef.: 276.0461

**EA:** ber.: C: 60.86      H: 4.38      N: 0.00  
gef.: C: 60.77      H: 4.35      N: 0.06

Darstellung von 4-[5-(4-Methoxy-3,5-dimethylphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**54**)

Schl32078

 $M_r = 318.39 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{18}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 513 mg 2-(4-Methoxy-3,5-dimethylphenyl)thiophen (**Schl32072**, **42**, 2.35 mmol, 1.0 eq), 235 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.35 mmol, 1.0 eq) und 690 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (5.17 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 265 mg von **54** (35.4%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 149 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.12 (*sbr*, 1H, COOH), 7.91 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.49 (*d*,  $^3J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.42 (*s*, 2H, C-CH-C-CH<sub>3</sub>, C-CH-C-CH<sub>3</sub>), 3.65 (*s*, 3H, C-O-CH<sub>3</sub>), 3.15 (*t*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.54 (*t*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.23 (*m*, 6H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.9 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.2 (COOH), 158.1 (C-O-CH<sub>3</sub>), 151.7 (S-C(-C=O)-CH), 141.9 (S-C-CH), 131.9 (S-C-C), 135.0 (S-C(-C=O)-CH), 128.7 (C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 127.0 (C-CH-C-CH<sub>3</sub>, C-CH-C-CH<sub>3</sub>), 124.9 (S-C-CH), 59.9 (C-O-CH<sub>3</sub>), 33.5 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 16.3 (C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3092 (w), 2921 (w), 1699 (s), 1649 (vs), 1529 (w), 1488 (w), 1446 (s), 1414 (m), 1353 (w), 1300 (w), 1274 (w), 1238 (m), 1211 (s), 1159 (s), 1085 (m), 1047 (w), 1011 (m), 945 (w), 908 (m), 895 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

869 (w), 838 (w), 810 (s), 758 (w), 724 (w), 701 (w), 653 (w), 635 (w),  
605 (w), 577 (w), 561 (w), 520 (w), 486 (w), 474 (w), 427 (w).

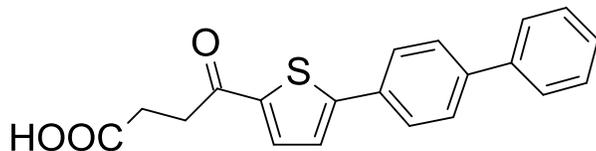
**MS (ESI+):** m/z (%) = 319 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 318.0926                      gef.: 318.0922

**EA:**                      ber.:    C: 64.13        H: 5.70        N: 0.00  
                            gef.:    C: 64.32        H: 5.64        N: 0.36

Darstellung von 4-Oxo-4-[5-(Biphenyl-4-yl)-2-thienyl]butansäure (**62**)

Schl32079

 $M_r = 336.40 \text{ g/mol}$  $C_{20}H_{16}O_3S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 1090 mg 2-(Biphenyl-4-yl)thiophen (**Schl32073**, **43**, 4.61 mmol, 1.0 eq), 461 mg Bernsteinsäureanhydrid (4.61 mmol, 1.0 eq) und 1354 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (10.15 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 467 mg von **62** (30.1%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 245 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.19 (*sbr*, 1H, COOH), 7.98 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.90-7.81 (*m*, 3H, S-C-C-CH, S-C-C-CH, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.76-7.64 (*m*, 4H, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-CH, S-C-C-CH-CH-C-CH), 7.46 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, S-C-C-CH-CH-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH-C-CH-CH), 7.36 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, S-C-C-CH-CH-C-CH-CH-CH), 3.18 (*t*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.56 (*t*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.0 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.4 (COOH), 151.2 (S-C(-C=O)-CH), 142.6 (S-C-CH), 141.2 (CH-C-C-CH), 139.6 (CH-C-C-CH), 135.1 (S-C(-C=O)-CH), 132.3 (S-C-C), 129.6 (C<sub>t</sub>(Phenyl)), 128.0 (C<sub>t</sub>(Phenyl)), 127.4 (C<sub>t</sub>(Phenyl)), 127.1 (C<sub>t</sub>(Phenyl)), 127.0 (C<sub>t</sub>(Phenyl)), 125.7 (S-C-CH), 33.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3112 (w), 3055 (w), 1676 (m), 1654 (s), 1580 (w), 1545 (w), 1518 (w), 1487 (w), 1439 (w), 1408 (w), 1380 (w), 1332 (m), 1279 (w), 1252 (w), 1198 (m), 1162 (w), 1134 (w), 1089 (w), 1066 (w), 1039 (w), 1003 (w), 966 (w), 947 (w), 869 (w), 839 (w), 810 (m), 794 (m), 761 (s), 720 (m), 688 (m), 653 (w), 627 (w), 584 (w), 535 (w), 501 (w), 451 (w).

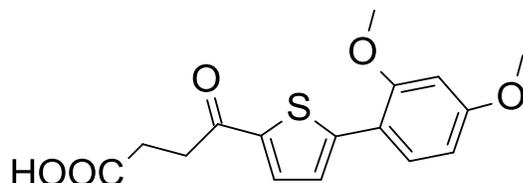
**MS (ESI+):** m/z (%) = 337 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 359 (80, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 336.0820                      gef.: 336.0815

**EA:** ber.: C: 71.41      H: 4.79      N: 0.00  
gef.: C: 71.76      H: 4.79      N: 0.09

Darstellung von 4-[5-(2,4-Dimethoxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**55**)

Schl32080

 $M_r = 320.36 \text{ g/mol}$  $C_{16}H_{16}O_5S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 808 mg 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)thiophen (**Schl32074**, **44**, 3.67 mmol, 1.0 eq), 367 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.67 mmol, 1.0 eq) und 1076 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (8.07 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 660 mg von **55** (56.1%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 203 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.21 (*sbr*, 1H, COOH), 7.95 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.61 (*d*,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C-C-CH-CH-C(O-CH<sub>3</sub>)), 7.52 (*d*,  $^3J = 4.0 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 6.71-6.63 (*m*, 2H, S-C-C-CH-CH-C(O-CH<sub>3</sub>), S-C-C-C(OMe)-CH-C(O-CH<sub>3</sub>), 3.89 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.85 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.21 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.59 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.4 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.8 (COOH), 160.7 (C-O-CH<sub>3</sub>), 159.3 (C-O-CH<sub>3</sub>), 150.0 (S-C(-C=O)-CH), 141.1 (S-C-CH), 134.0 (S-C(-C=O)-CH), 129.0 (S-C-C-CH-CH-C(O-CH<sub>3</sub>)), 118.3 (S-C-C), 125.7 (S-C-CH), 108.4 (S-C-C-CH-CH-C(O-CH<sub>3</sub>)), 98.6 (C(O-CH<sub>3</sub>)-CH-C(O-CH<sub>3</sub>)), 57.3 (O-CH<sub>3</sub>), 56.1 (O-CH<sub>3</sub>), 33.2 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.5 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3350 (w), 2941 (w), 1699 (s), 1643 (s), 1593 (s), 1567 (m), 1528 (w), 1468 (w), 1434 (s), 1400 (s), 1355 (m), 1285 (s), 1245 (vs), 1212 (s), 1153 (vs), 1081 (s), 1020 (s), 945 (m), 900 (s), 820 (s), 798 (s), 747 (m), 718 (m), 660 (m), 637 (m), 568 (m), 507 (m), 466 (m), 445 (m).

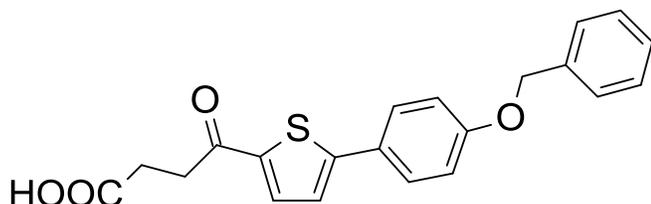
**MS (ESI+):** m/z (%) = 321 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>S  
ber.: 320.0718                      gef.: 320.0729

**EA:** ber.: C: 59.99      H: 5.03      N: 0.00  
gef.: C: 60.01      H: 4.82      N: 0.36

Darstellung von 4-[5-(4-Benzyloxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**56**)

Schl32081

 $M_r = 366.43 \text{ g/mol}$  $C_{21}H_{18}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 935 mg 2-(4-Benzyloxyphenyl)thiophen (**Schl32075**, **45**, 3.51 mmol, 1.0 eq), 351 mg Bernsteinsäureanhydrid (3.51 mmol, 1.0 eq) und 1030 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (7.72 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 576 mg von **56** (32.4%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 178 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.16 (*sbr*, 1H, COOH), 7.93 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.69 (*d*,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 7.54 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.48-7.32 (*m*, 5H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 7.06 (*d*,  $^3J = 8.1 \text{ Hz}$ , 2H, S-C-C-CH-CH, S-C-C-CH-CH), 5.14 (*s*, 2H, O- $CH_2$ ), 3.19 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH), 2.44 (*t*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.6 (C- $\underline{C}$ (=O)- $CH_2$ ), 174.4 ( $\underline{C}$ OOH), 158.6 ( $\underline{C}$ -O- $CH_2$ ), 151.0 (S- $\underline{C}$ (-C=O)-CH), 141.1 (S- $\underline{C}$ -CH), 137.7 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 135.4 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 134.6 (S-C(-C=O)- $\underline{C}$ H), 129.0 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.9 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.5 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 126.7 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 125.1 (S-C- $\underline{C}$ H), 114.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 114.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 70.8 (O- $\underline{C}$ H $_2$ ), 33.5 (C(=O)- $\underline{C}$ H $_2$ - $CH_2$ -COOH), 28.2 (C(=O)- $CH_2$ - $\underline{C}$ H $_2$ -COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3023 (w), 1694 (s), 1645 (s), 1606 (w), 1535 (w), 1505 (w), 1431 (m), 1400 (m), 1352 (m), 1335 (w), 1309 (w), 1275 (m), 1229 (s), 1203 (s), 1176 (s), 1108 (w), 1077 (w), 1053 (w), 1013 (w), 936 (w), 912 (m), 880 (w), 835 (s), 799 (s), 790 (s), 760 (w), 743 (w), 693 (s), 665 (m), 633 (m), 591 (w), 574 (m), 530 (s), 476 (w), 446 (w), 401 (w).

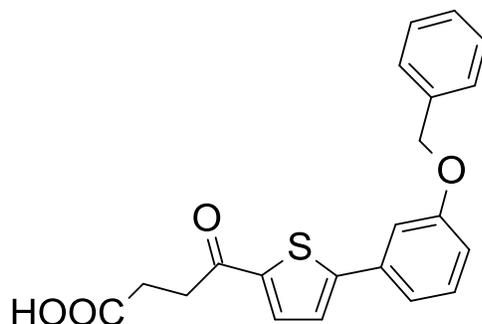
**MS (ESI+):** m/z (%) = 367 (50, [M+H]<sup>+</sup>), 389 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 366.0926                      gef.: 366.0902

**EA:**                      ber.:    C: 68.83        H: 4.95        N: 0.00  
                             gef.:    C: 68.84        H: 4.84        N: 0.06

Darstellung von 4-[5-(3-Benzyloxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**57**)

Schl32082

 $M_r = 366.43 \text{ g/mol}$  $C_{21}H_{18}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 578 mg 2-(3-Benzyloxyphenyl)thiophen (**Schl32076**, **46**, 2.17 mmol, 1.0 eq), 217 mg Bernsteinsäureanhydrid (2.17 mmol, 1.0 eq) und 637 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (4.77 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 301 mg von **57** (37.9%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 183 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.14 (*sbr*, 1H, COOH), 7.91 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.49 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.41-7.30 (*m*, 8H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 7.06-6.92 (*m*, 1H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 5.23 (*s*, 2H, O- $CH_2$ ), 3.24 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH), 2.51 (*t*,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.1 (C- $\underline{C}$ (=O)- $CH_2$ ), 175.3 ( $\underline{C}$ OOH), 157.2 ( $\underline{C}$ -O- $CH_2$ ), 151.4 (S- $\underline{C}$ (-C=O)-CH), 140.0 (S- $\underline{C}$ -CH), 136.9 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 134.4 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 134.0 (S- $\underline{C}$ (-C=O)- $\underline{C}$ H), 130.2 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 129.0 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.8 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.2 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 126.6 (S- $\underline{C}$ - $\underline{C}$ H), 118.7 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 114.3 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 111.3 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 71.1 (O- $\underline{C}$ H $_2$ ), 33.5 (C(=O)- $\underline{C}$ H $_2$ - $CH_2$ -COOH), 28.2 (C(=O)- $CH_2$ - $\underline{C}$ H $_2$ -COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3325 (w), 3060 (w), 3025 (w), 1636 (w), 1602 (w), 1580 (w), 1531 (w), 1493 (w), 1428 (m), 1359 (w), 1225 (m), 1166 (m), 1110 (w), 1075 (w), 1029 (w), 996 (w), 966 (w), 941 (w), 907 (w), 862 (w), 829 (w), 805 (w), 782 (m), 730 (m), 696 (s), 622 (w), 576 (w), 532 (w), 458 (w).

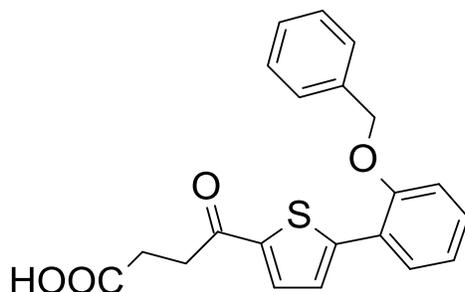
**MS (ESI+):** m/z (%) = 367 (50, [M+H]<sup>+</sup>), 389 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 366.0926                      gef.: 366.0934

**EA:** ber.: C: 68.83      H: 4.95      N: 0.00  
gef.: C: 68.59      H: 4.72      N: 0.35

Darstellung von 4-[5-(2-Benzyloxyphenyl)-2-thienyl]-4-oxobutansäure (**58**)

Schl32083

 $M_r = 366.43 \text{ g/mol}$  $C_{21}H_{18}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 475 mg 2-(2-Benzyloxyphenyl)thiophen (**Schl32077**, **47**, 1.79 mmol, 1.0 eq), 179 mg Bernsteinsäureanhydrid (1.79 mmol, 1.0 eq) und 524 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (3.92 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 290 mg von **58** (44.2%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 191 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.11 (*sbr*, 1H, COOH), 7.89 (*d*,  $^3J = 3.7 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.71-7.66 (*m*, 2H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 7.52-7.49 (*m*, 2H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 7.44 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.40-7.29 (*m*, 4H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 7.06-6.92 (*m*, 1H,  $CH_{\text{Aryl}}$ ), 5.19 (*s*, 2H, O- $CH_2$ ), 3.23 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH), 2.50 (*t*,  $^3J = 6.1 \text{ Hz}$ , 2H, C(=O)- $CH_2$ - $CH_2$ -COOH).

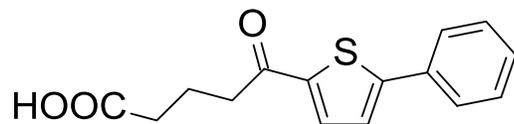
**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.1 (C-C(=O)- $CH_2$ ), 175.3 ( $\underline{C}$ OOH), 157.2 ( $\underline{C}$ -O- $CH_2$ ), 151.4 (S- $\underline{C}$ (-C=O)-CH), 140.0 (S- $\underline{C}$ -CH), 136.9 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 134.4 ( $\underline{C}_q$  (Phenyl)), 134.0 (S-C(-C=O)- $\underline{C}$ H), 129.7 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 129.0 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.9 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 128.5 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.5 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 127.1 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 126.6 (S-C- $\underline{C}$ H), 121.5 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 116.6 ( $\underline{C}_t$  (Phenyl)), 71.1 (O- $\underline{C}$ H<sub>2</sub>), 33.5 (C(=O)- $\underline{C}$ H<sub>2</sub>- $CH_2$ -COOH), 28.2 (C(=O)- $CH_2$ - $\underline{C}$ H<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3026 (w), 1707 (m), 1596 (m), 1500 (w), 1494 (m), 1433 (m), 1360 (m), 1246 (s), 1173 (s), 1066 (m), 940 (m), 905 (m), 803 (m), 754 (s), 698 (s).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 367 (50, [M+H]<sup>+</sup>), 389 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 366.0926                      gef.: 366.0924

**EA:** ber.: C: 68.83      H: 4.95      N: 0.00  
gef.: C: 68.72      H: 4.64      N: 0.26

**Darstellung von 5-Oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentansäure (69)****Schl32269**

Mr = 274.33 g/mol

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S

Gemäß **AAV2** wurden 2020 mg 2-Phenylthiophen (**Schl32068**, **68**, 12.61 mmol, 1.0 eq), 1439 mg Glutarsäureanhydrid (12.61 mmol, 1.0 eq) und 3699 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (27.74 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 2099 mg von **69** (61.3%) als gelbbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 140 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 12.06 (*sbr*, 1H, COOH), 7.90 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.73 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.60 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.47-7.35 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 2.96 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.28 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.81 (*quin*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 193.2 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.7 (COOH), 151.7 (S-C(-C=O)-CH), 142.9 (S-C-CH), 134.9 (S-C(-C=O)-CH), 133.2 (S-C-C), 129.9 (C-CH-CH, C-CH-CH), 126.5 (C-CH-CH, C-CH-CH), 125.6 (C-CH-CH-CH), 37.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 33.3 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 20.1 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3657 (w), 3084 (w), 3046 (w), 1720 (s), 1648 (vs), 1605 (w), 1534 (w), 1491 (w), 1454 (m), 1443 (m), 1410 (w), 1335 (w), 1295 (s), 1232 (w), 1198 (s), 1083 (w), 1059 (w), 999 (w), 936 (w), 900 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

841 (w), 812 (s), 761 (vs), 750 (s), 690 (s), 596 (w), 579 (w), 514 (w),  
497 (w), 441 (w), 409 (w).

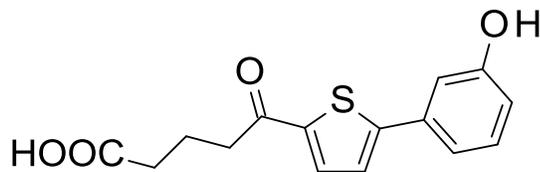
**MS (ESI-):** m/z (%) = 273 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 274.0664                      gef.: 274.0669

**EA:** ber.: C: 65.67      H: 5.14      N: 0.00  
gef.: C: 65.60      H: 5.14      N: 0.09

Darstellung von 5-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]-5-oxopentansäure (**83**)

Schl32356

 $M_r = 290.33 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{14}O_4S$ 

Gemäß **AAV2** wurden 3377 mg 3-(2-Thienyl)phenol (**Schl32069**, **41**, 19.16 mmol, 1.0 eq), 2186 mg Glutarsäureanhydrid (19.16 mmol, 1.0 eq) und 5620 mg wasserfreies Aluminiumchlorid (42.15 mmol, 2.2 eq) umgesetzt. Es wurden 4553 mg von **83** (81.8%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 168 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.15 (*sbr*, 1H, COOH), 9.53 (*sbr*, 1H, OH), 7.76 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.0 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.54 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.20-7.03 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-C(OH)), 6.73-6.66 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C(OH)), 2.96 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.28 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.81 (*quin*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.8 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 174.3 (COOH), 158.4 (C-OH), 144.1 (S-C(-C=O)-CH), 141.2 (S-C-CH), 135.5 (S-C-C), 131.0 (S-C(-C=O)-CH), 128.9 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 123.9 (S-C-CH), 116.8 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 115.2 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 112.7 (C-CH-C(OH)), 37.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 33.3 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 20.1 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Experimenteller Teil

---

### Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3298 (w), 2953 (w), 2922 (w), 1700 (m), 1633 (m), 1594 (m), 1581 (s), 1531 (w), 1491 (w), 1446 (s), 1433 (s), 1379 (w), 1280 (m), 1236 (s), 1218 (vs), 1180 (s), 1163 (s), 1054 (w), 996 (w), 950 (w), 864 (s), 842 (m), 828 (s), 808 (w), 776 (vs), 684 (vs), 533 (m), 507 (m), 435 (s).

**MS (ESI-):** m/z (%) = 289 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

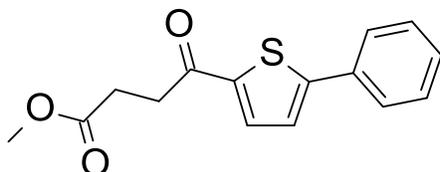
**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>S  
ber.: 290.0613                      gef.: 290.0618

**EA:** ber.: C: 62.05      H: 4.86      N: 0.00  
gef.: C: 62.31      H: 4.83      N: 0.07

## 4.3 Biarylalkyloxocarbonsäuremethylester

Darstellung von Methyl-4-oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butanoat (**78**)

Schl32267



Mr = 274.33 g/mol

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S

400 mg 4-Oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butansäure (**Schl32070, 17**, 1.54 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Methanol gelöst, mit 0.5 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 288 mg (68.3%) von **78** in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.30 (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 113 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.71 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.67-7.60 (*m*, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.44-7.33 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 7.31 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.70 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.25 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.77 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 190.9 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 173.3 (C(=O)-O-CH<sub>3</sub>), 152.8 (S-C(-C=O)-CH), 142.2 (S-C-CH), 133.4 (S-C-C), 133.1 (S-C(-C=O)-CH), 129.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 126.4 (C-CH-CH, C-CH-CH), 124.1 (C-CH-CH-CH), 123.3 (S-C-CH), 52.0 (O-CH<sub>3</sub>), 33.7 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-CH<sub>3</sub>), 28.2 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-O-CH<sub>3</sub>).

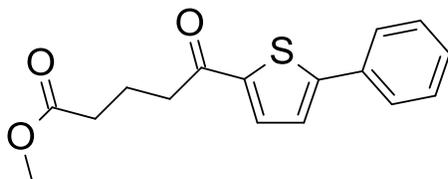
## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3099 (w), 2982 (w), 2943 (w), 2918 (w), 1533 (w), 1442 (m), 1419 (m), 1382 (w), 1346 (w), 1319 (m), 1256 (w), 1234 (w), 1198 (w), 1172 (s), 1094 (w), 1073 (w), 1029 (w), 995 (w), 965 (w), 930 (w), 898 (m), 843 (w), 818 (w), 789 (vs), 773 (w), 752 (vs), 700 (w), 685 (vs), 672 (s), 631 (w), 596 (w), 570 (w), 502 (m), 467 (w), 439 (m), 400 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 275 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 274.0664                      gef.: 274.0658

**EA:** ber.: C: 65.67      H: 5.14      N: 0.00  
gef.: C: 65.54      H: 5.14      N: 0.00

**Darstellung von Methyl-5-oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentanoat (79)****Schl32272**

Mr = 288.36 g/mol

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S

400 mg 5-Oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentansäure (**Schl32269**, **69**, 1.46 mmol, 1.0 eq) wurden in 5 mL Methanol gelöst, mit 0.5 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 243 mg (57.7%) von **79** in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.38 (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 127 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.69 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.65 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.44-7.33 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 7.31 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.68 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.98 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>), 2.45 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>), 2.08 (*quin*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.4 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 173.7 (COO-CH<sub>3</sub>), 152.7 (S-C(-C=O)-CH), 142.8 (S-C-CH), 133.4 (S-C-C), 133.0 (S-C(-C=O)-CH), 129.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 126.4 (C-CH-CH, C-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH-CH), 122.4 (S-C-CH), 51.7 (O-CH<sub>3</sub>), 37.9

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

(C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>), 33.2 (CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>), 19.9  
(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3097 (w), 3024 (w), 2980 (w), 2950 (w), 2900 (w), 1727 (vs), 1650 (vs), 1602 (w), 1536 (w), 1495 (w), 1453 (m), 1441 (s), 1410 (m), 1382 (m), 1334 (w), 1286 (s), 1215 (w), 1193 (m), 1169 (vs), 1095 (m), 1051 (w), 1030 (w), 992 (m), 933 (w), 885 (w), 859 (w), 831 (m), 755 (vs), 746 (vs), 684 (vs), 598 (w), 518 (w), 467 (w), 446 (w), 403 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 289 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

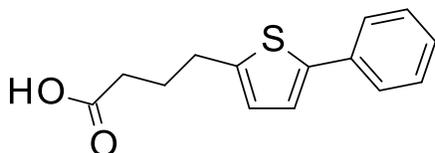
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 288.0820                      gef.: 288.0824

**EA:** ber.: C: 66.64      H: 5.59      N: 0.00  
gef.: C: 66.94      H: 5.70      N: 0.01

## 4.4 Biarylalkylcarbonsäuren

Darstellung von 4-(5-Phenyl-2-thienyl)butansäure (**75**)

Schl32268

 $M_r = 246.32 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{14}O_2S$ 

Gemäß **AAV3** wurden 400 mg 4-Oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butansäure (**Schl32070**, **17**, 1.54 mmol, 1.0 eq), 0.30 mL Hydrazinmonohydrat (6.16 mmol, 4.0 eq) und 345 mg Kaliumhydroxid (6.16 mmol, 4.0 eq) umgesetzt. Es wurden 283 mg von **75** (74.7%) als rotbrauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 33 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.63 (*sbr*, 1H, COOH), 7.59 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-CH $_2$ )-CH), 7.58-7.51 (*m*, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.44-7.33 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 6.83 (*d*,  $^3J = 3.9 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-CH $_2$ )-CH-CH), 2.88 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH), 2.38 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH), 2.00-1.92 (*m*, 2H, C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 173.6 (COOH), 144.4 (S-C(-CH $_2$ )-CH), 141.8 (S-C-CH), 134.7 (S-C-C), 133.6 (S-C(-CH $_2$ )-CH), 129.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 125.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 124.3 (S-C-CH), 123.1 (C-CH-CH-CH), 33.3 (C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH), 31.9 (C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH), 26.8 (C-CH $_2$ -CH $_2$ -CH $_2$ -COOH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3026 (w), 2956 (w), 2900 (w), 2682 (w), 2606 (w), 1941 (w), 1693 (vs), 1597 (w), 1502 (w), 1472 (w), 1456 (w), 1429 (m), 1410 (m), 1350 (w), 1334 (w), 1283 (m), 1207 (s), 1158 (w), 1072 (w), 1059 (w), 1030 (w), 1016 (w), 948 (w), 923 (m), 848 (w), 790 (s), 750 (vs), 687 (vs), 669 (s), 588 (w), 553 (w), 519 (w), 458 (m), 410 (w).

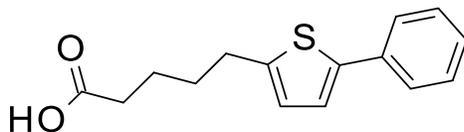
**MS (ESI-):** m/z (%) = 245 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S  
ber.: 246.0715                      gef.: 246.0714

**EA:** ber.: C: 68.26      H: 5.73      N: 0.00  
gef.: C: 68.31      H: 5.71      N: 0.38

Darstellung von 5-(5-Phenyl-2-thienyl)pentansäure (**76**)

Schl32270



Mr = 260.35 g/mol

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S

Gemäß **AAV3** wurden 400 mg 5-Oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentansäure (**Schl32269**, **69**, 1.46 mmol, 1.0 eq), 0.28 mL Hydrazinmonohydrat (5.83 mmol, 4.0 eq) und 327 mg Kaliumhydroxid (5.83 mmol, 4.0 eq) umgesetzt. Es wurden 256 mg von **76** (67.4%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 104 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (Aceton-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 10.55 (*sbr*, 1H, COOH), 7.59 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 7.58-7.51 (*m*, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.44-7.33 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 6.83 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH-CH), 2.85 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.33 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-COOH), 2.08-1.99 (*m*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.77-1.62 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (Aceton-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 173.7 (C=O), 145.0 (S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 141.6 (S-C-CH), 134.7 (S-C-C), 133.6 (S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 129.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 125.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 123.9 (S-C-CH), 123.0 (C-CH-CH-CH), 33.0 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 31.0 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 28.7 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 24.2 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3027 (w), 2930 (w), 2858 (w), 1941 (w), 1694 (s), 1600 (w), 1500 (w), 1464 (w), 1431 (m), 1413 (w), 1373 (w), 1320 (w), 1291 (w),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

1266 (m), 1204 (m), 1155 (w), 1122 (w), 1099 (w), 1074 (w), 1028 (w),  
1012 (w), 951 (w), 903 (m), 869 (w), 801 (m), 780 (w), 749 (vs), 685 (s),  
595 (w), 579 (w), 515 (w), 460 (m), 426 (w).

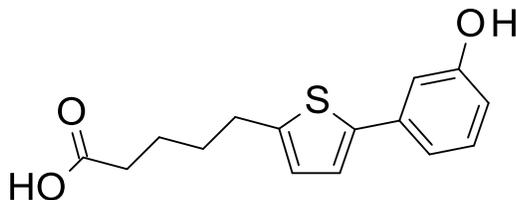
**MS (ESI-):** m/z (%) = 259 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S  
ber.: 260.0871                      gef.: 260.0866

**EA:** ber.: C: 69.20      H: 6.19      N: 0.00  
gef.: C: 68.97      H: 6.06      N: 0.33

Darstellung von 5-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]pentansäure (**84**)

Schl32357

 $M_r = 276.35 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{16}O_3S$ 

Gemäß **AAV3** wurden 1000 mg 5-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]-5-oxopentansäure (**Schl32356**, **83**, 3.44 mmol, 1.0 eq), 0.67 mL Hydrazinmonohydrat (13.76 mmol, 4.0 eq) und 772 mg Kaliumhydroxid (13.76 mmol, 4.0 eq) umgesetzt. Es wurden 586 mg von **84** (61.6%) als brauner Feststoff erhalten.

**Fp.:** 139 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.61 (*sbr*, 1H, COOH), 9.53 (*sbr*, 1H, OH), 7.60 (*d*,  $^3J = 4.2 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 7.48-6.91 (*m*, 4H, CH<sub>(Aryl)</sub>), 6.80 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH-CH), 2.81 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 2.31 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>-COOH), 2.00-1.91 (*m*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.73-1.60 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 174.9 (C=O), 158.3 (C-OH), 144.9 (S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 141.4 (S-C-CH), 135.7 (S-C-C), 130.8 (S-C(-CH<sub>2</sub>)-CH), 128.1 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 123.9 (S-C-CH), 116.5 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 114.9 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 112.4 (C-CH-C(OH)), 33.9 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 31.0 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 29.7 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH), 24.5 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH).

## Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3242 (w), 2943 (w), 1701 (s), 1592 (m), 1513 (w), 1455 (s), 1411 (w), 1359 (w), 1305 (w), 1238 (s), 1227 (m), 1190 (vs), 1078 (w), 1019 (w), 899 (w), 854 (w), 839 (m), 772 (vs), 682 (s), 651 (m), 621 (w), 537 (w), 495 (w), 440 (m).

**MS (ESI-):** m/z (%) = 275 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

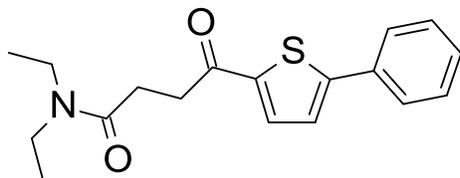
**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 276.0820                      gef.: 276.0834

**EA:** ber.: C: 65.19      H: 5.84      N: 0.00  
gef.: C: 65.06      H: 5.89      N: 0.24

## 4.5 Biarylalkyl(oxo)carbonsäureamide

Darstellung von *N,N*-Diethyl-4-oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butanamid (**81**)

Schl32266



Mr = 315.43 g/mol

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S

Gemäß **AAV4** wurden 400 mg 4-Oxo-4-(5-phenyl-2-thienyl)butansäure (**Schl32070**, **17**, 1.54 mmol, 1.0 eq), 0.16 mL Diethylamin (1.54 mmol, 1.0 eq) und 0.73 mL Triethylamin (3.08 mmol, 2.0 eq) mit 312 mg HOBt (2.31 mmol, 1.5 eq) und 443 mg EDC·HCl (2.31 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 252 mg (52.9%) von **81** in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 83 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.76 (*d*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.66-7.61 (*m*, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.44-7.33 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 7.31 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.39 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.29 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.77 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.22 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.10 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.3 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 170.7 (C(=O)-N), 152.5 (S-C(-C=O)-CH), 142.7 (S-C-CH), 133.5 (S-C-C), 133.2 (S-C(-C=O)-CH), 129.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 126.4 (C-CH-CH,

C-CH-CH), 124.1 (C-CH-CH-CH), 123.9 (S-C-CH), 42.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),  
40.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 34.1 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 27.3  
(C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 14.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 2968 (w), 2930 (w), 1662 (s), 1631 (vs), 1533 (w),  
1481 (w), 1454 (m), 1444 (m), 1429 (m), 1408 (m), 1393 (m), 1377 (m),  
1367 (m), 1349 (m), 1312 (w), 1258 (s), 1246 (m), 1214 (m), 1188 (m),  
1133 (m), 1097 (m), 1081 (m), 961 (w), 904 (m), 887 (w), 808 (s),  
754 (vs), 729 (w), 687 (s), 642 (w), 591 (w), 562 (w), 455 (w), 401 (w).

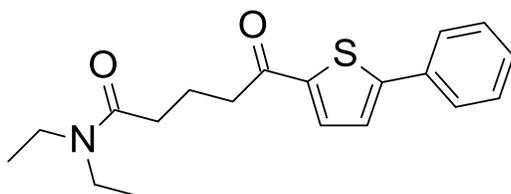
**MS (ESI+):** m/z (%) = 316 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S  
ber.: 315.1293                      gef.: 315.1287

**EA:** ber.: C: 68.54      H: 6.71      N: 4.44  
gef.: C: 68.45      H: 6.76      N: 4.41

Darstellung von *N,N*-Diethyl-5-oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentanamid (**82**)

Schl32271



Mr = 329.46 g/mol

C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S

Gemäß **AAV4** wurden 400 mg 5-Oxo-5-(5-phenyl-2-thienyl)pentansäure (**Schl32269**, **69**, 1.46 mmol, 1.0 eq), 0.15 mL Diethylamin (1.46 mmol, 1.0 eq) und 0.68 mL Triethylamin (2.92 mmol, 2.0 eq) mit 295 mg HOBt (2.19 mmol, 1.5 eq) und 418 mg EDC·HCl (2.19 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 293 mg (60.1%) von **82** in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.16 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 64 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.72 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.66-7.60 (*m*, 2H, C-CH-CH, C-CH-CH), 7.45-7.31 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 7.30 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.9 Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 3.37 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.30 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.01 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.43 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.10 (*quin*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.14 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.11 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 193.3 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 171.6 (C(=O)-N), 152.6 (S-C(-C=O)-CH), 142.9 (S-C-CH), 133.5 (S-C-C), 133.3 (S-C(-C=O)-CH), 129.2 (C-CH-CH, C-CH-CH), 126.4 (C-CH-CH, C-CH-CH), 124.1 (C-CH-CH-CH), 123.9 (S-C-CH), 42.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

40.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 38.2 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 32.0  
 (CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 20.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 14.4  
 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3091 (w), 3058 (w), 2933 (w), 1652 (s), 1634 (s), 1534 (w),  
 1478 (m), 1430 (m), 1374 (w), 1308 (m), 1280 (w), 1265 (w), 1254 (w),  
 1203 (w), 1135 (w), 1083 (w), 1049 (w), 988 (w), 960 (w), 941 (w),  
 929 (w), 906 (w), 894 (w), 863 (w), 834 (w), 817 (w), 801 (m), 757 (vs),  
 711 (w), 686 (s), 596 (w), 583 (w), 516 (w), 494 (w), 448 (m), 403 (w).

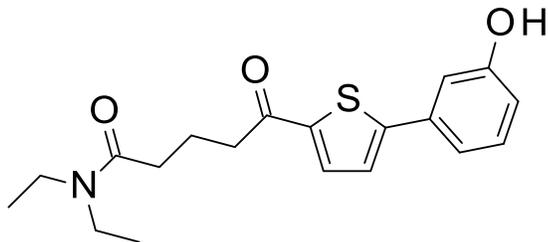
**MS (ESI+):** m/z (%) = 330 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S  
 ber.: 329.1450                      gef.: 329.1467

**EA:** ber.: C: 69.27      H: 7.04      N: 4.25  
 gef.: C: 69.38      H: 7.16      N: 4.33

Darstellung von *N,N*-Diethyl-5-[5-(3-hydroxyphenyl)-2-thienyl]-5-oxopentanamid (**85**)

Schl32358

 $M_r = 329.46 \text{ g/mol}$  $C_{19}H_{23}NO_3S$ 

Gemäß **AAV4** wurden 435 mg 5-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]-5-oxopentansäure (**Schl32356**, **83**, 1.50 mmol, 1.0 eq), 0.16 mL Diethylamin (1.50 mmol, 1.0 eq) und 0.71 mL Triethylamin (3.00 mmol, 2.0 eq) mit 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 219 mg (42.3%) von **85** in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.23$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:3).

**Fp.:** 125 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.36 (*sbr*, 1H, OH), 7.60 (*d*,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.54 (*d*,  $^3J = 4.2$  Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.20-7.03 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-C(OH)), 6.73-6.66 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C(OH)), 3.40 (*q*,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.32 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.98 (*t*,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.46 (*t*,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.11 (*quin*,  $^3J = 6.1$  Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.17 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.13 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.4 (C-C(=O)-CH<sub>2</sub>), 172.4 (C(=O)-N), 157.5 (C-OH), 144.1 (S-C(-C=O)-CH), 142.3 (S-C-CH), 134.5 (S-C-C), 133.6 (S-C(-C=O)-CH), 130.3 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 123.9 (S-C-CH),

117.8 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 116.6 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 113.4 (C-CH-C(OH)), 42.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 38.1 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 32.2 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 20.6 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 14.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (w), 2900 (w), 1651 (vs), 1590 (s), 1494 (vs), 1385 (w), 1337 (w), 1287 (m), 1270 (m), 1257 (m), 1220 (s), 1202 (s), 1163 (w), 1103 (w), 1054 (w), 995 (w), 934 (w), 872 (m), 846 (m), 812 (m), 767 (vs), 748 (vs), 689 (s), 604 (w), 535 (w), 469 (m).

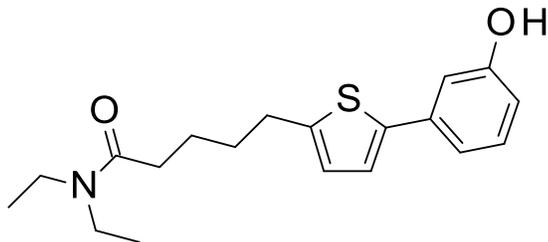
**MS (ESI+):** m/z (%) = 346 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>S  
ber.: 345.1399                      gef.: 345.1413

**EA:** ber.: C: 66.06      H: 6.71      N: 4.05  
gef.: C: 66.08      H: 6.72      N: 3.99

Darstellung von *N,N*-Diethyl-5-[5-(3-hydroxyphenyl)-2-thienyl]pentanamid (**86**)

Schl32359

 $M_r = 331.47 \text{ g/mol}$  $C_{19}H_{25}NO_2S$ 

Gemäß **AAV4** wurden 471 mg 5-[5-(3-Hydroxyphenyl)-2-thienyl]pentansäure (**Schl32357**, **84**, 1.70 mmol, 1.0 eq), 0.18 mL Diethylamin (1.70 mmol, 1.0 eq) und 0.79 mL Triethylamin (3.40 mmol, 2.0 eq) mit 345 mg HOBt (2.55 mmol, 1.5 eq) und 487 mg EDC·HCl (2.55 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 277 mg (51.3%) von **86** in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 103 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.36 (*sbr*, 1H, OH), 7.60 (*d*,  $^3J = 3.4$  Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH), 7.54 (*d*,  $^3J = 4.2$  Hz, 1H, S-C(-C=O)-CH-CH), 7.20-7.03 (*m*, 3H, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-C(OH)), 6.73-6.66 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C(OH)), 3.38 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.29 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, N-CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.79 (*t*,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 2.35 (*t*,  $^3J = 7.0$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 1.80-1.65 (*m*, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 1.16 (*t*,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.12 (*t*,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 172.8 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-N}$ ), 157.0 ( $\underline{\text{C}}\text{-OH}$ ), 144.8 (S- $\underline{\text{C}}(-\text{CH}_2)\text{-CH}$ ), 141.8 (S- $\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 136.0 (S-C- $\underline{\text{C}}$ ), 130.0 (S-C(-CH<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 125.2 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C(OH)}$ ), 122.2 (S-C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.4

Biarylalkylcarbonsäure-Derivate

(C-CH-CH-CH-C(OH)), 114.4 (C-CH-CH-CH-C(OH)), 112.7  
 (C-CH-C(OH)), 42.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 33.0  
 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 31.5 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N),  
 30.1 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 24.5  
 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)-N), 14.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2999 (w), 2933 (w), 1581 (vs), 1551 (w), 1495 (m), 1475 (vs),  
 1441 (vs), 1389 (m), 1296 (w), 1241 (s), 1229 (vs), 1196 (m), 1138 (w),  
 1101 (w), 1082 (m), 988 (w), 908 (w), 855 (s), 841 (m), 806 (vs), 775 (vs),  
 688 (m), 589 (m), 534 (w), 495 (w), 465 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 332 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>S  
 ber.: 331.1606                      gef.: 331.1607

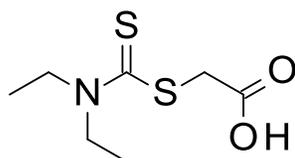
**EA:** ber.: C: 68.85      H: 7.60      N: 4.23  
 gef.: C: 68.74      H: 7.55      N: 4.13

## 5 Dithiocarbamat-Derivate

### 5.1 *N,N*-Diethyldithiocarbamat-Derivate

#### Darstellung von (Diethylthiocarbamoylsulfanyl)essigsäure (**120**)

Schl32003



$M_r = 207.31 \text{ g/mol}$

$C_7H_{13}NO_2S_2$

0.6 g Natriumhydroxid (15.0 mmol, 1.5 eq) und 1.0 mL Diethylamin (10.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Wasser gelöst, 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend langsam 0.8 mL Kohlenstoffdisulfid (12.5 mmol, 1.25 eq) zugetropft. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurden 0.4 g Natriumhydroxid (10.0 mmol, 1.0 eq), 1.7 g Bromessigsäure (12.5 mmol, 1.25 eq) und 8 mL Wasser zugegeben und weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 6M HCl auf pH=3 eingestellt, mit Dichlormethan extrahiert (5 x 100 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und in 200 mL eisgekühltes Cyclohexan getropft. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 1.14 g von **120** (55.2%) in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Fp.:** 85 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.18 (s, 2H,  $CH_2$ -COOH), 4.01 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 3.76 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 1.32 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $CH_2$ - $CH_3$ ), 1.27 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $CH_2$ - $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.8 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 173.2 ( $\underline{C}OOH$ ), 50.0 ( $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_3$ ), 47.4 ( $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_3$ ), 38.6 ( $\underline{S}-\underline{C}H_2$ ), 12.6 ( $\underline{C}H_3$ ), 11.6 ( $\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980 (m), 2934 (w), 2894 (w), 1709 (vs), 1573 (w), 1473 (s), 1252 (m), 1422 (s), 1380 (m), 1350 (s), 1311 (s), 1268 (s), 1212 (s), 1197 (vs), 1141 (s), 1083 (m), 1067 (s), 1003 (m), 980 (s), 911 (s), 878 (s), 828 (s), 791 (m), 773 (m), 666 (s), 595 (m), 559 (w), 456 (m), 427 (m).

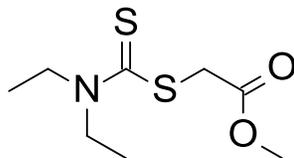
**MS (ESI+):** m/z (%) = 116 (100, [NH<sub>2</sub>-(C=S)-SH+Na]<sup>+</sup>), 208 (60, [M+H]<sup>+</sup>), 230 (50, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 207.0388                      gef.: 207.0392

**EA:** ber.: C: 40.55      H: 6.32      N: 6.76  
gef.: C: 40.45      H: 6.86      N: 6.32

### Darstellung von Methyl-2-(diethylthiocarbamoylsulfanyl)acetat (**121**)

Schl32006



$M_r = 221.34 \text{ g/mol}$

$C_8H_{15}NO_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.28 mL Bromessigsäuremethylester (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 539 mg von **121** (81.1%) in Form eines blaugelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.00 (s, 2H, S- $\text{CH}_2$ -COOMe), 3.85 (q,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 3.63 (q,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 3.59 (s, 3H, C(=O)-O- $\text{CH}_3$ ), 1.18 (t,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.10 (t,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 169.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 52.6 (C(=O)-O- $\text{C}$ ), 50.0 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 47.0 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 38.8 (S- $\text{C}$ ), 12.6 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 11.5 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2977 (m), 2950 (w), 2874 (w), 2838 (w), 1739 (s), 1567 (m), 1491 (m), 1420 (m), 1379 (w), 1356 (m), 1297 (m), 1271 (s), 1209 (m), 1159 (s), 1094 (w), 1075 (w), 1008 (m), 984 (m), 919 (w), 880 (w), 831 (w), 775 (w), 688 (w), 594 (w), 568 (w), 496 (w), 432 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 116 (100,  $[\text{NH}_2\text{-(C=S)-SH+Na}]^+$ ), 222 (90,  $[\text{M+H}]^+$ )

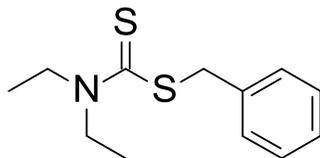
Dithiocarbamat-Derivate

**HRMS (EI+):** m/z für  $C_8H_{15}NO_2S_2$   
ber.: 221.0544                      gef.: 221.0532

**EA:**                      ber.:    C: 43.41        H: 6.83        N: 6.33  
                              gef.:    C: 43.26        H: 6.82        N: 6.21

### Darstellung von Benzyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**122**)

Schl32007



$M_r = 239.40 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{17}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.50 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 6:1) ergab 627 mg von **122** (87.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.38$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.38 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.33-7.29 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.28-7.22 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.55 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.04 (*q*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.31-1.24 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.1 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 49.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 42.3 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3060 (w), 2974 (m), 2931 (m), 1648 (m), 1601 (w), 1583 (w), 1485 (s), 1452 (s), 1441 (m), 1415 (vs), 1378 (m), 1354 (s), 1300 (m), 1268 (vs), 1207 (vs), 1141 (s), 1115 (m), 1092 (s), 1068 (m), 1028 (s), 1008 (s), 938 (s), 916 (s), 846 (s), 831 (m), 804 (m), 779 (m), 698 (s), 665 (s), 620 (m), 593 (w), 562 (m), 481 (m), 433 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

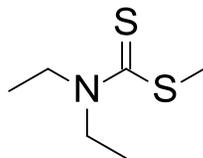
**MS (ESI+):** m/z (%) = 116 (100,  $[\text{NH}_2\text{-(C=S)-SH+Na}]^+$ ), 240 (60,  $[\text{M+H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :** m/z für  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NS}_2$   
ber.: 239.0802                      gef.: 239.0812

**EA:** ber.: C: 60.20      H: 7.16      N: 5.85  
gef.: C: 60.33      H: 7.19      N: 5.83

### Darstellung von Methyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**97**)

Schl32008



$M_r = 163.30 \text{ g/mol}$

$C_6H_{13}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.19 mL Methyljodid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 6:1) ergab 460 mg von **97** (93.9%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.33$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 3.86-3.81 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3.58-3.53 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.42 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_3$ ), 1.11-1.05 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 49.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 20.0 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 12.5 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

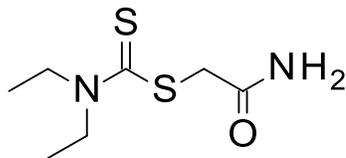
**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3150 (*m*), 2974 (*w*), 2932 (*w*), 2915 (*w*), 2872 (*w*), 2066 (*w*), 1929 (*w*), 1698 (*w*), 1619 (*w*), 1593 (*w*), 1563 (*w*), 1485 (*s*), 1457 (*m*), 1440 (*m*), 1414 (*s*), 1378 (*m*), 1354 (*m*), 1299 (*w*), 1266 (*s*), 1206 (*s*), 1142 (*m*), 1091 (*w*), 1068 (*m*), 1011 (*m*), 985 (*m*), 957 (*m*), 916 (*s*), 832 (*m*), 775 (*w*), 727 (*w*), 592 (*w*), 563 (*m*), 497 (*w*), 466 (*m*), 432 (*m*).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 116 (90,  $[\text{NH}_2\text{-(C=S)-SH+Na}]^+$ ), 164 (100,  $[\text{M+H}]^+$ )

Dithiocarbamat-Derivate

**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_6H_{13}NS_2$   
ber.: 163.0489                      gef.: 163.0485

**EA:**                      ber.:    C: 44.13        H: 8.02        N: 8.58  
                              gef.:    C: 44.45        H: 7.98        N: 8.38

**Darstellung von (Aminocarbonylmethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (123)****Schl32017**

Mr = 206.33 g/mol

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV6** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 414 mg Bromacetamid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 530 mg von **123** (85.6%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.42 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 44 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 6.77 (*sbr*, 1H, *NHH*), 6.12 (*sbr*, 1H, *NHH*), 4.04 (*s*, 2H, *S-CH<sub>2</sub>*), 3.99-3.95 (*m*, 2H, *CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>*), 3.75-3.70 (*m*, 2H, *CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>*), 1.31-1.19 (*m*, 6H, *CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>*, *CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>*).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.0 (C=S), 171.7 (C=O), 50.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 39.5 (S-CH<sub>2</sub>), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2436 (w), 3400 (w), 3307 (w), 1655 (vs), 1609 (s), 1552 (w), 1483 (s), 1449 (m), 1413 (s), 1370 (m), 1347 (vs), 1297 (m), 1266 (vs), 1245 (s), 1203 (vs), 1140 (vs), 1083 (s), 1063 (m), 1010 (s), 985 (s), 916 (m), 895 (m), 867 (m), 827 (m), 768 (m), 595 (s), 555 (s), 531 (s), 488 (s), 472 (vs), 438 (vs), 423 (vs).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

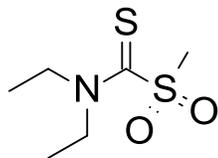
**MS (ESI+):** m/z (%) = 207 (90, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 206.0548                      gef.: 206.0549

**EA:** ber.: C: 40.75      H: 6.84      N: 13.58  
gef.: C: 40.53      H: 6.78      N: 13.18

Darstellung von *N,N*-Diethyl-1-methylsulfonylthioformamid (**101**)

Schl32023



Mr = 195.30 g/mol

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

766 mg Natriummethansulfinat (7.5 mmol, 1.0 eq) und 1.14 g Diethylthiocarbamoylchlorid (7.5 mmol, 1.0 eq) wurden in 20 mL Wasser suspendiert, mit 25 mL Toluol versetzt und anschließend 3 Stunden bei 40 °C gerührt. Die organische Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Es wurden 498 mg von **101** (34.1%) in Form eines gelben Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 4.07 (*q*, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.86 (*q*, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.45 (*s*, 2H, S-CH<sub>3</sub>), 1.36 (*t*, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.29 (*t*, <sup>3</sup>J= 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 188.2 (C=S), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 48.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 43.6 (S-CH<sub>3</sub>), 13.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 10.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3125 (w), 2978 (w), 2937 (w), 1579 (w), 1551 (w), 1503 (w), 1470 (s), 1471 (m), 1449 (m), 1429 (s), 1407 (w), 1357 (w), 1294 (vs), 1276 (vs), 1196 (w), 1150 (m), 1128 (vs), 1094 (m), 1075 (w), 1060 (m), 939 (m), 947 (s), 920 (m), 842 (w), 781 (s), 739 (m), 670 (w), 651 (w), 577 (m), 498 (s), 475 (m), 416 (w).

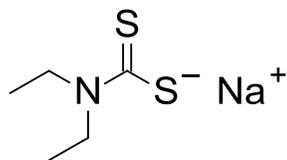
**MS (ESI+):** m/z (%) = 196 (90, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für  $C_6H_{13}NO_2S_2$   
ber.: 195.0388                      gef.: 195.0393

**EA:**                      ber.:    C: 36.90        H: 6.71        N: 7.17  
                              gef.:    C: 37.02        H: 6.72        N: 7.18

### Darstellung von Natrium-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**118**)

Schl32024



$M_r = 171.26 \text{ g/mol}$

$C_5H_{10}NS_2Na$

5.15 mL Diethylamin (50.0 mmol, 1.0 eq) und 4.0 mL 50%ige wässrige NaOH-Lösung wurden in 10 mL Ethanol gelöst, auf 0 °C gekühlt, 25 Minuten gerührt und anschließend 3.14 mL Kohlenstoffdisulfid (52.0 mmol, 1.04 eq) zutropft. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Ethanol umkristallisiert, abgesaugt und mit Cyclohexan gewaschen. Es wurden 8.15 g von **118** (94.2%) in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Fp.:** 91 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 3.97-3.91 (*m*, 4H,  $CH_2-CH_3$ ), 1.05 (*t*,  $^3J=7.2$  Hz, 6H,  $CH_2-CH_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 212.5 ( $\underline{C}=\text{S}$ ), 46.8 ( $\underline{C}H_2-CH_3$ ), 13.1 ( $CH_2-\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3346 (*m*), 3238 (*m*), 2978 (*w*), 1615 (*w*), 1594 (*w*), 1562 (*w*), 1501 (*m*), 1474 (*w*), 1458 (*w*), 1434 (*s*), 1412 (*w*), 1377 (*w*), 1356 (*w*), 1343 (*w*), 1296 (*w*), 1261 (*m*), 1202 (*s*), 1129 (*m*), 1091 (*w*), 1074 (*w*), 1063 (*m*), 1062 (*w*), 1022 (*m*), 983 (*s*), 909 (*s*), 836 (*m*), 774 (*w*), 705 (*w*), 694 (*w*), 613 (*w*), 535 (*s*), 467 (*s*), 425 (*s*).

Experimenteller Teil

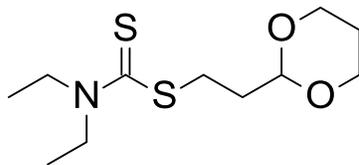
---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 194 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NS<sub>2</sub>Na  
ber.: 171.0152                      gef.: 171.0135

**EA:** ber.: C: 35.07      H: 5.89      N: 8.18  
gef.: C: 36.48      H: 6.09      N: 7.91

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (124)****Schl32025** $M_r = 263.42 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{21}NO_2S_2$ 

Gemäß **AAV6** wurden 0.40 mL Diethylamin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.24 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 4:1) ergab 480 mg von **124** (91.1%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.62 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.12-4.05 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 4.03-3.96 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.80-3.65 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 3.36-3.32 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.11-2.01 (*m*, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ), 2.01-1.94 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.29 (*m*, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ), 1.28-1.19 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 101.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 67.0 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 49.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 34.4 ( $\text{S-CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2968 (m), 2930 (m), 2850 (m), 2732 (w), 2130 (w), 1997 (w), 1623 (w), 1486 (m), 1459 (m), 1441 (m), 1416 (m), 1378 (m), 1355 (m), 1301 (m), 1269 (m), 1242 (m), 1206 (m), 1145 (s), 1131 (s), 1077 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1033 (m), 1003 (m), 946 (w), 920 (w), 875 (w), 841 (w), 778 (w), 640 (w),  
594 (w), 565 (w), 477 (w), 444 (w).

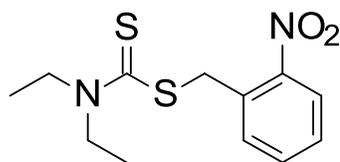
**MS (ESI+):** m/z (%) = 264 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 286 (85, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 263.1014                      gef.: 263.1009

**EA:** ber.: C: 50.15      H: 8.04      N: 5.32  
gef.: C: 49.73      H: 7.95      N: 5.30

**Darstellung von ((2-Nitrophenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (155)**

**Schl32084**



$M_r = 284.40 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 648 mg 2-Nitrobenzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 789 mg von **155** (92.5%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.32$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.97 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{NO}_2)\text{-CH-CH}$ ), 7.82 (*d*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.54 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{NO}_2)\text{-CH-CH}$ ), 7.40 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 4.96 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.99 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.70 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.24 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 149.0 ( $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{NO}_2)\text{-CH-CH}$ ), 148.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 133.5 ( $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{NO}_2)\text{-CH-CH}$ ), 133.0 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{NO}_2)\text{-CH-CH}$ ), 125.0 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 38.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3066 (w), 2976 (w), 2932 (w), 1576 (w), 1522 (vs), 1486 (s), 1458 (m), 1442 (m), 1416 (s), 1378 (m), 1343 (vs), 1300 (m), 1269 (s), 1205 (s), 1163 (m), 1142 (m), 1092 (m), 1068 (m), 1007 (m), 982 (m),

917 (m), 884 (m), 860 (m), 831 (m), 808 (m), 785 (m), 760 (m), 712 (m),  
665 (w), 581 (w), 563 (w), 499 (w), 431 (w).

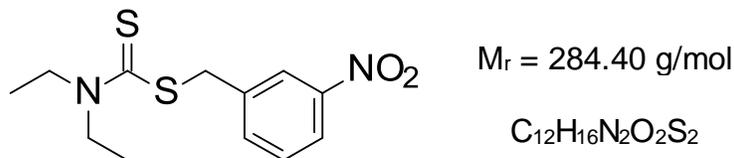
**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 284.0653                      gef.: 284.0647

**EA:**                      ber.:    C: 50.68        H: 5.67        N: 9.85  
                            gef.:    C: 50.45        H: 5.71        N: 9.53

Darstellung von ((3-Nitrophenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**156**)

Schl32086



Gemäß **AAV5** wurden 648 mg 3-Nitrobenzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 704 mg von **156** (82.5%) in Form eines gelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.17 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.19 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.03 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, C-CH-CH-CH), 7.71 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C-CH-CH-CH), 7.43 (*t*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, C-CH-CH-CH), 4.62 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.99 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.70 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.28-1.19 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 193.8 (C=S), 148.2 (CH<sub>2</sub>-C-CH-C(NO<sub>2</sub>)-CH), 139.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 133.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 129.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.1 (CH<sub>2</sub>-C-CH-C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 122.4 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 50.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (w), 2932 (w), 1525 (s), 1486 (m), 1459 (w), 1441 (w), 1416 (m), 1347 (s), 1316 (w), 1299 (w), 1268 (w), 1200 (s), 1142 (w),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1093 (w), 1073 (w), 1007 (w), 981 (m), 914 (w), 830 (w), 810 (m),  
775 (w), 720 (m), 679 (w), 576 (w), 561 (w), 495 (w), 429 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

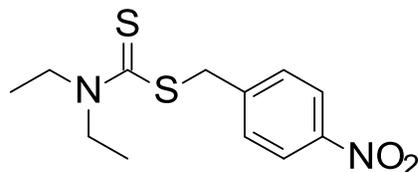
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 284.0653

gef.: 284.0643

**EA:** ber.: C: 50.68 H: 5.67 N: 9.85

gef.: C: 50.43 H: 5.79 N: 9.86

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (157)****Schl32088** $M_r = 284.40 \text{ g/mol}$  $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 1.54 g 4-Nitrobenzylbromid (7.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Kohlenstoffdisulfid (14.0 mmol, 2.0 eq) und 1.45 mL Diethylamin (14.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 1.85 g von **157** (93.0%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 70 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ), 4.66 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 4.02 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.73 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.31-1.21 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.1 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 123.8 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 50.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 47.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 40.7 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 12.7 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3076 (w), 1600 (w), 1518 (m), 1493 (m), 1421 (w), 1341 (s), 1276 (m), 1195 (m), 1086 (w), 976 (m), 913 (w), 859 (m), 826 (m), 803 (m), 712 (s), 688 (m), 498 (m), 413 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

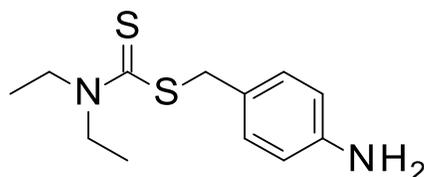
**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 284.0653                      gef.: 284.0646

**EA:** ber.: C: 50.68      H: 5.67      N: 9.85  
gef.: C: 50.72      H: 5.64      N: 9.46

**Darstellung von ((4-Aminophenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (168)**

**Schl32089**



$M_r = 254.41 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{18}N_2S_2$

440 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**Schl32088**, **157**, 1.55 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Methanol gelöst, mit 10 gew.-% Platin-(IV)-oxid versetzt und 4 Stunden unter  $H_2$ -Atmosphäre bei 40 °C gerührt. Die Lösung wird vom Katalysator abgetrennt und eingengt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 145 mg von **168** (36.7%) in Form eines braunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.13$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.15 (*d*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2-C-CH-CH-C(NH_2)$ ,  $CH_2-C-CH-CH-C(NH_2)$ ), 6.62 (*d*,  $^3J = 6.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_2-C-CH-CH-C(NH_2)$ ,  $CH_2-C-CH-CH-C(NH_2)$ ), 4.40 (*s*, 2H, S- $CH_2-C$ ), 4.02 (*q*,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3-CH_2$ ), 3.69 (*q*,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3-CH_2$ ), 1.31-1.23 (*m*, 6H,  $CH_2-CH_3$ ,  $CH_2-CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.8 ( $\underline{C=S}$ ), 145.8 ( $\underline{C(NH_2)}$ ), 130.6 ( $\underline{C(NH_2)-CH-CH}$ ,  $\underline{C(NH_2)-CH-CH}$ ), 125.2 ( $\underline{CH_2-C-CH-CH}$ ), 115.4 ( $\underline{C-CH-CH}$ ,  $\underline{C-CH-CH}$ ), 49.3 ( $\underline{CH_2-CH_3}$ ), 46.8 ( $\underline{CH_2-CH_3}$ ), 42.4 (S- $\underline{CH_2-C}$ ), 12.5 ( $\underline{CH_2-CH_3}$ ), 11.7 ( $\underline{CH_2-CH_3}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3341 (w), 2974 (w), 2930 (w), 1620 (m), 1514 (s), 1485 (s), 1457 (w), 1439 (w), 1414 (s), 1377 (w), 1353 (s), 1298 (w), 1266 (vs), 1237 (w), 1206 (s), 1177 (m), 1140 (m), 1091 (w), 1067 (m), 1005 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

981 (s), 915 (m), 827 (w), 775 (w), 746 (w), 674 (w), 638 (w), 593 (w),  
565 (w), 528 (m), 492 (m), 429 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 255 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 254.0911

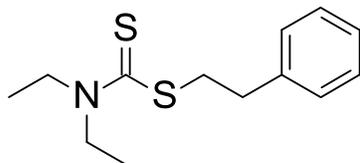
gef.: 254.0906

**EA:**

ber.:	C: 56.65	H: 7.13	N: 11.01
gef.:	C: 56.40	H: 7.34	N: 11.36

### Darstellung von Phenethyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**128**)

Schl32096



$M_r = 253.43 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{19}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.41 mL (2-Bromethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 643 mg von **128** (84.6%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.35-7.21 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.05 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.73 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.59-3.51 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 3.05-2.98 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.29 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 140.4 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 128.8 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 126.5 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 38.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 35.4 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w), 3025 (w), 2974 (m), 2931 (m), 1486 (s), 1454 (m), 1441 (m), 1416 (s), 1378 (w), 1355 (w), 1301 (w), 1268 (s), 1207 (s), 1139 (m), 1092 (w), 1073 (w), 1010 (w), 985 (w), 916 (w), 832 (w), 733 (w), 699 (w), 593 (w), 561 (w), 494 (w), 433 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

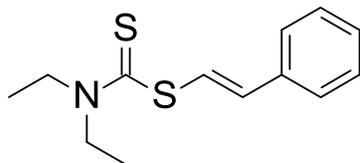
**MS (ESI+):** m/z (%) = 254 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 253.0959                      gef.: 253.0952

**EA:** ber.: C: 61.61      H: 7.56      N: 5.53  
gef.: C: 61.97      H: 7.68      N: 5.64

Darstellung von [(*E*)-Styryl]-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**129**)

Schl32097

 $M_r = 251.41 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{17}NS_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 0.39 mL (*E*)-1-Brom-2-phenylethen (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 147 mg von **129** (19.6%) in Form eines braunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.24 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 7.09 (*d*,  $^3J = 14.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{S-CH=CH}$ ), 6.76 (*d*,  $^3J = 14.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{S-CH=CH}$ ), 4.00 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.46 (*t*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.29 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.7 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 137.3 ( $\text{S-CH}=\text{CH}$ ), 136.0 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 128.9 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.4 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 126.2 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 106.7 ( $\text{S-CH}=\text{CH}$ ), 52.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 47.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (*w*), 1488 (*s*), 1442 (*m*), 1416 (*vs*), 1379 (*w*), 1351 (*m*), 1268 (*vs*), 1198 (*vs*), 1145 (*m*), 1065 (*m*), 1004 (*m*), 967 (*s*), 913 (*s*), 817 (*m*), 733 (*m*), 691 (*m*), 565 (*w*), 428 (*m*).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

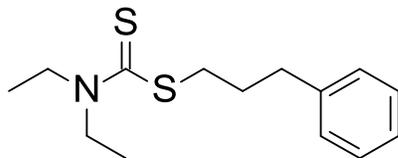
**MS (ESI+):** m/z (%) = 252 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 251.0802                      gef.: 251.0812

**EA:** ber.: C: 62.11      H: 6.82      N: 5.57  
gef.: C: 61.96      H: 6.54      N: 5.51

**Darstellung von (3-Phenylpropyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (130)**

**Schl32098**



$M_r = 267.45 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{21}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.46 mL 1-Brom-3-phenylpropan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 764 mg von **130** (95.2%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.43$  (Cyclohexan/ EtOAc 9:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.31-7.16 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.04 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.75 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.34 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 2.76 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 2.09-2.00 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.29 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.8 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 141.5 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.5 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 126.1 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 36.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 35.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 30.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2931 (w), 1484 (s), 1454 (m), 1414 (vs), 1354 (m), 1267 (vs), 1205 (s), 1140 (m), 1069 (m), 982 (s), 916 (m), 832 (m), 742 (s), 697 (vs), 656 (w), 494 (w).

Dithiocarbamat-Derivate

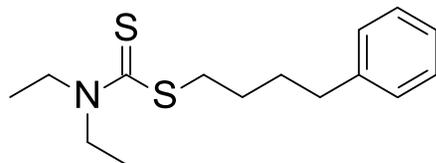
**MS (ESI+):** m/z (%) = 268 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 267.1115                      gef.: 267.1119

**EA:** ber.: C: 62.87      H: 7.91      N: 5.24  
gef.: C: 62.81      H: 7.99      N: 5.35

Darstellung von (4-Phenylbutyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**131**)

Schl32099

 $M_r = 281.48 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{23}NS_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 0.53 mL 1-Brom-4-phenylbutan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 553 mg von **131** (65.5%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.13$  (Cyclohexan).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.31-7.18 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.03 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.74 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.32 (*t*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 2.66 (*t*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.80-1.69 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.28 (*t*,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 142.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH-CH}$ ), 128.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 128.4 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 125.9 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 49.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 37.2 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 35.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 30.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 28.4 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2931 (w), 1484 (s), 1454 (m), 1413 (vs), 1354 (m), 1266 (vs), 1206 (s), 1141 (m), 1070 (m), 983 (s), 916 (m), 832 (m), 743 (m), 698 (s), 565 (w).

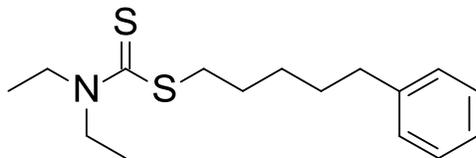
**MS (ESI+):** m/z (%) = 282 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 281.1272                      gef.: 281.1274

**EA:** ber.: C: 64.00      H: 8.24      N: 4.98  
gef.: C: 64.01      H: 8.31      N: 4.85

**Darstellung von (5-Phenylpentyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (132)**

**Schl32102**



$M_r = 295.51 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{25}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.33 mL 1-Brom-5-phenylpentan (1.76 mmol, 1.0 eq), 0.27 mL Kohlenstoffdisulfid (3.52 mmol, 2.0 eq) und 0.26 mL Diethylamin (3.52 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 498 mg von **132** (95.7%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.41$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.34-7.18 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.05 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.75 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.31 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2$ -), 2.65 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.81-1.65 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.56-1.44 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.30 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 142.6 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 128.4 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 125.8 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 49.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 37.2 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 35.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ), 28.7 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2930 (w), 1484 (m), 1453 (m), 1414 (s), 1355 (m), 1267 (s), 1206 (s), 1141 (m), 1069 (w), 984 (m), 916 (m), 832 (m), 745 (m), 698 (vs), 565 (m).

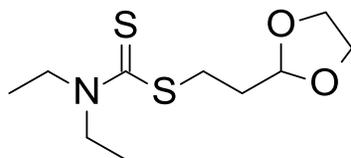
**MS (ESI+):** m/z (%) = 296 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 295.1428                      gef.: 295.1439

**EA:** ber.: C: 65.03      H: 8.53      N: 4.74  
gef.: C: 64.84      H: 8.84      N: 4.88

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (125)**

**Schl32116**



$M_r = 249.39 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_{19}NO_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.36 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 598 mg von **125** (78.9%) in Form eines gelbbraunes Öls.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.91 (*t*,  $^3J = 4.6 \text{ Hz}$ , 1H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.04-3.66 (*m*, 8H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.34 (*t*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O}$ ), 2.07-1.99 (*m*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O}$ ), 1.22 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

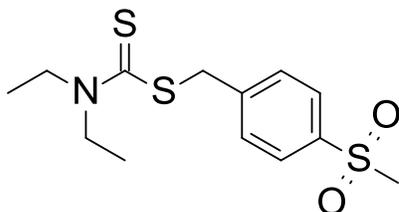
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 103.4 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-O}$ ), 65.1 (O- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 49.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 33.1 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 31.5 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 12.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 1486 (m), 1414 (vs), 1355 (m), 1267 (vs), 1205 (s), 1131 (vs), 981 (m), 916 (m), 864 (m), 831 (m), 563 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 250 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 272 (30,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_{10}H_{19}NO_2S_2$   
ber.: 249.0857                      gef.: 249.0878

**EA:**                      ber.:    C: 48.16        H: 7.68        N: 5.62  
                             gef.:    C: 48.14        H: 7.73        N: 5.47

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (162)****Schl32118** $M_r = 317.49 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{19}NO_2S_3$ 

Gemäß **AAV5** wurden 747 mg 4-(Methylsulfonyl)benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 449 mg von **162** (47.2%) in Form eines gelbbraunen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.30$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 86 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.82 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.56 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 4.62 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.99 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.70 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.00 (*s*, 3H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_3$ ), 1.32-1.20 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 143.8 ( $\text{C-SO}_2\text{Me}$ ), 139.3 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 130.3 ( $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ,  $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 50.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 47.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 44.6 ( $\text{SO}_2\text{-CH}_3$ ), 40.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2993 (w), 2933 (w), 1486 (m), 1456 (w), 1422 (m), 1381 (w), 1352 (w), 1312 (w), 1293 (s), 1268 (s), 1206 (s), 1186 (w), 1143 (vs),

1086 (s), 1071 (s), 1011 (m), 982 (m), 958 (m), 918 (s), 850 (m), 833 (m),  
820 (m), 768 (s), 745 (s), 700 (w), 651 (m), 545 (s), 518 (vs), 502 (w),  
484 (w), 436 (w), 412 (w).

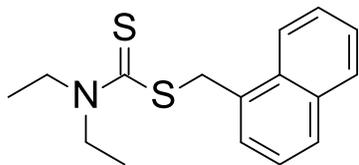
**MS (ESI+):** m/z (%) = 318 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 317.0577                      gef.: 317.0590

**EA:**                      ber.:    C: 49.18        H: 6.03        N: 4.41  
                             gef.:    C: 49.14        H: 6.05        N: 4.34

**Darstellung von (1-Naphthylmethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (134)**

**Schl32120**



$M_r = 289.46 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{19}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 530 mg 1-(Chlormethyl)naphthalen (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 795 mg von **134** (91.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.30$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 68 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14-8.08 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.89-7.78 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.62-7.39 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 5.00 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 4.07 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.66 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.34-1.18 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 134.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 132.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 131.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 128.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 128.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 128.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 126.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 126.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 125.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 124.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 49.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 40.6 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2976 (w), 1484 (s), 1416 (s), 1377 (m), 1355 (m), 1300 (m), 1269 (s), 1199 (s), 1137 (s), 1070 (m), 978 (m), 917 (m), 829 (m), 801 (m), 774 (vs), 632 (m), 561 (m), 475 (m), 423 (s).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

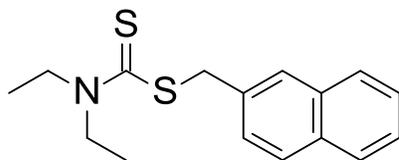
**MS (ESI+):** m/z (%) = 290 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 289.0959                      gef.: 289.0957

**EA:** ber.: C: 66.39      H: 6.62      N: 4.84  
gef.: C: 66.36      H: 6.68      N: 4.69

**Darstellung von (2-Naphthylmethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (135)**

**Schl32121**



$M_r = 289.46 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{19}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 530 mg 2-(Brommethyl)naphthalen (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 699 mg von **135** (80.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Cyclohexan/ EtOAc 9:1).

**Fp.:** 58 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.86-7.75 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.52-7.40 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 4.72 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.05 (*q*,  $^3\text{J} = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3\text{J} = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 1.32-1.21 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 133.7 ( $\text{C}_q(\text{Naphthyl})$ ), 133.4 ( $\text{C}_q(\text{Naphthyl})$ ), 132.8 ( $\text{C}_q(\text{Naphthyl})$ ), 128.4 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 128.3 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 127.9 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 127.8 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 127.5 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 126.3 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 126.0 ( $\text{C}_t(\text{Naphthyl})$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 42.6 (S- $\text{CH}_2$ -C), 12.6 ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 1486 (s), 1454 (w), 1414 (s), 1377 (m), 1350 (m), 1297 (m), 1266 (s), 1201 (s), 1141 (m), 1068 (m), 1005 (m), 980 (m), 910 (m), 860 (m), 820 (s), 759 (s), 566 (w), 473 (vs).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

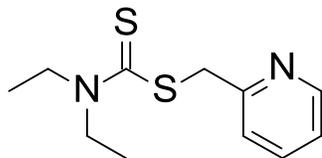
**MS (ESI+):** m/z (%) = 290 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 289.0959                      gef.: 289.0946

**EA:** ber.: C: 66.39      H: 6.62      N: 4.84  
gef.: C: 66.47      H: 6.64      N: 4.79

**Darstellung von (2-Pyridylmethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (303)**

**Schl32124**



$M_r = 240.39 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{16}N_2S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 2289 mg Kaliumphosphat (10.5 mmol, 3.5 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 759 mg 2-(Brommethyl)pyridinhydrobromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 699 mg von **303** (96.5%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.33$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.40 (*d*,  $^3J = 4.1 \text{ Hz}$ , 1H, C-N-CH), 7.50 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 1H, C-N-CH-CH-CH), 7.34 (*d*,  $^3J = 6.7 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH), 7.02 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 1H, C-N-CH-CH-CH), 4.61 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.89 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.62 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.18-1.08 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 156.9 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -N-CH), 149.3 (C-N- $\underline{\text{C}}$ H), 136.7 (C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 123.8 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH), 122.3 (CH<sub>2</sub>-C-N-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 49.8 ( $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.8 ( $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 43.4 (S- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 1590 (w), 1485 (m), 1415 (vs), 1377 (w), 1354 (m), 1300 (w), 1267 (s), 1200 (s), 1141 (m), 1068 (m), 982 (s), 916 (s), 589 (m), 402 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

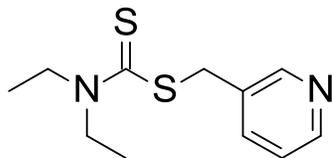
**MS (ESI+):** m/z (%) = 241 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 240.0755                      gef.: 240.0735

**EA:** ber.: C: 54.96      H: 6.71      N: 11.65  
gef.: C: 54.62      H: 6.79      N: 11.60

Darstellung von (3-Pyridylmethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**304**)

Schl32125



Mr = 240.39 g/mol

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 2289 mg Kaliumphosphat (10.5 mmol, 3.5 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 759 mg 3-(Brommethyl)pyridinhydrobromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 647 mg von **304** (89.7%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.24 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.50 (*s*, 1H, C-CH-N), 8.36 (*d*, <sup>3</sup>J = 5.9 Hz, 1H, C-CH-N-CH), 7.61 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-N), 7.16-7.07 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-N), 4.45 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.90 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.60 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.15 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.1 (C=S), 150.3 (C-CH-N), 148.5 (C-CH-CH-CH-N), 136.9 (C-CH-CH-CH-N), 132.8 (S-CH<sub>2</sub>-C), 123.4 (C-CH-CH-CH-N), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 38.7 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 1574 (w), 1486 (s), 1416 (vs), 1353 (m), 1300 (m), 1268 (vs), 1202 (vs), 1141 (s), 1068 (m), 981 (s), 916 (s), 824 (m), 709 (vs), 628 (m), 562 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 241 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 240.0755

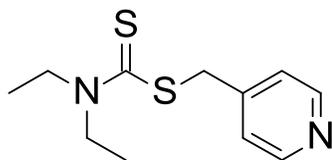
gef.: 240.0744

**EA:** ber.: C: 54.96 H: 6.71 N: 11.65

gef.: C: 54.73 H: 6.77 N: 11.38

**Darstellung von (4-Pyridylmethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (161)**

**Schl32126**



$M_r = 240.39 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{16}N_2S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 2289 mg Kaliumphosphat (10.5 mmol, 3.5 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 759 mg 4-(Brommethyl)pyridinhydrobromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 705 mg von **161** (97.8%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.78 (*d*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-N, C-CH-CH-N), 7.40 (*d*,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-N, C-CH-CH-N), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.99 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.70 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.28-1.20 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 149.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH-N}$ ), 146.2 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{-N}$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{-N}$ ), 124.2 (C- $\underline{\text{C}}\text{-CH-N}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{-CH-N}$ ), 50.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 47.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 40.3 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 12.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (w), 1597 (m), 1487 (s), 1412 (vs), 1353 (m), 1268 (s), 1204 (s), 1141 (m), 1067 (m), 981 (s), 916 (m), 869 (w), 829 (m), 705 (w), 569 (m), 475 (m), 430 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

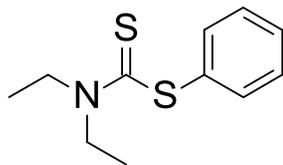
**MS (ESI+):** m/z (%) = 241 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 240.0755                      gef.: 240.0738

**EA:** ber.: C: 54.96      H: 6.71      N: 11.65  
gef.: C: 54.58      H: 6.81      N: 11.68

### Darstellung von Phenyl-*N,N*-diethylcarbamothioat (**133**)

Schl32130



$M_r = 225.37 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{15}NS_2$

0.31 mL Diethylamin (3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.26 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 30 Minuten gerührt und anschließend wurde langsam 0.47 mL Chlormethandithiosäurephenylester (3.6 mmol, 1.2 eq) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 605 mg von **133** (88.6%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.33$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.55-7.37 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 4.03 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.85 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.40 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 137.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.1 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 129.2 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 129.1 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 50.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 47.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 12.9 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 2931 (w), 1665 (w), 1484 (m), 1456 (w), 1439 (m), 1413 (vs), 1377 (m), 1353 (s), 1299 (m), 1266 (vs), 1203 (vs), 1141 (s), 1090 (w), 1066 (s), 1007 (m), 976 (s), 916 (s), 825 (m), 773 (w), 742 (vs), 708 (m), 685 (vs), 614 (w), 590 (w), 562 (w), 504 (m), 443 (w), 420 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

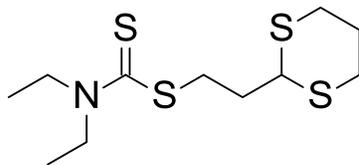
**MS (ESI+):** m/z (%) = 226 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 225.0646                      gef.: 225.0635

**EA:** ber.: C: 58.62      H: 6.71      N: 6.21  
gef.: C: 58.79      H: 6.71      N: 6.13

**Darstellung von (2-(1,3-Dithian-2-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (126)**

**Schl32132**



$M_r = 295.55 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{21}NS_4$

790 mg (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**Schl32025**, **124**, 3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.33 mL Propan-1,3-dithiol (3.3 mmol, 1.1 eq) wurden in 25 mL Chloroform gelöst, mit 130 mg Iod (1.0 mmol, 0.33 eq) versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit je 25 mL 0.1M Natriumthiosulfatlösung und 1M NaOH-Lösung abgebrochen, mit Chloroform extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 574 mg von **126** (64.7%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.56$  (EtOAc).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.56 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 1H,  $CH_2-CH-S$ ), 4.17-4.09 (*m*, 2H,  $CH-S-CHH-CH_2$ ,  $CH-S-CHH-CH_2$ ), 4.03-3.88 (*m*, 2H,  $CH-S-CHH-CH_2$ ,  $CH-S-CHH-CH_2$ ), 3.74-3.62 (*m*, 4H,  $CH_2-CH_3$ ,  $CH_2-CH_3$ ), 3.36-3.30 (*m*, 2H,  $S-CH_2-CH_2$ ), 2.89-2.70 (*m*, 2H,  $S-CH_2-CH_2$ ), 2.11-1.81 (*m*, 2H,  $S-CH_2-CHH-CH_2-S$ ,  $S-CH_2-CHH-CH_2-S$ ), 1.25-1.15 (*m*, 6H,  $CH_2-CH_3$ ,  $CH_2-CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.4 ( $C=S$ ), 101.0 ( $CH_2-\underline{C}H-S$ ), 66.9 ( $S-\underline{C}H_2-CH_2-\underline{C}H_2-S$ ), 49.4 ( $\underline{C}H_2-CH_3$ ), 46.7 ( $\underline{C}H_2-CH_3$ ), 34.3 ( $S-\underline{C}H_2-CH_2-CH$ ), 31.7 ( $S-CH_2-\underline{C}H_2-CH$ ), 25.8 ( $S-CH_2-\underline{C}H_2-CH_2-S$ ), 12.5 ( $CH_2-\underline{C}H_3$ ), 11.7 ( $CH_2-\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2971 (w), 1646 (m), 1486 (m), 1414 (s), 1377 (m), 1355 (m), 1267 (s), 1205 (s), 1129 (vs), 1075 (s), 1032 (m), 1002 (s), 917 (m), 832 (m), 777 (w), 663 (w).

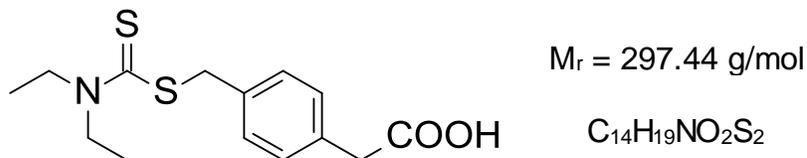
**MS (ESI+):** m/z (%) = 296 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>4</sub>  
ber.: 295.0557                      gef.: 295.0566

**EA:** ber.: C: 44.70      H: 7.16      N: 4.74  
gef.: C: 44.96      H: 7.24      N: 4.51

**Darstellung von 2-[4-(Diethylthiocarbamoylsulfanylmethyl)phenyl]essigsäure (172)**

**Schl32136**



500 mg 4-(Brommethyl)phenylessigsäure (2.18 mmol, 1.0 eq) und 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (8.73 mmol, 4.0 eq) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst, auf 0 °C gekühlt, 5 Minuten gerührt und anschließend langsam 0.90 mL Diethylamin (8.73 mmol, 4.0 eq) versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 18 Stunden gerührt, mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/ HCOOH 95:5:0.1) ergab 625 mg von **172** (96.7%) in Form von farblosen Kristallen.

**DC:**  $R_f = 0.37$  (DCM/ MeOH/ HCOOH 95:5:0.1).

**Fp.:** 94 °C

**$^1H$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.28 (*sbr*, 1H, COOH), 7.29 (*d*,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH, CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 7.16 (*d*,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C-CH, S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 4.44 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.94 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.69 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.50 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 1.16 (*t*,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.1 (C=S), 173.1 (COOH), 135.1 (C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 134.7 (C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 130.0 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH, S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH),

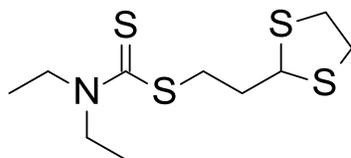
129.6 (C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 49.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 44.3 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 39.9 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-COOH), 12.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2932 (w), 1700 (s), 1484 (m), 1414 (vs), 1335 (m), 1267 (s), 1243 (s), 1196 (s), 1141 (m), 1085 (m), 981 (m), 915 (s), 822 (m), 726 (w), 674 (s).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 298 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 320 (30, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 297.0857                      gef.: 297.0859

**EA:** ber.: C: 56.53      H: 6.44      N: 4.71  
gef.: C: 56.62      H: 6.61      N: 4.66

**Darstellung von (2-(1,3-Dithiolan-2-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (127)****Schl32138** $M_r = 281.52 \text{ g/mol}$  $C_{10}H_{19}NS_4$ 

468 mg (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**Schl32116**, **125**, 1.78 mmol, 1.0 eq) und 0.16 mL Ethan-1,2-dithiol (1.96 mmol, 1.1 eq) wurden in 25 mL Chloroform gelöst, mit 130 mg Iod (1.0 mmol, 0.33 eq) und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde anschließend mit je 25 mL 0.1M Natriumthiosulfatlösung und 1M NaOH-Lösung abgebrochen, mit Chloroform extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/EtOAc 5:1) ergab 232 mg von **127** (46.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.40$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.59 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, S- $CH_2$ - $CH_2$ -CH-S), 4.01 (*q*,  $^3J = 6.9$  Hz,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 3.41 (*t*,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H, S- $CH_2$ - $CH_2$ -CH-O), 3.26-3.16 (*m*, 4H, S- $CH_2$ - $CH_2$ -S), 2.19 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, S- $CH_2$ - $CH_2$ -CH-S), 1.32-1.19 (*m*, 6H,  $CH_2$ - $CH_3$ ,  $CH_2$ - $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 52.5 (S- $CH_2$ - $CH_2$ - $\underline{C}H$ -S), 49.6 ( $\underline{C}H_2$ - $CH_3$ ), 46.8 ( $\underline{C}H_2$ - $CH_3$ ), 38.6 (S- $\underline{C}H_2$ - $CH_2$ -CH), 38.5 (S- $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_2$ -S), 35.7 (S- $CH_2$ - $\underline{C}H_2$ -CH), 12.6 ( $CH_2$ - $\underline{C}H_3$ ), 11.7 ( $CH_2$ - $\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 2972 (w), 2927 (w), 1485 (s), 1457 (w), 1439 (m), 1414 (vs), 1377 (m), 1353 (m), 1300 (m), 1267 (vs), 1204 (s), 1140 (m), 1092 (m),

Experimenteller Teil

---

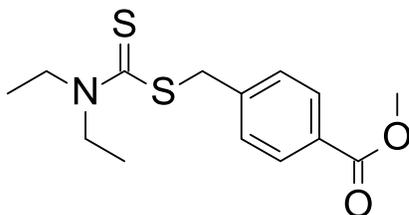
Dithiocarbamat-Derivate

1068 (m), 1008 (m), 982 (m), 916 (m), 851 (m), 831 (m), 774 (w), 742 (w),  
680 (w), 592 (w), 563 (w), 497 (w), 465 (w), 429 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 282 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>4</sub>  
ber.: 281.0400                      gef.: 281.0390

**EA:**                      ber.:    C: 42.66        H: 6.80        N: 4.98  
                              gef.:    C: 42.67        H: 6.84        N: 4.96

**Darstellung von Methyl-4-(diethylthiocarbamoylsulfanylmethyl)benzoat (173)****Schl32150** $M_r = 297.44 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{19}NO_2S_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 1215 mg 4-(Brommethyl)benzoesäuremethylester (5.0 mmol, 1.0 eq), 0.60 mL Kohlenstoffdisulfid (10.0 mmol, 2.0 eq) und 1.04 mL Diethylamin (10.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 1385 mg von **173** (93.1%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 65 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.96 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-COOMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-COOMe}$ ), 7.45 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-COOMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-COOMe}$ ), 4.60 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.02 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.89 (*s*, 3H  $\text{C(=O)-O-CH}_3$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.27 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 166.9 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 142.0 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 129.9 ( $\text{CH-C-COOMe}$ ,  $\text{CH-C-COOMe}$ ), 129.4 ( $\text{CH-CH-C-COOMe}$ ,  $\text{CH-CH-C-COOMe}$ ), 129.2 ( $\text{C-COOMe}$ ), 52.2 ( $\text{C(=O)-O-CH}_3$ ), 49.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 41.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2982 (w), 1712 (s), 1490 (w), 1415 (m), 1353 (w), 1280 (s), 1205 (m), 1146 (w), 1109 (m), 986 (m), 916 (m), 863 (m), 836 (w), 783 (w), 732 (s), 696 (w), 507 (w), 438 (w).

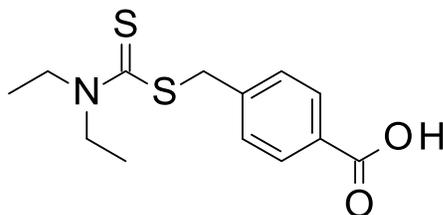
**MS (ESI+):** m/z (%) = 298 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 297.0857                      gef.: 297.0864

**EA:** ber.: C: 56.53      H: 6.44      N: 4.71  
gef.: C: 56.36      H: 6.48      N: 4.99

**Darstellung von 4-((Diethylthiocarbamoyl)sulfanylmethyl)benzoesäure (173)**

**Schl32153**



$M_r = 283.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}NO_2S_2$

700 mg Methyl-4-((diethylthiocarbamoyl)sulfanylmethyl)benzoat (**Schl32150**, **173**, 2.35 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Methanol gelöst, auf 40 °C erwärmt, mit 5 mL 1M NaOH-Lösung versetzt und 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 200 mL Dichlormethan verdünnt und fünfmal gegen je 75 mL 1M NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 599 mg von **174** (70.5%) als farbloser Feststoff erhalten.

**Fp.:** 198 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.85 (*s*, 1H, COOH), 7.84 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH), 7.46 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH), 4.57 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.93 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.70 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.22-1.11 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.6 (C=S), 167.6 (C=O), 142.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2 (C-COOH), 123.0 (CH-C-COOH, CH-C-COOH), 129.8 (CH-CH-C-COOH, CH-CH-C-COOH), 49.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 39.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 13.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (w), 1683 (s), 1608 (w), 1490 (m), 1416 (s), 1269 (s), 1208 (m), 1146 (w), 1118 (w), 1072 (w), 1006 (m), 917 (m), 864 (m), 789 (w), 737 (s), 541 (m), 507 (w), 441 (w).

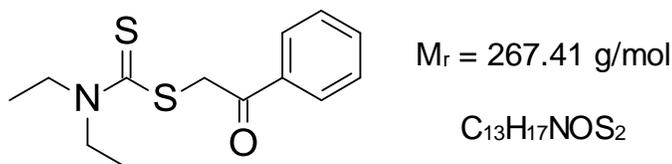
**MS (ESI+):** m/z (%) = 284 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 283.0701                      gef.: 283.0688

**EA:** ber.: C: 55.09      H: 6.05      N: 4.94  
gef.: C: 54.67      H: 6.04      N: 4.96

### Darstellung von Phenacyl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**305**)

Schl32154



Gemäß **AAV5** wurden 597 mg 2-Bromacetophenon (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 756 mg von **305** (95.7%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 105 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.06 (*d*,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H, C(=O)-C-CH-CH-CH, C(=O)-C-CH-CH-CH), 7.61-7.55 (*m*, 1H, C(=O)-C-CH-CH-CH), 7.48 (*t*,  $^3J = 7.5$  Hz, 2H, C(=O)-C-CH-CH-CH, C(=O)-C-CH-CH-CH), 4.90 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.00 (*q*,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.82 (*q*,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.33 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 193.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.2 (C(=O)- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH-CH), 133.6 (C(=O)-C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ ), 128.8 (C(=O)-C- $\underline{\text{C}}$ H, C(=O)-C- $\underline{\text{C}}$ H), 128.6 (C(=O)-C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C(=O)-C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 50.2 ( $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.2 ( $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 45.2 (S- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-C(=O)), 12.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2979 (w), 1684 (s), 1594 (w), 1492 (s), 1444 (m), 1421 (s), 1357 (m), 1296 (w), 1271 (s), 1203 (vs), 1141 (m), 1064 (m), 996 (s), 980 (s), 916 (m), 833 (m), 773 (w), 751 (vs), 689 (s), 647 (s), 562 (m), 496 (w), 428 (m).

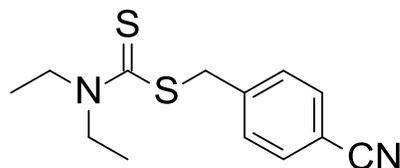
**MS (ESI+):** m/z (%) = 268 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 267.0752                      gef.: 267.0763

**EA:** ber.: C: 58.39      H: 6.41      N: 5.24  
gef.: C: 58.29      H: 6.47      N: 5.07

**Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (158)**

**Schl32155**



$M_r = 264.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}N_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 1764 mg 4-(Brommethyl)benzonnitril (9.0 mmol, 1.0 eq), 1.08 mL Kohlenstoffdisulfid (19.0 mmol, 2.0 eq) und 1.86 mL Diethylamin (18.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 2177 mg von **158** (91.5%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 65 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.56 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.49 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 4.61 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.1 (C=S), 142.8 (C-CH-CH-C-CN), 132.4 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.1 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 118.9 (C-CN), 111.1 (C-CN), 50.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2971 (w), 2228 (w), 1605 (w), 1499 (m), 1459 (w), 1419 (m), 1353 (w), 1298 (w), 1273 (m), 1204 (m), 1148 (w), 1069 (m), 1005 (m), 915 (w), 891 (w), 827 (m), 756 (w), 549 (s), 500 (w), 437 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 265 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 264.0755

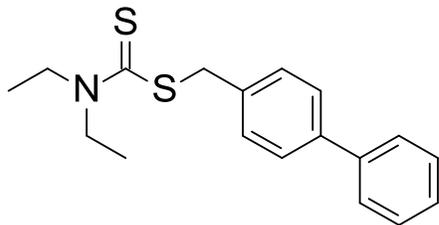
gef.: 264.0766

**EA:** ber.: C: 59.05 H: 6.10 N: 10.59

gef.: C: 58.97 H: 6.10 N: 10.68

Darstellung von ((Biphenyl-4-yl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**136**)

Schl32156

 $M_r = 315.50 \text{ g/mol}$  $C_{18}H_{21}NS_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 741 mg 4-(Brommethyl)biphenyl (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 7:1) ergab 734 mg von **136** (77.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.34$  (Cyclohexan/ EtOAc 7:1).

**Fp.:** 61 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.62-7.54 (*m*, 4H, Ph-C-CH-CH-CH, Ph-C-CH-CH-CH), 7.49-7.41 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2$ -C-CH-CH-C-Ph,  $\text{CH}_2$ -C-CH-CH-C-Ph), 7.38-7.32 (*m*, 1H, Ph-C-CH-CH-CH), 4.62 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.07 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 3.74 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 1.34-1.25 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 140.8 ( $\text{CH}_2$ -C-CH-CH-C- $\underline{\text{C}}$ -CH), 140.5 ( $\text{CH}_2$ -C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ -C-CH), 135.2 ( $\underline{\text{C}}$ -CH-CH-C-C-CH), 130.0 (Ph-C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH, Ph-C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 128.9 ( $\text{CH}_2$ -C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-C,  $\text{CH}_2$ -C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-C), 127.5 (Ph-C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH, Ph-C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH,  $\text{CH}_2$ -C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-C,  $\text{CH}_2$ -C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-C), 127.2 (Ph-C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 49.7 ( $\underline{\text{C}}$ H $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ), 46.9 ( $\underline{\text{C}}$ H $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ), 42.0 (S- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -C), 12.6 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2971 (w), 1486 (s), 1453 (w), 1440 (w), 1415 (s), 1379 (w), 1352 (w), 1297 (w), 1265 (m), 1207 (m), 1142 (m), 1074 (w), 1066 (w), 1006 (m), 980 (m), 919 (m), 851 (m), 833 (m), 770 (m), 744 (vs), 695 (s), 554 (w), 499 (m).

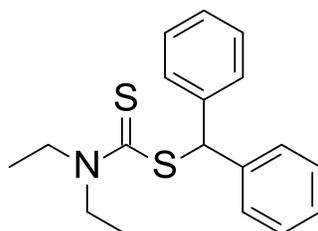
**MS (ESI+):** m/z (%) = 316 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 315.1115                      gef.: 315.1108

**EA:** ber.: C: 68.52      H: 6.71      N: 4.44  
gef.: C: 68.84      H: 6.75      N: 4.32

### Darstellung von Benzhydryl-*N,N*-diethyldithiocarbamat (137)

Schl32157



$M_r = 315.50 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{21}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 741 mg Bromdiphenylmethan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 845 mg von **137** (89.3%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.44$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 76 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.43-7.20 (*m*, 10H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 6.61 (*s*, 1H, S-CH-C), 3.99 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.76 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.33-1.22 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 140.9 ( $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ), 128.5 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 127.2 ( $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH-C-CH-CH-CH}$ ), 126.2 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 59.9 ( $\text{C-CH-C}$ ), 49.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 12.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3054 (w), 3022 (w), 2983 (w), 2931 (w), 1582 (w), 1486 (m), 1449 (m), 1416 (s), 1381 (w), 1353 (w), 1295 (w), 1266 (m), 1203 (s),

1141 (m), 1093 (w), 1074 (w), 1028 (w), 1007 (w), 985 (m), 915 (w),  
855 (w), 827 (w), 747 (w), 730 (m), 696 (vs), 626 (m), 618 (m), 584 (m),  
569 (w), 511 (w), 472 (w), 431 (w).

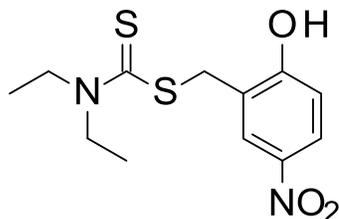
**MS (ESI+):** m/z (%) = 316 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 315.1115                      gef.: 315.1111

**EA:**                      ber.:    C: 68.52        H: 6.71        N: 4.44  
                              gef.:    C: 68.27        H: 6.72        N: 4.45

**Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (163)**

**Schl32158**



$M_r = 300.40 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{16}N_2O_3S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 696 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 629 mg von **163** (69.8%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.26$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.84 (*sbr*, 1H, OH), 8.10 (*s*, 1H, C-CH-C( $\text{NO}_2$ )), 8.03 (*d*,  $^3J = 9.0 \text{ Hz}$ , 1H, C( $\text{NO}_2$ )-CH-CH-C-OH), 6.93 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 1H, C( $\text{NO}_2$ )-CH-CH-C-OH), 4.78 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.73 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.28 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 (C=S), 161.4 (C-OH), 140.7 (C-NO<sub>2</sub>), 127.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 125.5 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 117.5 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 51.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 38.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 14.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2977 (w), 1699 (w), 1583 (w), 1488 (s), 1418 (s), 1333 (vs), 1268 (vs), 1142 (s), 1075 (s), 981 (m), 911 (m), 831 (m), 748 (m), 639 (m), 430 (m).

Experimenteller Teil

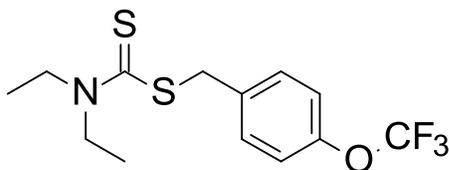
---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 301 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 300.0602                      gef.: 300.0612

**EA:** ber.: C: 47.98      H: 5.37      N: 9.33  
gef.: C: 47.59      H: 5.61      N: 8.96

**Darstellung von ([4-(Trifluormethoxy)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (144)****Schl32160** $M_r = 323.40 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{16}F_3NOS_2$ 

Gemäß **AAV5** wurden 500 mg 4-(Trifluormethoxy)benzylbromid (1.96 mmol, 1.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (3.92 mmol, 2.0 eq) und 0.41 mL Diethylamin (3.92 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 557 mg von **144** (87.9%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.38$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 7.11 (*d*,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 4.54 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.01 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.69 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.24 (*t*,  $^3J = 7.0$  Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.6 (C=S), 148.4 (C-OCF<sub>3</sub>), 135.6 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 130.8 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 121.8 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 120.5 (*q*,  $^1J_{\text{C,F}} = 257.2$  Hz, C-CH-CH-C-O-CF<sub>3</sub>), 49.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2979 (w), 1507 (w), 1487 (m), 1459 (w), 1443 (w), 1416 (m), 1380 (w), 1355 (w), 1299 (w), 1252 (vs), 1206 (s), 1190 (vs), 1156 (vs), 1093 (m), 1068 (m), 1008 (m), 982 (m), 917 (m), 867 (w), 830 (m), 777 (w), 522 (w), 433 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

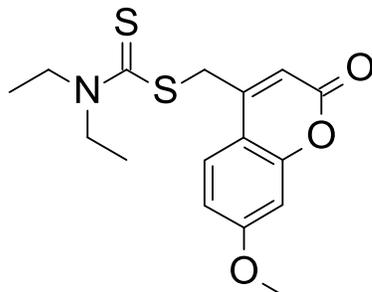
**MS (ESI+):** m/z (%) = 324 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 323.0625                      gef.: 323.0625

**EA:** ber.: C: 48.28      H: 4.99      N: 4.33  
gef.: C: 48.04      H: 5.10      N: 4.57

**Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (177)**

**Schl32175**



$M_r = 337.46 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{19}NO_3S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 404 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (1.5 mmol, 1.0 eq), 0.18 mL Kohlenstoffdisulfid (3.0 mmol, 2.0 eq) und 0.18 mL Diethylamin (3.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 169 mg von **177** (25.1%) in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Pentan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 98 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.63 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.86 (*dd*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.82-6.79 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.39 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.74 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.28 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 162.9 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.1 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 155.7 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 150.7 (C(=O)-O- $\underline{\text{C}}$ ), 125.8 (C- $\underline{\text{CH}}$ -CH-C-OMe), 112.8 (C- $\underline{\text{CH}}$ -C(=O)), 112.2 (C-CH- $\underline{\text{CH}}$ -C-OMe), 101.2 (C- $\underline{\text{CH}}$ -C-OMe), 55.9 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 50.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 47.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 37.7 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 12.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3082 (w), 2967 (w), 2923 (w), 1705 (vs), 1608 (m), 1557 (vs), 1490 (m), 1454 (m), 1417 (s), 1386 (s), 1346 (m), 1283 (m), 1268 (s), 1224 (vs), 1208 (m), 1199 (m), 1146 (m), 1051 (m), 1022 (m), 986 (s), 975 (m), 907 (m), 867 (vs), 844 (vs), 824 (vs), 817 (m), 797 (m), 773 (m), 736 (m), 713 (m), 692 (m), 682 (m), 641 (m), 613 (m), 590 (m), 576 (m), 558 (m), 531 (m), 522 (m), 487 (m), 454 (s), 431 (m).

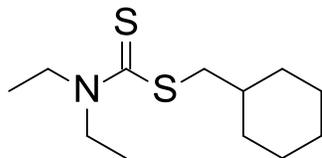
**MS (ESI+):** m/z (%) = 338 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 337.0806                      gef.: 337.0811

**EA:** ber.: C: 56.95      H: 5.68      N: 4.15  
gef.: C: 57.41      H: 5.85      N: 4.27

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (178)**

**Schl32178**



$M_r = 245.45 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{23}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.42 mL (Brommethyl)cyclohexan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 330 mg von **178** (44.8%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.51$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.01 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.74 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.27-3.24 (*m*, 1H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}$ ), 3.18 (*d*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}$ ), 1.89-1.80 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 1.74-1.56 (*m*, 6H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 1.29-1.20 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.06-0.91 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 44.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}$ ), 37.3 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.4 ( $\text{CH}_2_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.1 ( $\text{CH}_2_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 12.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 2920 (s), 2849 (w), 1482 (s), 1445 (m), 1412 (vs), 1377 (m), 1354 (m), 1300 (m), 1264 (vs), 1206 (s), 1140 (m), 1115 (m), 1092 (m), 1068 (m), 1008 (m), 983 (s), 961 (w), 916 (m), 902 (w), 831 (m), 775 (w), 737 (w), 591 (w), 564 (w), 498 (w), 461 (w), 432 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

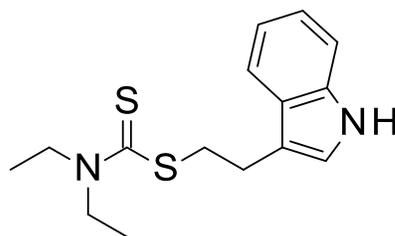
**MS (ESI+):** m/z (%) = 246 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 245.1272                      gef.: 245.1275

**EA:** ber.: C: 58.72      H: 9.45      N: 5.71  
gef.: C: 58.71      H: 9.38      N: 5.67

**Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (179)**

**Schl32189**



$M_r = 292.46 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{20}N_2S_2$

Gemäß **AAV6** wurden 0.78 mL Diethylamin (7.5 mmol, 2.1 eq), 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 2.1 eq) und 785 mg 3-(2-Bromethyl)indol (3.5 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 915 mg von **179** (89.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.41$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 91 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.13 (*sbr*, 1H, *NH*), 7.76 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C-CH}$ ), 7.34 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{N-C-CH}$ ), 7.23-7.11 (*m*, 2H,  $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ), 7.04 (*s*, 1H,  $\text{C-CH-NH}$ ), 4.06 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.73 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.65 (*t*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 3.20 (*t*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.33-1.23 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.4 ( $\text{NH-C-CH}$ ), 127.5 ( $\text{NH-C-C}$ ), 122.2 ( $\text{C-CH-NH}$ ), 122.1 ( $\text{NH-C-CH-CH}$ ), 119.4 ( $\text{NH-C-CH-CH-CH}$ ), 119.2 ( $\text{NH-C-C-CH}$ ), 114.8 ( $\text{NH-CH-C}$ ), 111.3 ( $\text{NH-C-CH}$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 37.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 25.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3323 (w), 3055 (w), 2976 (w), 2931 (w), 1486 (s), 1455 (w), 1415 (vs), 1372 (m), 1353 (m), 1339 (m), 1299 (m), 1266 (vs), 1242 (s), 1203 (vs), 1129 (m), 1092 (m), 1068 (m), 1043 (m), 1007 (m), 982 (s), 915 (w), 892 (w), 832 (m), 811 (m), 779 (w), 740 (vs), 633 (w), 590 (w), 495 (m), 483 (m), 462 (m), 449 (m), 424 (s).

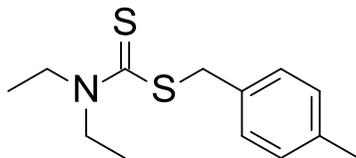
**MS (ESI+):** m/z (%) = 293 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 292.1068                      gef.: 292.1058

**EA:**                      ber.:    C: 61.60        H: 6.89        N: 9.58  
                              gef.:    C: 61.51        H: 6.90        N: 9.37

**Darstellung von (*p*-Tolylmethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**141**)**

Schl32229



Mr = 253.43 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-4-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 683 mg von **141** (89.9%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.42 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.28 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, C-*CH*-CH-C-CH<sub>3</sub>, C-*CH*-CH-C-CH<sub>3</sub>), 7.12 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, C-*CH*-*CH*-C-CH<sub>3</sub>, C-*CH*-*CH*-C-CH<sub>3</sub>), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.04 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.33 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.22 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.5 (C=S), 137.3 (C-CH<sub>3</sub>), 132.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 129.4 (C-CH-CH-C, C-CH-CH-C), 49.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.3 (C-CH<sub>3</sub>), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (w), 2931 (w), 1513 (w), 1483 (vs), 1456 (m), 1440 (m), 1413 (vs), 1377 (m), 1353 (m), 1300 (m), 1266 (vs), 1205 (vs), 1140 (s), 1091 (w), 1068 (m), 1007 (s), 982 (s), 916 (m), 860 (w), 820 (m), 775 (w), 743 (w), 725 (w), 523 (m), 478 (m), 430 (w).

Dithiocarbamat-Derivate

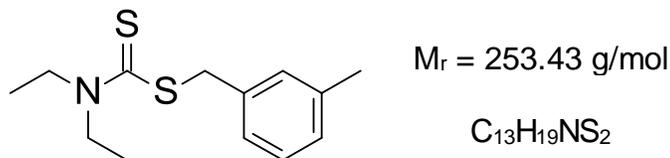
**MS (ESI+):** m/z (%) = 254 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 253.0959                      gef.: 253.0969

**EA:** ber.: C: 61.61      H: 7.56      N: 5.53  
gef.: C: 61.67      H: 7.54      N: 5.53

**Darstellung von (*m*-Tolylmethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**142**)**

Schl32230



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-3-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 700 mg von **142** (92.1%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.51 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.22-7.15 (*m*, 3H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 7.11-7.05 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.05 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.72 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.35 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.24 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.4 (C=S), 138.4 (C-CH<sub>3</sub>), 135.9 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 130.2 (C-CH-CH-CH), 128.6 (C-CH-C(CH<sub>3</sub>)), 128.4 (C-CH-CH-CH), 126.6 (C-CH-CH-CH), 49.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.5 (C-CH<sub>3</sub>), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (w), 2931 (w), 1483 (vs), 1456 (w), 1440 (w), 1413 (vs), 1377 (m), 1353 (s), 1299 (w), 1266 (vs), 1203 (vs), 1140 (s), 1089 (w), 1066 (w), 1008 (s), 982 (s), 915 (s), 882 (w), 830 (m), 789 (m), 736 (m), 712 (m), 691 (m), 586 (w), 431 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

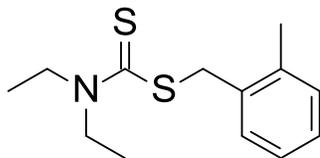
**MS (ESI+):** m/z (%) = 254 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 253.0959                      gef.: 253.0949

**EA:** ber.: C: 61.61      H: 7.56      N: 5.53  
gef.: C: 61.40      H: 7.56      N: 5.51

**Darstellung von (*o*-Tolylmethyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (143)**

**Schl32231**



$M_r = 253.43 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{19}NS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-2-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 737 mg von **143** (96.0%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.49$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.33 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C}(\text{CH}_3)\text{-CH-CH}$ ), 7.22-7.11 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.50 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.05 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.71 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2.41 (*s*, 3H,  $\text{C-CH}_3$ ), 1.33-1.23 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 137.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}$ ), 133.5 ( $\text{C-CH}_3$ ), 130.6 ( $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ), 128.1 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 126.4 ( $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ), 49.4 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 40.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 19.5 ( $\text{C-CH}_3$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 2931 (w), 1483 (vs), 1457 (m), 1439 (m), 1413 (vs), 1377 (m), 1353 (m), 1299 (m), 1266 (vs), 1204 (vs), 1140 (s), 1091 (w), 1068 (w), 1007 (s), 982 (s), 916 (s), 829 (m), 779 (m), 730 (vs), 699 (w), 596 (w), 565 (w), 446 (w), 432 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

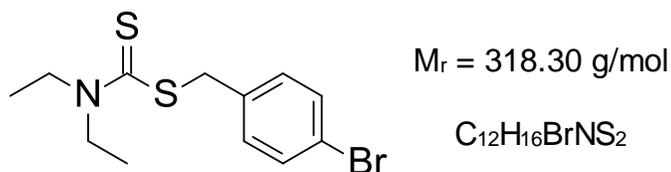
**MS (ESI+):** m/z (%) = 254 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 253.0959                      gef.: 253.0960

**EA:** ber.: C: 61.61      H: 7.56      N: 5.53  
gef.: C: 61.76      H: 7.62      N: 5.57

**Darstellung von ((4-Bromphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (306)**

Schl32232



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 750 mg 1-Brom-4-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 933 mg von **306** (97.8%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.49 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 48 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.42 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-Br, C-CH-CH-C-Br), 7.26 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-Br, C-CH-CH-C-Br), 4.50 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.8 (C=S), 135.6 (C-CH-CH-C-Br), 131.7 (C-CH-CH-C-Br, C-CH-CH-C-Br), 131.1 (C-CH-CH-C-Br, C-CH-CH-C-Br), 121.4 (C-Br), 49.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (w), 2933 (w), 1483 (s), 1458 (w), 1445 (w), 1436 (w), 1414 (s), 1399 (w), 1378 (w), 1351 (w), 1339 (w), 1298 (w), 1266 (s),

## Experimenteller Teil

### Dithiocarbamat-Derivate

---

1205 (w), 1187 (s), 1175 (w), 1145 (w), 1066 (s), 1006 (s), 985 (m),  
917 (m), 829 (vs), 800 (w), 791 (w), 748 (s), 506 (vs), 496 (w), 439 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 318 (95, [M<sup>79Br</sup>+H]<sup>+</sup>), 320 (100, [M<sup>81Br</sup>+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrNS<sub>2</sub>  
ber.: 318.9908                      gef.: 318.9922

**EA:** ber.: C: 45.28      H: 5.07      N: 4.40  
gef.: C: 45.29      H: 5.07      N: 4.57

**Darstellung von ((3-Bromphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (307)**

Schl32233



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 750 mg 1-Brom-3-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 644 mg von **307** (67.4%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.44 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.51 (*s*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-C(Br)), 7.35 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C), 7.30 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C), 7.15 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.01 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.70 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.26 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.6 (C=S), 139.0 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 132.3 (C-CH-C-Br), 130.6 (C-CH-CH-CH), 130.2 (C-CH-CH-CH), 128.1 (C-CH-CH-CH), 122.5 (C-Br), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2935 (w), 1486 (m), 1447 (w), 1416 (s), 1380 (w), 1355 (w), 1327 (vs), 1380 (w), 1355 (w), 1268 (s), 1240 (w), 1205 (w), 1161 (s), 1118 (vs), 1091 (s), 1070 (vs), 1008 (m), 981 (m), 905 (m), 885 (w), 830 (w), 748 (w), 722 (w), 698 (s), 658 (m), 562 (w), 499 (w).

## Experimenteller Teil

---

### Dithiocarbamat-Derivate

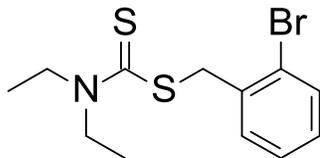
**MS (ESI+):** m/z (%) = 318 (95,  $[M^{79\text{Br}}+H]^+$ ), 320 (100,  $[M^{81\text{Br}}+H]^+$ )

**HRMS (EI+) :** m/z für  $C_{12}H_{16}BrNS_2$   
ber.: 318.9908                      gef.: 318.9909

**EA:** ber.: C: 45.28      H: 5.07      N: 4.40  
gef.: C: 45.19      H: 5.05      N: 4.64

**Darstellung von ((2-Bromphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (308)**

Schl32234



Mr = 318.30 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrNS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 750 mg 1-Brom-2-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 802 mg von **308** (84.0%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.39 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 45 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.57-7.50 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-C-C(Br)-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 7.24 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 7.11 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 4.69 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.26 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.9 (C=S), 136.3 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 133.0 (C-CH-CH-CH-CH), 131.7 (C-CH-CH-CH-CH), 129.3 (C-CH-CH-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH-CH), 125.1 (C-Br), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980 (w), 2915 (w), 1489 (s), 1464 (w), 1438 (w), 1417 (s), 1398 (m), 1373 (w), 1337 (w), 1269 (s), 1198 (m), 1139 (w), 1092 (w), 1066 (w), 1043 (w), 999 (s), 978 (w), 845 (m), 825 (m), 775 (w), 760 (vs), 733 (vs), 687 (m), 574 (w), 559 (w), 490 (w), 443 (m), 430 (m), 406 (m).

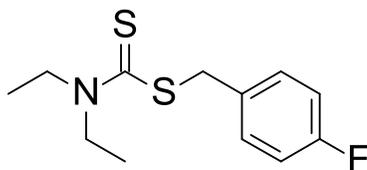
**MS (ESI+):** m/z (%) = 318 (95, [M<sup>79Br</sup>+H]<sup>+</sup>), 320 (100, [M<sup>81Br</sup>+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrNS<sub>2</sub>  
ber.: 318.9908                      gef.: 318.9893

**EA:** ber.: C: 45.28      H: 5.07      N: 4.40  
gef.: C: 45.23      H: 5.05      N: 4.24

**Darstellung von ((4-Fluorphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (149)**

Schl32235



Mr = 257.39 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>FNS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.37 mL 1-Fluor-4-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 709 mg von **149** (91.8%) in Form eines blaugelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.40 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.38-7.31 (*m*, 2H, C-CH-CH-C-F, C-CH-CH-C-F), 7.01-6.93 (*m*, 2H, C-CH-CH-C-F, C-CH-CH-C-F), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.70 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.29-1.22 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.0 (C=S), 162.2 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 245.6 Hz, C-F), 132.1 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.4 Hz, C-CH-CH-C-F), 131.1 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 8.7 Hz, C-CH-CH-C-F, C-CH-CH-C-F), 115.5 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.2 Hz, C-CH-CH-C-F, C-CH-CH-C-F), 49.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (w), 2932 (w), 1507 (vs), 1484 (vs), 1458 (m), 1441 (m), 1414 (vs), 1378 (m), 1354 (m), 1267 (vs), 1219 (vs), 1206 (vs), 1156 (m), 1140 (m), 1089 (m), 1068 (m), 1007 (s), 982 (s), 916 (m), 828 (vs), 774 (w), 754 (w), 730 (w), 677 (w), 564 (w), 527 (S), 486 (s), 418 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

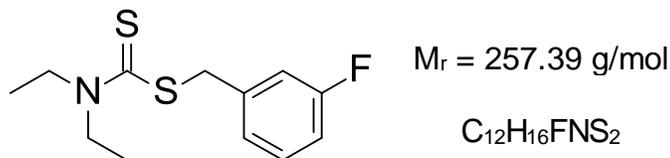
**MS (ESI+):** m/z (%) = 258 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>FNS<sub>2</sub>  
ber.: 257.0708                      gef.: 257.0696

**EA:** ber.: C: 56.00      H: 6.27      N: 5.44  
gef.: C: 56.16      H: 6.35      N: 5.53

**Darstellung von ((3-Fluorphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (150)**

Schl32236



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.37 mL 1-Fluor-3-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 733 mg von **150** (95.0%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.47 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.28-7.22 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 7.15 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C), 7.09 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C), 6.96-6.92 (*m*, 1H, C-CH-C), 4.54 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.72 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.7 (C=S), 162.8 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 245.6 Hz, C-F), 139.0 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.7 Hz, C-CH-CH-C-F), 130.1 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 8.7 Hz, C-CH-CH-CH-C-F), 125.1 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 1.9 Hz, C-CH-CH-CH-C-F), 116.3 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 22.2 Hz, C-CH-C-F), 114.4 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.2 Hz, C-CH-CH-CH-C-F), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2976 (w), 2932 (w), 1614 (w), 1567 (m), 1485 (vs), 1458 (m), 1443 (s), 1415 (vs), 1378 (m), 1354 (m), 1266 (vs), 1202 (vs), 1138 (s),

1091 (w), 1069 (m), 1008 (m), 981 (s), 942 (s), 916 (s), 878 (m), 830 (m),  
784 (s), 742 (m), 715 (m), 681 (s), 596 (w), 562 (w), 543 (w), 438 (m).

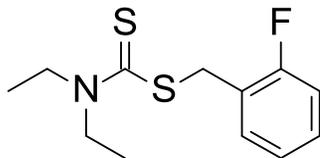
**MS (ESI+):** m/z (%) = 258 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>FNS<sub>2</sub>  
ber.: 257.0708                      gef.: 257.0691

**EA:**                      ber.:    C: 56.00        H: 6.27        N: 5.44  
                              gef.:    C: 56.10        H: 6.34        N: 5.37

Darstellung von ((2-Fluorphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**151**)

Schl32237



Mr = 257.39 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>FNS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.37 mL 1-Fluor-2-(brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 714 mg von **151** (92.0%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.47 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.50-7.42 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-C(F)-CH-CH), 7.26-7.14 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-C(F)-CH-CH), 7.09-6.95 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 4.58 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.29-1.19 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.0 (C=S), 161.2 (*d*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 247.6 Hz, C-F), 131.6 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.9 Hz, CH-CH-CH-C-F), 129.4 (*d*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 7.7 Hz, C-CH-CH-CH-CH-C-F), 124.3 (*d*, <sup>4</sup>J<sub>C,F</sub> = 2.9 Hz, C-CH-CH-CH-CH-C-F), 123.6 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 14.5 Hz, C-C-F), 115.5 (*d*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 21.2 Hz, C-CH-CH-CH-CH-C-F), 49.7 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 35.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 2932 (w), 1585 (w), 1486 (vs), 1454 (m), 1414 (vs), 1378 (w), 1354 (m), 1267 (vs), 1229 (s), 1204 (vs), 1140 (s), 1090 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1068 (m), 1007 (m), 982 (m), 941 (w), 916 (m), 889 (w), 866 (w), 830 (m),  
751 (vs), 697 (w), 685 (w), 587 (w), 564 (w), 526 (w), 437 (w).

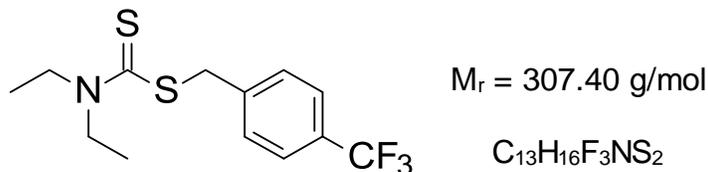
**MS (ESI+):** m/z (%) = 258 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>FNS<sub>2</sub>  
ber.: 257.0708                      gef.: 257.0714

**EA:** ber.: C: 56.00      H: 6.27      N: 5.44  
gef.: C: 56.24      H: 6.33      N: 5.52

**Darstellung von ([4-(Trifluormethyl)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (152)**

**Schl32238**



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 717 mg 1-(Brommethyl)-4-(trifluormethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 769 mg von **152** (86.4%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.55 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C- $\text{CF}_3$ , C-CH-CH-C- $\text{CF}_3$ ), 7.50 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C- $\text{CF}_3$ , C-CH-CH-C- $\text{CF}_3$ ), 4.61 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.03 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ ), 1.27 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 141.1 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ ), 129.7 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-C- $\text{CF}_3$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-C- $\text{CF}_3$ ), 129.2 (*q*,  $^2J_{\text{C,F}} = 31.8$  Hz,  $\underline{\text{C}}$ - $\text{CF}_3$ ), 125.5 (*q*,  $^3J_{\text{C,F}} = 8.8$  Hz, C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -C- $\text{CF}_3$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -C- $\text{CF}_3$ ), 121.5 (*q*,  $^1J_{\text{C,F}} = 271.7$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ), 49.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 46.9 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 41.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C), 12.6 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2978 (w), 1616 (w), 1486 (m), 1458 (w), 1442 (w), 1415 (s), 1379 (w), 1355 (w), 1320 (vs), 1301 (w), 1268 (s), 1207 (m), 1161 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1117 (vs), 1064 (vs), 1008 (s), 981 (s), 916 (m), 870 (w), 850 (w), 828 (m),  
753 (w), 699 (w), 616 (w), 591 (w), 563 (w), 503 (w), 411 (w).

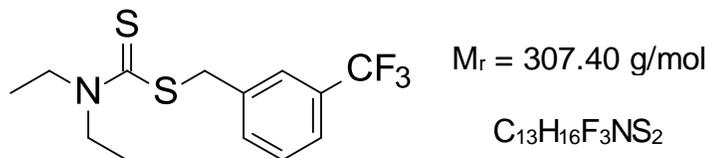
**MS (ESI+):** m/z (%) = 308 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 307.0676                      gef.: 307.0673

**EA:**                      ber.:    C: 50.79        H: 5.25        N: 4.56  
                            gef.:    C: 50.81        H: 5.28        N: 4.83

**Darstellung von ([3-(Trifluormethyl)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (153)**

**Schl32239**



Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 717 mg 1-(Brommethyl)-3-(trifluormethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 873 mg von **153** (94.8%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.43$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.63 (*s*, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C}(\text{CF}_3)$ ), 7.58 (*d*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 7.49 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 7.41 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 4.61 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.03 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.27 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 137.9 ( $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 132.9 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH-C}$ ), 130.8 (*q*,  $^2J_{\text{C,F}} = 31.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C-CF}_3$ ), 129.1 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH-C}$ ), 126.1 (*q*,  $^3J_{\text{C,F}} = 3.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C-CH-C-CF}_3$ ), 124.3 (*q*,  $^3J_{\text{C,F}} = 3.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH-C-CF}_3$ ), 124.1 (*q*,  $^1J_{\text{C,F}} = 272.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CF}_3$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 41.3 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (*w*), 2931 (*w*), 1567 (*w*), 1484 (*s*), 1458 (*m*), 1440 (*vs*), 1414 (*m*), 1377 (*s*), 1352 (*w*), 1299 (*m*), 1266 (*vs*), 1204 (*vs*), 1140 (*s*),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1090 (w), 1068 (s), 1007 (s), 981 (s), 916 (m), 885 (m), 855 (m), 829 (s),  
784 (m), 736 (m), 716 (w), 683 (s), 665 (s), 580 (w), 495 (w), 429 (m).

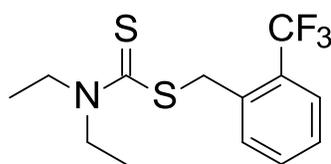
**MS (ESI+):** m/z (%) = 308 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 307.0676                      gef.: 307.0682

**EA:**                      ber.:    C: 50.79        H: 5.25        N: 4.56  
                            gef.:    C: 50.81        H: 5.29        N: 4.50

Darstellung von ([2-(Trifluormethyl)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**154**)

Schl32240



Mr = 307.40 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 717 mg 1-(Brommethyl)-2-(trifluormethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 860 mg von **154** (93.3%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.40 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.69 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, *CH*-C-CF<sub>3</sub>), 7.61 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, C-*CH*-CH-CH-CH-C-CF<sub>3</sub>), 7.47 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C-*CH*-CH-CH-CH-C-CF<sub>3</sub>), 7.34 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, *CH*-CH-C-CF<sub>3</sub>), 4.80 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.04 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.31-1.22 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.8 (C=S), 135.6 (CH<sub>2</sub>-C), 132.2 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-CH-C-CF<sub>3</sub>), 132.1 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-CH-C-CF<sub>3</sub>), 128.9 (*q*, <sup>2</sup>J<sub>C,F</sub> = 29.9 Hz, C-CF<sub>3</sub>), 127.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH-CH-C-CF<sub>3</sub>), 126.0 (*q*, <sup>3</sup>J<sub>C,F</sub> = 5.8 Hz, CH-C-CF<sub>3</sub>), 124.4 (*q*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 274.1 Hz, CF<sub>3</sub>), 50.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 38.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2934 (w), 1486 (m), 1416 (s), 1379 (w), 1355 (w), 1312 (s), 1296 (s), 1267 (s), 1206 (m), 1173 (m), 1113 (vs), 1058 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1035 (vs), 1007 (m), 981 (m), 916 (m), 889 (w), 858 (w), 828 (w),  
764 (vs), 710 (w), 652 (m), 596 (w), 561 (w), 506 (w), 471 (w), 435 (w).

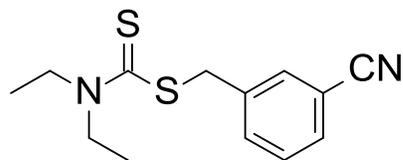
**MS (ESI+):** m/z (%) = 308 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>F<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 307.0676                      gef.: 307.0656

**EA:**                      ber.:    C: 50.79        H: 5.25        N: 4.56  
                            gef.:    C: 50.72        H: 5.33        N: 4.68

**Darstellung von ((3-Cyanphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (159)**

**Schl32241**



$M_r = 264.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}N_2S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 588 mg 3-(Brommethyl)benzonitril (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 742 mg von **159** (93.6%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.65 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C-CN}$ ), 7.60 (d,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 7.49 (d,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 7.37 (t,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{C-CH-CH-CH-C}$ ), 4.56 (s, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.99 (q,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.70 (q,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29-1.20 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 138.9 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}$ ), 133.9 ( $\text{C-CH-C-CN}$ ), 132.8 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 131.0 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 129.4 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 118.8 ( $\text{C-CN}$ ), 112.5 ( $\text{C-CN}$ ), 50.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 47.0 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 40.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (w), 2932 (w), 2228 (w), 1464 (s), 1457 (w), 1440 (vs), 1415 (m), 1378 (m), 1353 (w), 1299 (m), 1267 (vs), 1201 (vs), 1141 (s), 1091 (w), 1067 (m), 1007 (m), 980 (s), 913 (s), 829 (m), 799 (m), 744 (w), 706 (w), 683 (s), 606 (w), 561 (w), 539 (w), 496 (w), 461 (w), 429 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

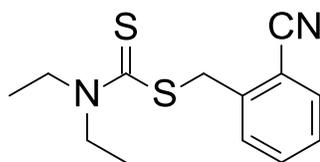
**MS (ESI+):** m/z (%) = 265 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 264.0755                      gef.: 264.0757

**EA:** ber.: C: 59.05      H: 6.10      N: 10.59  
gef.: C: 59.18      H: 6.18      N: 10.63

**Darstellung von ((2-Cyanphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (160)**

Schl32242



$M_r = 264.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}N_2S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 588 mg 2-(Brommethyl)benzonitril (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 755 mg von **160** (95.2%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.68 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H, CH-C-CN), 7.61 (*d*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C-CN), 7.51 (*t*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H, CH-CH-CH-CH-C-CN), 7.33 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, CH-CH-CH-CH-C-CN), 4.79 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.01 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.26 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 141.2 ( $\underline{\text{C}}-\text{C}-\text{CN}$ ), 133.0 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 132.9 (C-CH-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ ), 130.8 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 127.9 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 117.6 (C- $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 113.0 ( $\underline{\text{C}}-\text{CN}$ ), 50.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 47.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 39.4 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 12.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (w), 2932 (w), 2224 (w), 1485 (vs), 1444 (m), 1415 (vs), 1378 (w), 1353 (m), 1299 (m), 1267 (vs), 1202 (vs), 1141 (s), 1090 (w),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1067 (m), 1007 (m), 981 (s), 916 (s), 851 (w), 828 (m), 754 (vs), 702 (w),  
686 (w), 600 (w), 556 (w), 496 (w), 459 (w), 429 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 265 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

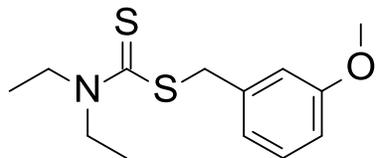
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 264.0755

gef.: 264.0749

**EA:** ber.: C: 59.05 H: 6.10 N: 10.59

gef.: C: 58.72 H: 6.10 N: 10.54

**Darstellung von ((3-Methoxyphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (145)****Schl32243**

Mr = 269.43 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NOS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 603 mg 1-(Brommethyl)-3-methoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 635 mg von **145** (78.6%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.35 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.22 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 6.97 (*s*, 1H, C-CH-C-OMe), 6.96-6.92 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 6.82-6.77 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.78 (*s*, O-CH<sub>3</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.21 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.2 (C=S), 159.8 (C-OMe), 137.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.7 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 121.8 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 114.9 (C-CH-C-OMe), 113.2 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 55.3 (O-CH<sub>3</sub>), 49.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2974 (w), 2932 (w), 1598 (m), 1583 (w), 1485 (s), 1453 (m), 1437 (m), 1414 (vs), 1377 (w), 1353 (w), 1296 (w), 1262 (vs), 1203 (vs),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1141 (s), 1089 (w), 1068 (w), 1042 (m), 1007 (m), 981 (s), 914 (w),  
870 (w), 830 (m), 783 (m), 736 (w), 714 (w), 689 (m), 561 (w), 431 (w).

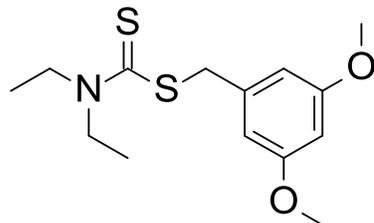
**MS (ESI+):** m/z (%) = 270 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 269.0908                      gef.: 269.0918

**EA:** ber.: C: 57.95      H: 7.11      N: 5.20  
gef.: C: 57.89      H: 7.06      N: 5.15

Darstellung von ((3,5-Dimethoxyphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**146**)

Schl32244

 $M_r = 299.45 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{21}NO_2S_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 693 mg 1-(Brommethyl)-3,5-dimethoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 829 mg von **146** (92.1%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.32$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 6.55-6.51 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C-OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C-OMe}$ ), 6.35-6.32 (*m*, 1H,  $\text{C(-OMe)-CH-C(-OMe)}$ ), 4.54 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.02 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.76 (*s*, 6H,  $\text{O-CH}_3$ ,  $\text{O-CH}_3$ ), 3.70 (*q*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29-1.20 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 160.9 ( $\text{C-OMe}$ ,  $\text{C-OMe}$ ), 138.3 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}$ ), 107.4 ( $\text{C-CH-C-OMe}$ ,  $\text{C-CH-C-OMe}$ ), 99.6 ( $\text{C(-OMe)-CH-C(-OMe)}$ ), 55.4 ( $\text{O-CH}_3$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 42.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2973 (*w*), 2932 (*w*), 2835 (*w*), 1592 (*vs*), 1485 (*m*), 1456 (*s*), 1414 (*vs*), 1377 (*w*), 1345 (*m*), 1321 (*m*), 1297 (*m*), 1266 (*vs*), 1202 (*vs*),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1142 (vs), 1091 (w), 1057 (vs), 1007 (s), 982 (s), 916 (s), 828 (vs),  
775 (w), 747 (w), 724 (w), 686 (m), 592 (w), 561 (w), 495 (w), 429 (w).

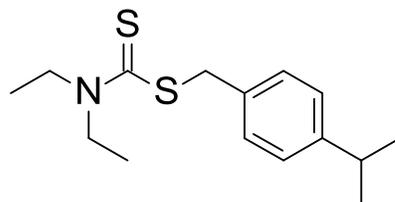
**MS (ESI+):** m/z (%) = 300 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 299.1014                      gef.: 299.1021

**EA:** ber.: C: 56.15      H: 7.07      N: 4.68  
gef.: C: 55.67      H: 7.02      N: 4.78

Darstellung von ((4-Isopropylphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**309**)

Schl32245

 $M_r = 281.48 \text{ g/mol}$  $C_{15}H_{23}NS_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 639 mg 4-(Isopropyl)benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 7:1) ergab 697 mg von **309** (82.6%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.47$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.31 (*d*,  $^3J = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH, C-CH-CH-C-CH), 7.17 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH, C-CH-CH-C-CH), 4.50 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.04 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.96-2.83 (*m*, 1H, C-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.35-1.20 (*m*, 12H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, C-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 (C=S), 148.3 (C-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 133.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 129.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 126.8 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 49.5 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 33.9 (C-CH), 24.1 (C-CH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2958 (m), 2931 (w), 2870 (w), 1510 (w), 1484 (s), 1458 (w), 1440 (w), 1413 (vs), 1378 (m), 1353 (m), 1300 (w), 1266 (vs), 1207 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1140 (m), 1092 (w), 1068 (m), 1053 (w), 1008 (s), 983 (s), 916 (m),  
864 (w), 829 (s), 775 (w), 717 (w), 555 (m), 497 (w), 431 (w), 410 (w).

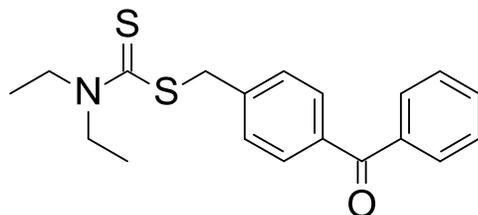
**MS (ESI+):** m/z (%) = 282 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 281.1272                      gef.: 281.1281

**EA:**                      ber.:    C: 64.00        H: 8.24        N: 4.98  
                              gef.:    C: 63.95        H: 8.23        N: 5.05

**Darstellung von ((4-Benzoylphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (138)**

Schl32246

 $M_r = 343.51 \text{ g/mol}$  $C_{19}H_{21}NOS_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 825 mg 4-(Brommethyl)benzophenon (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 911 mg von **138** (88.5%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.32$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.76-7.64 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Benzophenon})}$ ), 7.55-7.49 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Benzophenon})}$ ), 7.47-7.35 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Benzophenon})}$ ), 4.60 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 3.99 (*q*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.69 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.26-1.18 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 194.5 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 141.7 ( $\text{C}_q$  (Benzophenon)), 137.6 ( $\text{C}_q$  (Benzophenon)), 136.6 ( $\text{C}_q$  (Benzophenon)), 132.5 ( $\text{C}_t$  (Benzophenon)), 130.4 ( $\text{C}_t$  (Benzophenon)), 130.0 ( $\text{C}_t$  (Benzophenon)), 129.3 ( $\text{C}_t$  (Benzophenon)), 128.4 ( $\text{C}_t$  (Benzophenon)), 49.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.9 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 41.4 (S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2974 (w), 2931 (w), 1653 (s), 1604 (m), 1577 (w), 1485 (m), 1444 (w), 1413 (s), 1376 (w), 1353 (w), 1314 (m), 1300 (m), 1267 (vs), 1206 (s), 1175 (w), 1141 (m), 1091 (w), 1069 (w), 1007 (w), 981 (m),

Experimenteller Teil

---

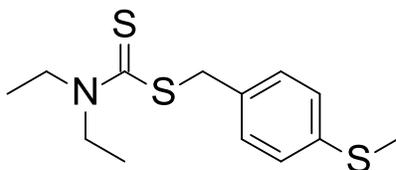
Dithiocarbamat-Derivate

937 (m), 916 (s), 872 (w), 829 (m), 791 (w), 751 (w), 717 (w), 698 (vs),  
634 (w), 615 (w), 562 (w), 496 (w), 429 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 344 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 343.1065                      gef.: 343.1041

**EA:** ber.: C: 66.43      H: 6.16      N: 4.08  
gef.: C: 66.52      H: 6.26      N: 4.34

**Darstellung von ((4-Methylsulfanylphenyl)methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (147)****Schl32247** $M_r = 285.49 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{19}NS_3$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 651 mg 1-(Brommethyl)-4-methylsulfanylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 783 mg von **147** (91.4%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.44$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 72 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.30 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-S-CH<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-S-CH<sub>3</sub>), 7.18 (*d*,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-S-CH<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-S-CH<sub>3</sub>), 4.49 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.45 (*s*, 1H, S-CH<sub>3</sub>), 1.33-1.21 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 137.8 ( $\underline{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_3$ ), 133.0 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}$ ), 130.0 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ ), 126.8 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ ), 49.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 41.8 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 15.9 (C-CH-CH-C-S- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 12.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2972 (w), 2929 (w), 1485 (vs), 1456 (w), 1435 (w), 1415 (vs), 1379 (w), 1351 (m), 1296 (m), 1266 (vs), 1205 (vs), 1140 (m), 1122 (w), 1093 (w), 1070 (s), 1005 (s), 983 (s), 915 (s), 825 (vs), 789 (w), 774 (w), 746 (s), 699 (w), 567 (w), 511 (vs), 494 (w), 444 (w), 413 (w).

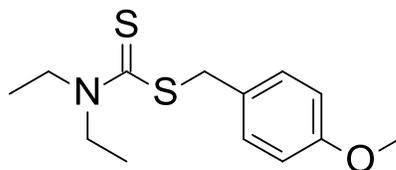
**MS (ESI+):** m/z (%) = 286 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>3</sub>  
ber.: 285.0680                      gef.: 285.0683

**EA:** ber.: C: 54.69      H: 6.71      N: 4.91  
gef.: C: 54.90      H: 6.70      N: 4.79

**Darstellung von ((4-Methoxyphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (148)**

**Schl32248**



$M_r = 269.43 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{19}NOS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 470 mg 1-(Chlormethyl)-4-methoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 728 mg von **148** (90.6%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.34$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 35 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.30 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.83 (*d*,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 4.46 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.02 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.76 (*s*, 1H, O-CH<sub>3</sub>), 3.71 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.30-1.18 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 159.1 ( $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 130.7 ( $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 127.8 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}-\text{CH}$ ), 114.1 (C-CH- $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ , C-CH- $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ ), 55.4 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 49.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 41.9 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 12.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2977 (w), 2931 (w), 1507 (w), 1485 (s), 1451 (w), 1413 (w), 1374 (s), 1344 (w), 1299 (w), 1266 (m), 1247 (vs), 1231 (w), 1208 (s), 1190 (m), 1181 (m), 1171 (w), 1140 (w), 1116 (w), 1093 (w), 1071 (w), 1031 (m), 1011 (m), 981 (m), 917 (m), 845 (w), 831 (vs), 791 (w), 752 (m), 736 (w), 699 (w), 569 (w), 542 (s), 523 (s), 501 (w), 453 (w), 424 (w).

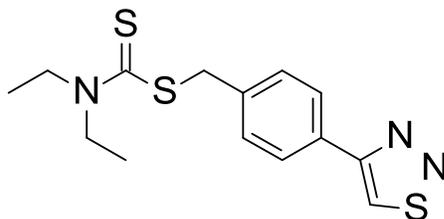
**MS (ESI+):** m/z (%) = 270 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 269.0908                      gef.: 269.0911

**EA:** ber.: C: 57.95      H: 7.11      N: 5.20  
gef.: C: 58.15      H: 7.16      N: 5.13

Darstellung von ([4-(1,2,3-Thiadiazol-4-yl)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**139**)

Schl32249



Mr = 323.50 g/mol

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 765 mg 4-[4-(Brommethyl)phenyl]thiadiazol (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 500 mg von **139** (51.6%) in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.16 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 144 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.55 (*s*, 1H, C-CH-C), 8.05 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-C, C-CH-CH-C-C), 7.53 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-C, C-CH-CH-C-C), 4.57 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.95 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.21-1.13 (*m*, 6H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 193.8 (C=S), 162.1 (C-CH-CH-C-C), 138.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 133.7 (C-CH-S), 130.5 (C-CH-CH-C-C, C-CH-CH-C-C), 130.2 (C-CH-CH-C-C), 127.7 (C-CH-CH-C-C, C-CH-CH-C-C), 49.8 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 47.1 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.8 (S-CH<sub>2</sub>-C), 13.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.9 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3076 (w), 2973 (w), 2962 (w), 1487 (s), 1453 (m), 1417 (w), 1375 (vs), 1353 (w), 1341 (w), 1297 (m), 1267 (vs), 1225 (w), 1206 (vs), 1194 (w), 1124 (s), 1093 (w), 1070 (w), 1041 (m), 1006 (w), 979 (s), 916 (s), 889 (m), 852 (m), 820 (w), 790 (vs), 773 (m), 756 (s), 709 (w), 682 (w), 636 (w), 626 (w), 592 (w), 565 (m), 541 (vs), 503 (m), 431 (m).

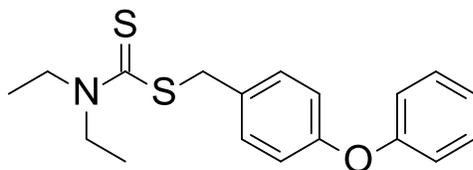
**MS (ESI+):** m/z (%) = 324 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 323.0585                      gef.: 323.0594

**EA:** ber.: C: 51.98      H: 5.30      N: 12.99  
gef.: C: 51.94      H: 5.54      N: 12.98

**Darstellung von ((4-Phenoxyphenyl)methyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (140)**

**Schl32253**



$M_r = 331.50 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{21}NOS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.62 mL Diethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 825 mg 1-(Brommethyl)-4-phenoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 8:1) ergab 850 mg von **140** (85.5%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.25 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ ), 7.10-6.88 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{\text{Phenyl}}$ ), 4.49 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.06-3.96 (*m*, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.77-3.64 (*m*, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.32-1.20 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 157.0 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 156.7 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 133.6 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 130.8 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 129.8 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 123.4 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 119.0 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 118.8 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 41.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2975 (*w*), 2931 (*w*), 1588 (*m*), 1504 (*m*), 1484 (*vs*), 1455 (*w*), 1440 (*w*), 1414 (*s*), 1353 (*w*), 1300 (*w*), 1267 (*m*), 1230 (*vs*), 1206 (*vs*), 1164 (*m*), 1140 (*m*), 1068 (*m*), 1007 (*m*), 982 (*m*), 916 (*m*), 869 (*s*), 829 (*m*), 748 (*m*), 690 (*s*), 564 (*w*), 547 (*w*), 504 (*m*), 432 (*w*), 411 (*w*).

Dithiocarbamat-Derivate

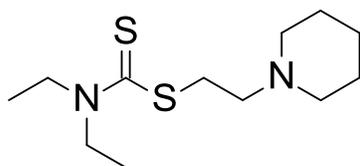
**MS (EI+):** m/z (%) = 331 (100, [M]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 331.1065                      gef.: 331.1064

**EA:** ber.: C: 65.22      H: 6.39      N: 4.23  
gef.: C: 65.38      H: 6.43      N: 4.15

**Darstellung von (2-(1-Piperidyl)ethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (175)**

**Schl32274**



$M_r = 260.46 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{24}N_2S_2$

676 mg Diethyldithiocarbamat-Natrium (3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.65 mL Triethylamin (9.0 mmol, 3.0 eq) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst, 15 Minuten gerührt, anschließend mit 829 mg 1-(2-Chlorethyl)piperidinhydrochlorid (4.5 mmol, 1.5 eq) versetzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 732 mg von **175** (93.7%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:3).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.00 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.72 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.43 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.61 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.49-2.38 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2$ ), 1.60-1.51 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.44-1.36 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.25 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.8 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 57.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 54.7 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 54.4 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 34.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 26.0 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 24.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 12.5 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2977 (w), 2934 (s), 2854 (w), 2794 (w), 2757 (w), 2097 (w), 2003 (w), 1485 (s), 1456 (m), 1441 (m), 1414 (vs), 1378 (m), 1354 (s), 1303 (w), 1267 (vs), 1206 (vs), 1141 (s), 1117 (w), 1107 (w), 1094 (m), 1069 (m), 1040 (m), 1013 (m), 982 (vs), 917 (s), 861 (w), 832 (w), 793 (s), 776 (w), 745 (w), 592 (w), 563 (w), 498 (w), 463 (w), 430 (m).

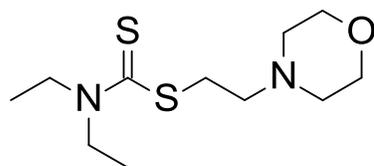
**MS (ESI+):** m/z (%) = 261 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 260.1381                      gef.: 260.1398

**EA:**                      ber.:    C: 55.34        H: 9.29        N: 10.76  
                              gef.:    C: 55.14        H: 9.24        N: 10.58

**Darstellung von (2-Morpholinoethyl)-N,N-diethyldithiocarbamat (176)**

**Schl32275**



$M_r = 262.44 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{22}N_2OS_2$

676 mg Diethyldithiocarbamat-Natrium (3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.65 mL Triethylamin (9.0 mmol, 3.0 eq) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst, 15 Minuten gerührt, anschließend mit 837 mg 1-(2-Chlorethyl)morpholinhydrochlorid (4.5 mmol, 1.5 eq) versetzt und 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 573 mg von **176** (72.8%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.30$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:3).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.00 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.78-3.65 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.43 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2.72-2.63 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.55-2.44 (*m*, 6H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2$ ), 1.24 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 67.0 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ), 66.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$ ), 57.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 53.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 49.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 46.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 33.9 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ), 12.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 11.7 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2962 (w), 2935 (w), 2856 (w), 2808 (w), 2103 (w), 1486 (m), 1455 (m), 1442 (m), 1416 (s), 1379 (w), 1355 (m), 1302 (m), 1267 (vs),

1205 (s), 1140 (s), 1115 (vs), 1094 (w), 1069 (m), 1034 (w), 1003 (m),  
981 (s), 915 (s), 866 (w), 832 (m), 808 (m), 775 (w), 751 (w), 666 (w),  
624 (w), 609 (w), 594 (w), 564 (w), 495 (w), 432 (w), 410 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 263 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

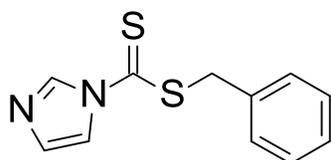
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 262.1174                      gef.: 262.1198

**EA:**                      ber.:    C: 50.34        H: 8.45        N: 10.67  
                             gef.:    C: 49.93        H: 8.45        N: 10.63

## 5.2 Imidazol-1-dithiocarboxylat-Derivate

### Darstellung von Imidazol-1-carbodithiosäurebenzylester (216)

Schl32027



$M_r = 234.34 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{10}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 170 mg Imidazol (2.5 mmol, 1.0 eq), 531 mg Kaliumphosphat (2.5 mmol, 1.0 eq), 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) und 0.30 mL Benzylbromid (2.5 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 202 mg von **216** (34.5%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:2).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.57 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.76-7.71 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.42-7.29 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.08-7.03 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.97 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C)

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 133.4 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 130.2 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.1 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 128.5 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.6 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3124 (w), 3024 (w), 2912 (w), 1669 (w), 1578 (w), 1541 (m), 1495 (w), 1479 (w), 1448 (m), 1389 (w), 1367 (w), 1325 (m), 1261 (w), 1243 (w), 1180 (w), 1147 (w), 1099 (w), 1056 (s), 933 (s), 894 (m), 839 (s), 826 (vs), 750 (vs), 737 (vs), 698 (m), 656 (vs), 618 (vs), 475 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

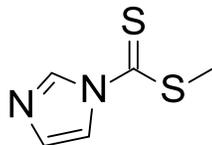
**MS (ESI+):** m/z (%) = 235 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 257 (55, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 234.0285                      gef.: 234.0295

**EA:** ber.: C: 56.38      H: 4.30      N: 11.95  
gef.: C: 56.41      H: 4.57      N: 11.82

### Darstellung von Imidazol-1-dithiocarbonsäuremethylester (**220**)

Schl32028



$M_r = 158.24 \text{ g/mol}$

$C_5H_6N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.55 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.19 mL Methyljodid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 70:30) ergab 270 mg von **220** (68.3%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.55 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.87-7.81 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.18-7.14 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 2.80 (*s*, 3H, S-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 131.2 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 117.6 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 20.0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3119 (*w*), 3027 (*w*), 2852 (*w*), 1600 (*w*), 1529 (*w*), 1494 (*w*), 1470 (*m*), 1453 (*m*), 1366 (*m*), 1323 (*w*), 1273 (*s*), 1239 (*s*), 1220 (*vs*), 1132 (*w*), 1107 (*m*), 1092 (*m*), 1056 (*s*), 1003 (*s*), 969 (*m*), 925 (*w*), 925 (*w*), 890 (*w*), 832 (*vs*), 745 (*m*), 709 (*s*), 696 (*s*), 662 (*s*), 642 (*s*), 614 (*m*), 561 (*m*), 536 (*m*), 517 (*m*), 482 (*m*), 437 (*m*), 411 (*m*).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 159 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 181 (55,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ )

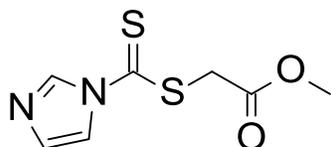
**HRMS (EI+):**  $m/z$  für  $C_5H_6N_2S_2$   
ber.: 157.9972                      gef.: 157.9979

Dithiocarbamat-Derivate

<b>EA:</b>	ber.:	C: 37.95	H: 3.82	N: 17.70
	gef.:	C: 38.15	H: 4.03	N: 17.32

**Darstellung von Methyl-2-(imidazol-1-yl-thiocarbonylsulfanyl)acetat (222)**

**Schl32031**



$M_r = 216.28 \text{ g/mol}$

$C_7H_8N_2O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 170 mg Imidazol (2.5 mmol, 1.0 eq), 531 mg Kaliumphosphat (2.5 mmol, 1.0 eq), 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) und 0.23 mL Methyl-2-bromacetat (2.5 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 267 mg von **222** (49.4%) in Form eines dunkelbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.23$  (DCM/ MeOH 95:5).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.47 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.77 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.11 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.19 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-COOMe), 3.76 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 167.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 131.9 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 118.2 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 53.3 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 38.5 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -COOMe).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3120 (w), 3000 (w), 2950 (w), 2571 (w), 1972 (w), 1730 (m), 1677 (m), 1583 (s), 1434 (s), 1368 (s), 1323 (m), 1253 (s), 1193 (s), 1127 (m), 1062 (s), 1007 (m), 932 (w), 827 (m), 756 (s), 697 (m), 661 (m), 636 (m), 480 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 217 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

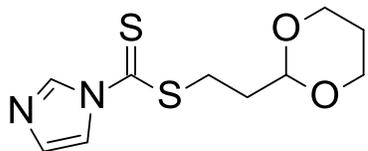
**HRMS (EI+):**  $m/z$  für  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Dithiocarbamat-Derivate

	ber.: 216.0027		gef.: 216.0020
<b>EA:</b>	ber.: C: 38.87	H: 3.73	N: 12.95
	gef.: C: 38.62	H: 4.08	N: 12.46

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (311)**

**Schl32032**



$M_r = 258.36 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_{14}N_2O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 170 mg Imidazol (2.5 mmol, 1.0 eq), 531 mg Kaliumphosphat (2.5 mmol, 1.0 eq), 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) und 0.34 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (2.5 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 438 mg von **311** (67.8%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.11$  (Cyclohexan/ EtOAc 9:2).

**Fp.:** 43 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.51 (s, 1H, N-CH=N), 7.80 (m, 1H, N-CH=CH-N), 7.12 (m, 1H, N-CH=CH-N), 4.65 (t,  $^3J=4.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.13-4.07 (m, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.79-3.72 (m, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.49-3.44 (m, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.13-2.08 (m, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ), 2.07-2.00 (m, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.38-1.31 (m, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.1 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 131.2 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 118.0 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 100.3 ( $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 67.0 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 32.8 ( $\text{S-CH}_2$ ), 31.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3101 (w), 2963 (w), 1620 (w), 1525 (w), 1466 (w), 1456 (w), 1436 (w), 1402 (w), 1368 (m), 1323 (m), 1291 (m), 1273 (m), 1255 (m), 1227 (m), 1218 (m), 1140 (m), 1121 (m), 1110 (s), 1089 (m), 1062 (s),

1046 (s), 1026 (s), 998 (vs), 942 (m), 925 (m), 878 (m), 830 (vs), 779 (m),  
745 (s), 639 (s), 611 (m), 501 (w), 487 (w), 472 (w), 401 (s).

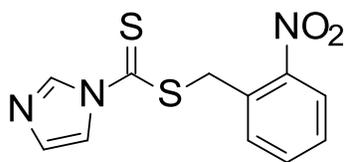
**MS (ESI+):** m/z (%) = 259 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 258.0497                      gef.: 258.0519

**EA:** ber.: C: 46.49      H: 5.46      N: 10.84  
gef.: C: 46.53      H: 5.49      N: 10.85

**Darstellung von ((2-Nitrophenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (312)**

**Schl32090**



$M_r = 279.34 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_9N_3O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 408 mg Imidazol (6.0 mmol, 1.0 eq), 1272 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 1.0 eq), 1.08 mL Kohlenstoffdisulfid (18.0 mmol, 3.0 eq) und 1296 mg 2-Nitrobenzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 630 mg von **312** (42.7%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.51$  (EtOAc).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.41 (*s*, 1H, N-CH=N), 8.08 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H, C-C(NO<sub>2</sub>)-CH), 7.74 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.71-7.69 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.59 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.48 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 7.08-7.03 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.99 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 148.3 ( $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ ), 134.0 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 133.0 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH), 131.8 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 130.7 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 129.6 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH), 125.7 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH-CH), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 38.5 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (w), 2857 (w), 2139 (w), 1845 (w), 1675 (w), 1608 (w), 1577 (w), 1519 (vs), 1464 (s), 1417 (w), 1366 (s), 1340 (s), 1267 (vs), 1237 (s), 1216 (vs), 1101 (m), 1087 (s), 1040 (s), 999 (s), 889 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

845 (m), 824 (s), 807 (m), 785 (m), 746 (m), 707 (s), 662 (m), 639 (s),  
611 (m), 581 (m), 534 (m), 484 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 280 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 279.0136

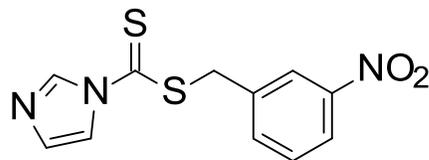
gef.: 279.0177

**EA:**

ber.:	C: 47.30	H: 3.25	N: 15.04
gef.:	C: 47.06	H: 3.41	N: 14.70

**Darstellung von ((3-Nitrophenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (313)**

**Schl32092**



$M_r = 279.34 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_9N_3O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 408 mg Imidazol (6.0 mmol, 1.0 eq), 1272 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 1.0 eq), 1.08 mL Kohlenstoffdisulfid (18.0 mmol, 3.0 eq) und 1296 mg 3-Nitrobenzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 364 mg von **313** (21.7%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 98 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.46 (s, 1H, N-CH=N), 8.27 (s, 1H, C-CH-C( $\text{NO}_2$ )), 8.17 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C( $\text{NO}_2$ )), 7.78-7.76 (m, 1H, N-CH=CH-N), 7.75-7.72 (m, 1H, C-CH-CH-CH-C), 7.54 (t,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C( $\text{NO}_2$ )), 7.13-7.09 (m, 1H, N-CH=CH-N), 4.71 (s, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 148.5 ( $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ ), 136.5 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 135.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}$ ), 131.9 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.9 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ), 124.4 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ), 123.3 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ), 117.9 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 40.1 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3743 (w), 3152 (w), 3133 (w), 3064 (w), 2916 (w), 1665 (w), 1581 (w), 1520 (s), 1477 (w), 1464 (w), 1366 (vs), 1317 (m), 1295 (m), 1273 (vs), 1219 (vs), 1102 (s), 1050 (vs), 1010 (m), 920 (w), 888 (w),

870 (w), 835 (s), 806 (s), 754 (w), 713 (s), 681 (m), 670 (m), 640 (s),  
604 (w), 587 (w), 539 (w), 529 (w), 492 (w), 420 (w), 400 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 280 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

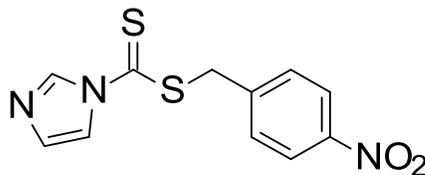
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 279.0136

gef.: 279.0153

**EA:**

ber.:	C: 47.30	H: 3.25	N: 15.04
gef.:	C: 47.15	H: 3.34	N: 14.50

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (226)****Schl32094** $M_r = 279.34 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_9N_3O_2S_2$ 

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 648 mg 4-Nitrobenzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 369 mg von **226** (44.0%) in Form eines orangen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.10$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 87 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.53 (*s*, 1H, N-CH=N), 8.21 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ), 7.79-7.77 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.58 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}(\text{NO}_2)$ ), 7.16-7.13 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.71 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 146.9 ( $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 143.4 (S- $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}$ ), 130.2 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 129.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 124.1 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.6 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 40.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3469 (w), 3136 (w), 3118 (w), 2923 (w), 1594 (w), 1491 (m), 1460 (m), 1416 (m), 1389 (m), 1368 (m), 1343 (m), 1310 (m), 1295 (m), 1266 (s), 1223 (vs), 1167 (w), 1103 (w), 1086 (w), 1069 (w), 1046 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1028 (m), 991 (s), 905 (w), 887 (w), 974 (w), 858 (w), 823 (s), 801 (w),  
777 (m), 758 (m), 734 (w), 704 (s), 639 (s), 569 (w), 483 (w), 411 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 280 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 279.0136

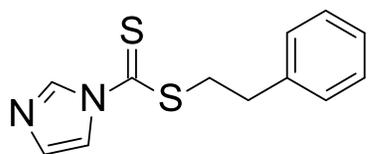
gef.: 279.0129

**EA:**

ber.:	C: 47.30	H: 3.25	N: 15.04
gef.:	C: 46.92	H: 3.29	N: 14.45

### Darstellung von Phenethylimidazol-1-dithiocarboxylat (**314**)

Schl32103



$M_r = 248.37 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.41 mL Phenethylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 497 mg von **314** (66.7%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.35$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.48 (s, 1H, N-CH=N), 7.79-7.77 (m, 1H, N-CH=CH-N), 7.37-7.24 (m, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.11-7.09 (m, 1H, N-CH=CH-N), 3.64 (t,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -C), 3.08 (t,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 139.0 (S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -C), 131.5 (N- $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 128.9 (C- $\text{CH}-\text{CH}$ ), 128.7 (C- $\text{CH}-\text{CH}$ ), 127.1 (N- $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 127.0 (C- $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 117.9 (N- $\text{CH}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 38.1 (S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 33.8 (S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3119 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2918 (w), 1584 (w), 1527 (w), 1495 (w), 1464 (m), 1454 (m), 1395 (m), 1366 (vs), 1267 (vs), 1239 (vs), 1215 (vs), 1101 (m), 1087 (s), 1042 (vs), 1001 (vs), 914 (w), 888 (w), 828 (vs), 728 (s), 695 (vs), 640 (vs), 611 (m), 535 (m), 507 (m), 490 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 249 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 248.0442

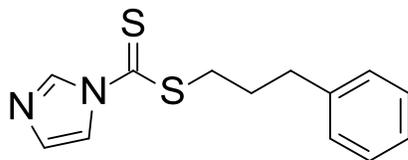
gef.: 248.0449

**EA:** ber.: C: 58.03 H: 4.87 N: 11.28

gef.: C: 57.80 H: 4.99 N: 11.51

### Darstellung von (3-Phenylpropyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (**316**)

Schl32105



$M_r = 262.39 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{14}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.46 mL 1-Brom-3-phenylpropan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 511 mg von **316** (64.9%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:2).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.48 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.80-7.78 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.35-7.14 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.13-7.08 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.39 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 2.88 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 2.16-2.07 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 140.5 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 131.5 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 128.7 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 128.6 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 126.4 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 126.4 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.9 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 36.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 36.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 35.0 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3120 (w), 3084 (w), 3061 (w), 3025 (w), 2921 (w), 1527 (w), 1495 (w), 1464 (s), 1454 (m), 1397 (w), 1366 (vs), 1268 (vs), 1237 (vs), 1216 (vs), 1100 (m), 1088 (s), 1043 (vs), 1001 (vs), 909 (w), 889 (w), 828 (vs), 741 (vs), 697 (vs), 640 (vs), 611 (m), 591 (m), 535 (m), 490 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 263 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 262.0598

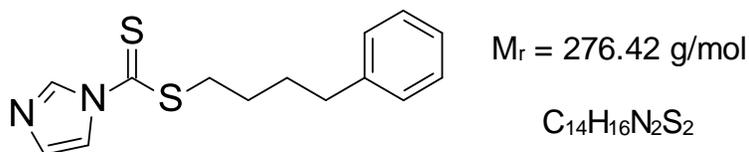
gef.: 262.0569

**EA:** ber.: C: 59.51 H: 5.38 N: 10.68

gef.: C: 59.73 H: 5.36 N: 10.71

**Darstellung von (4-Phenylbutyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (317)**

**Schl32106**



Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 639 mg 1-Brom-4-phenylbutan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:1) ergab 569 mg von **317** (68.6%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.14$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.47 (s, 1H, N-CH=N), 7.77-7.71 (m, 1H, N-CH=CH-N), 7.31-7.10 (m, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.10-7.05 (m, 1H, N-CH=CH-N), 3.36 (t,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 2.66 (t,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.85-1.73 (m, 4H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 141.7 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 135.7 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 131.5 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 128.6 (C- $\text{CH-CH}$ , C- $\text{CH-CH}$ ), 128.5 (C- $\text{CH-CH}$ , C- $\text{CH-CH}$ ), 126.1 (C- $\text{CH-CH-CH}$ ), 117.9 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 36.9 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 35.4 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 30.7 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.1 (S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3119 (w), 3083 (w), 3060 (w), 3024 (w), 2931 (w), 1527 (w), 1494 (w), 1463 (m), 1397 (w), 1365 (s), 1267 (vs), 1236 (s), 1215 (vs),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1100 (m), 1088 (s), 1042 (s), 1001 (vs), 909 (w), 889 (w), 827 (vs), 740 (s),  
696 (vs), 640 (vs), 611 (w), 585 (w), 569 (w), 535 (w), 493 (w).

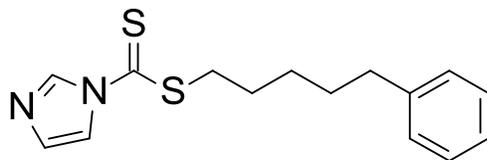
**MS (ESI+):** m/z (%) = 277 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 276.0755                      gef.: 276.0777

**EA:** ber.: C: 60.83      H: 5.83      N: 10.13  
gef.: C: 60.75      H: 5.79      N: 10.14

**Darstellung von (5-Phenylpentyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (318)**

**Schl32109**



$M_r = 290.45 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{18}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 150 mg Imidazol (2.2 mmol, 1.0 eq), 467 mg Kaliumphosphat (2.2 mmol, 1.0 eq), 0.40 mL Kohlenstoffdisulfid (6.6 mmol, 3.0 eq) und 0.41 mL 1-Brom-5-phenylpentan (2.2 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:1) ergab 355 mg von **318** (55.6%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.26$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.47 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.82-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.33-7.14 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.11-7.07 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.35 (*t*,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 2.63 (*t*,  $^3\text{J} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 1.79 (*quin*,  $^3\text{J} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 1.68 (*quin*,  $^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 1.48 (*quin*,  $^3\text{J} = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C).

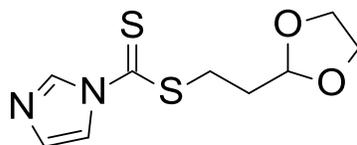
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 142.2 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 131.6 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 128.6 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 128.5 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 125.9 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.9 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 37.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 35.8 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.0 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>), 27.3 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3120 (w), 3084 (w), 3060 (w), 3023 (w), 2929 (w), 2854 (w), 1603 (w), 1527 (w), 1494 (w), 1463 (s), 1397 (w), 1366 (vs), 1268 (vs), 1237 (vs), 1216 (vs), 1089 (s), 1041 (vs), 1002 (vs), 889 (m), 829 (vs), 743 (s), 697 (vs), 641 (vs), 611 (m), 585 (m), 570 (m), 535 (m), 495 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 291 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 290.0911                      gef.: 262.0888

**EA:** ber.: C: 62.03      H: 6.25      N: 9.64  
gef.: C: 62.33      H: 6.31      N: 9.67

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxolan-2-yl)ethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (319)****Schl32117**

Mr = 244.33 g/mol

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 396 mg von **319** (54.0%) in Form eines gelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.36 (EtOAc).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.42 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.77-7.69 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.08-7.02 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.95 (*t*, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-O), 3.98-3.82 (*m*, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 3.43 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-O), 2.15-2.08 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-O).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 198.1 (C=S), 135.7 (N-CH=N-CH-CH), 131.5 (N-CH=N-CH-CH), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 102.7 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-O), 65.2 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 31.5 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 31.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3119 (w), 2953 (w), 2881 (w), 2767 (w), 2116 (w), 1527 (w), 1464 (m), 1403 (s), 1366 (s), 1268 (vs), 1239 (s), 1216 (vs), 1178 (w), 1130 (s), 1102 (s), 1087 (vs), 1042 (m), 1000 (vs), 942 (m), 887 (m), 827 (vs), 722 (m), 640 (vs), 611 (m), 535 (m), 483 (m), 452 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 245 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

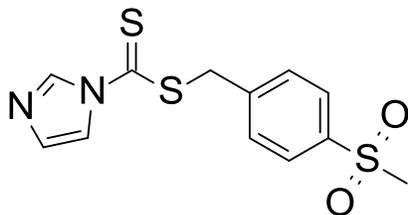
**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_{19}H_{12}N_2O_2S_2$

ber.: 244.0340

gef.: 244.0346

**EA:** ber.: C: 44.24 H: 4.95 N: 11.47

gef.: C: 44.07 H: 5.01 N: 11.37

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (227)****Schl32119** $M_r = 312.43 \text{ g/mol}$  $C_{12}H_{12}N_2O_2S_3$ 

Gemäß **AAV9** wurden 137 mg Imidazol (2.0 mmol, 1.0 eq), 425 mg Kaliumphosphat (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 500 mg 4-(Methylsulfonyl)benzylbromid (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 197 mg von **227** (31.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.55$  (EtOAc).

**Fp.:** 118 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.51 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.93 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.79-7.76 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.61 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.16-7.13 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.05 (*s*, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 141.1 ( $\underline{\text{C}}-\text{SO}_2\text{Me}$ ), 139.3 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 131.5 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 130.4 (C-SO<sub>2</sub>Me- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ , C-SO<sub>2</sub>Me- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 128.1 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 44.6 (SO<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 40.4 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3142 (w), 3128 (w), 3114 (w), 3066 (w), 3009 (w), 2995 (w), 1595 (w), 1536 (w), 1489 (w), 1458 (w), 1371 (w), 1327 (w), 1317 (m),

## Experimenteller Teil

---

### Dithiocarbamat-Derivate

1288 (m), 1244 (w), 1221 (m), 1215 (m), 1142 (s), 1112 (w), 1084 (w),  
1050 (m), 1018 (w), 999 (m), 970 (m), 889 (w), 874 (w), 822 (s), 766 (s),  
754 (m), 666 (w), 636 (s), 610 (w), 542 (s), 518 (vs), 432 (w), 409 (w).

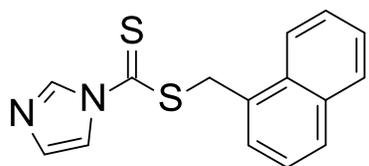
**MS (ESI+):** m/z (%) = 313 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 312.0061                      gef.: 312.0079

**EA:**                      ber.:    C: 46.13        H: 3.87        N: 8.97  
                             gef.:    C: 45.80        H: 3.93        N: 8.56

**Darstellung von (1-Naphthylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (320)**

**Schl32122**



$M_r = 284.40 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 1.18 mL (1-Chlormethyl)naphthalen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 491 mg von **320** (57.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 79 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.99-7.79 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.74-7.71 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.60-7.41 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.09-7.06 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 5.03 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.6 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 135.8 (S-CH<sub>2</sub>-C), 134.0 ( $\text{C}_q$  (Naphthyl)), 131.7 ( $\text{C}_q$  (Naphthyl)), 131.6 (N-CH=N-CH-CH), 129.7 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 129.2 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 128.8 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 127.9 (N-CH=N-CH-CH), 127.1 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 126.4 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 125.6 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 123.4 ( $\text{C}_t$  (Naphthyl)), 117.7 (N-CH=N-CH-CH), 40.3 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3732 (w), 3152 (w), 3099 (w), 3052 (w), 1527 (w), 1488 (w), 1462 (w), 1409 (w), 1367 (m), 1282 (m), 1271 (m), 1252 (vs), 1234 (m), 1127 (m), 1104 (m), 1086 (m), 1043 (m), 1002 (vs), 969 (w), 957 (w),

898 (w), 888 (w), 875 (w), 858 (w), 839 (w), 823 (vs), 774 (w), 761 (s),  
736 (s), 639 (w), 614 (w), 535 (w), 500 (w), 482 (s), 468 (w), 426 (w).

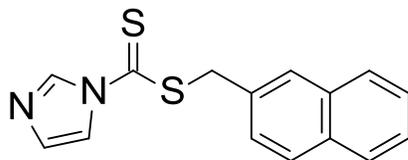
**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 284.0442                      gef.: 284.0406

**EA:** ber.: C: 63.35      H: 4.25      N: 9.85  
gef.: C: 63.47      H: 4.35      N: 9.63

**Darstellung von (2-Naphthylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (321)**

**Schl32123**



$M_r = 284.40 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 664 mg (2-Brommethyl)naphthalen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 307 mg von **321** (36.0%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.14$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 124 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.57 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.91-7.78 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.74-7.71 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.54-7.44 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Naphthyl})}$ ), 7.15-7.11 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.79 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.8 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 133.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 133.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 131.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 128.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 128.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 127.9 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 126.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 126.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 126.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 126.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.1 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3732 (w), 3152 (w), 3099 (w), 3052 (w), 1598 (w), 1527 (w), 1488 (w), 1462 (w), 1409 (w), 1367 (m), 1282 (m), 1271 (m), 1252 (vs), 1234 (m), 1127 (m), 1104 (m), 1086 (m), 1043 (m), 1002 (vs), 969 (w),

957 (w), 915 (w), 888 (w), 858 (w), 823 (vs), 774 (w), 761 (s), 736 (s),  
639 (w), 614 (w), 535 (w), 500 (w), 482 (s), 468 (w), 426 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 284.0442

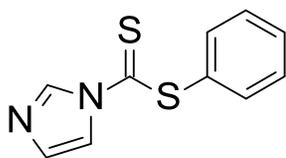
gef.: 284.0449

**EA:** ber.: C: 63.35 H: 4.25 N: 9.85

gef.: C: 63.44 H: 4.37 N: 9.99

### Darstellung von Phenylimidazol-1-dithiocarboxylat (**323**)

Schl32131



$M_r = 220.31 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_8N_2S_2$

204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq) und 982 mg Kaliumphosphat (4.5 mmol, 1.5 eq) wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 30 Minuten gerührt und mit 0.47 mL Phenylchlormethandithioat (3.6 mmol, 1.2 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 222 mg von **323** (33.6%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.58 (s, 1H, N-CH=N), 7.84 (m, 1H, N-CH=CH-N), 7.57-7.43 (m, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.16 (m, 1H, N-CH=CH-N).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 201.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.2 (N-CH=N-CH-CH), 135.5 (N-CH=N-CH-CH), 133.5 (S-C-CH), 131.4 (C-CH-CH, C-CH-CH), 130.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 128.3 (C-CH-CH-CH), 118.2 (N-CH=N-CH-CH).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (w), 2821 (w), 2611 (w), 1574 (m), 1540 (w), 1473 (m), 1437 (m), 1325 (w), 1255 (m), 1096 (w), 1059 (s), 1021 (w), 996 (w), 931 (m), 897 (w), 825 (s), 734 (vs), 685 (s), 656 (vs), 617 (s), 518 (w), 494 (w), 472 (w), 463 (w), 428 (w), 411 (w).

Experimenteller Teil

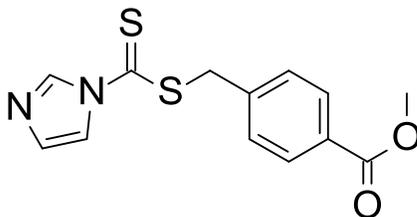
---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 221 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 220.0129                      gef.: 220.0122

**EA:** ber.: C: 54.52      H: 3.66      N: 12.72  
gef.: C: 54.52      H: 3.70      N: 12.62

**Darstellung von Methyl-4-(imidazol-1-yl-thiocarbonylsulfanylmethyl)benzoat (327)****Schl32164**

Mr = 292.38 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV9** wurden 408 mg Imidazol (6.0 mmol, 1.0 eq), 1272 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 1.0 eq), 1.08 mL Kohlenstoffdisulfid (18.0 mmol, 3.0 eq) und 1459 mg Methyl-4-(brommethyl)benzoat (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:1) ergab 431 mg von **327** (24.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.09 (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 95 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.44 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.99 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOMe, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOMe), 7.74-7.71 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.43 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOMe, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOMe), 7.09-7.06 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.62 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.88 (*s*, 3H C(=O)-O-CH<sub>3</sub>).

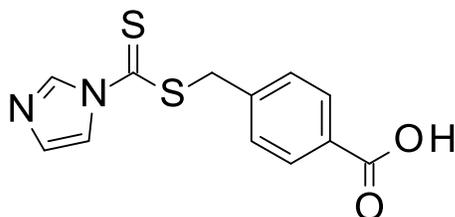
**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.6 (C=S), 166.5 (C=O), 139.0 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 135.8 (C-COOMe), 135.5 (N-CH=N-CH-CH), 131.8 (N-CH=N-CH-CH), 130.1 (CH-C-COOMe, CH-C-COOMe), 129.4 (CH-CH-C-COOMe, CH-CH-C-COOMe), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 52.3 (C(=O)-O-CH<sub>3</sub>), 41.0 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3155 (w), 3118 (w), 3095 (w), 3001 (w), 2950 (w), 1708 (s), 1608 (w), 1575 (w), 1531 (w), 1509 (w), 1473 (w), 1433 (w), 1416 (w), 1371 (w), 1286 (m), 1274 (m), 1257 (vs), 1191 (w), 1180 (w), 1111 (m), 1088 (s), 1018 (s), 1001 (s), 964 (w), 899 (w), 863 (m), 844 (s), 831 (w), 796 (w), 777 (w), 742 (s), 725 (s), 644 (w), 532 (w), 513 (w), 401 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 293 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 292.0340                      gef.: 292.0321

**EA:**                      ber.:    C: 53.40        H: 4.14        N: 9.58  
                            gef.:    C: 53.39        H: 4.11        N: 9.49

**Darstellung von 4-(Imidazol-1-yl-thiocarbonylsulfanylmethyl)benzoesäure (328)****Schl32165**

Mr = 278.35 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 645 mg 4-(Brommethyl)benzoesäure (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Das Kaliumphosphat wurde abfiltriert, anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL EtOAc verdünnt und fünfmal gegen je 75 mL 1M NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 328 mg von **328** (39.5%) als blassgelber Feststoff erhalten.

**Fp.:** 245 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.48 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.90 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH), 7.78-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.34 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-COOH), 7.15-7.07 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.62 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.4 (C=S), 169.5 (C=O), 141.0 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 137.2 (C-COOH), 135.0 (N-CH=N-CH-CH), 131.6 (N-CH=N-CH-CH), 129.5 (CH-C-COOH, CH-C-COOH), 128.9 (CH-CH-C-COOH, CH-CH-C-COOH), 117.7 (N-CH=N-CH-CH), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2843 (w), 2669 (w), 2546 (w), 1682 (vs), 1607 (m), 1574 (w), 1510 (w), 1424 (m), 1371 (w), 1316 (m), 1289 (vs), 1216 (w), 1177 (w), 1125 (w), 1109 (w), 1070 (m), 935 (m), 876 (w), 838 (w), 800 (w), 740 (m), 710 (m), 634 (w), 618 (w), 543 (m), 485 (w), 472 (w), 406 (w).

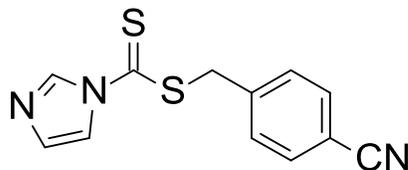
**MS (ESI+):** m/z (%) = 279 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 278.0184                      gef.: 278.0153

**EA:** ber.: C: 51.78      H: 3.62      N: 10.06  
gef.: C: 51.81      H: 3.41      N: 10.30

**Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (228)**

**Schl32167**



$M_r = 259.35 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_9N_3S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 588 mg 4-(Brommethyl)benzonnitril (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 184 mg von **228** (23.7%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.11$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 118 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.49 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.78-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.65 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-C-CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-C-CN}$ ), 7.52 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-C-CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-C-CN}$ ), 7.14-7.11 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.66 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.8 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 139.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 133.5 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-CH-CH}$ ), 131. (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 132.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H-C-CN}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-C-CN}$ ), 130.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-CN}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-CN}$ ), 123.8 (C- $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 118.4 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 112.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-CN}$ ), 40.6 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3691 (w), 3650 (w), 3565 (w), 3230 (w), 3126 (w), 1603 (w), 1577 (w), 1531 (w), 1504 (w), 1462 (w), 1415 (w), 1369 (m), 1290 (m), 1275 (s), 1220 (s), 1113 (m), 1087 (w), 1050 (vs), 997 (s), 889 (w),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

864 (w), 849 (w), 832 (vs), 753 (w), 711 (s), 640 (vs), 607 (w), 554 (vs),  
503 (m), 474 (w), 461 (w), 446 (w), 423 (w), 407 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 260 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 259.0238

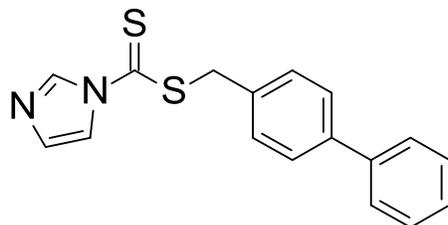
gef.: 259.0236

**EA:** ber.: C: 55.57 H: 3.50 N: 16.20

gef.: C: 55.93 H: 3.52 N: 16.52

Darstellung von ((Biphenyl4-yl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (**330**)

Schl32168



$M_r = 310.44 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{14}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 741 mg 4-(Brommethyl)biphenyl (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 318 mg von **330** (34.2%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 93 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.50 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.82-7.77 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.65-7.52 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.59-7.40 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.38-7.32 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.14-7.08 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.65 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.3 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 141.4 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 140.4 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 134.1 (N-CH=N-CH-CH), 131.6 (N-CH=N-CH-CH), 130.0 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 129.0 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 127.2 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 41.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3742 (w), 3130 (w), 3028 (w), 2920 (w), 1582 (w), 1562 (w), 1523 (w), 1487 (w), 1472 (w), 1449 (w), 1408 (w), 1367 (m), 1292 (m), 1273 (s), 1244 (s), 1157 (w), 1097 (m), 1086 (m), 1048 (vs), 1007 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

888 (w), 852 (w), 833 (s), 770 (w), 738 (s), 724 (s), 695 (s), 639 (s),  
587 (w), 551 (w), 553 (w), 495 (m), 485 (m), 426 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 311 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 310.0598

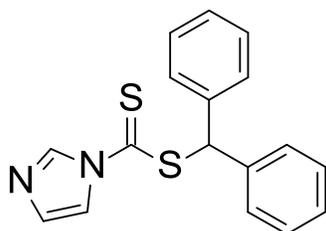
gef.: 310.0583

**EA:** ber.: C: 65.77 H: 4.55 N: 9.02

gef.: C: 65.33 H: 4.72 N: 9.05

### Darstellung von Benzhydrylimidazol-1-dithiocarboxylat (**331**)

Schl32169



$M_r = 310.44 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{14}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 741 mg Bromdiphenylmethan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 495 mg von **331** (53.2%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.26$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.46 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.77-7.75 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.45-7.39 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.38-7.33 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.32-7.27 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.10-7.08 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 6.38 (*s*, 1H, S-CH-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 138.3 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 133.8 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Phenyl})$ ), 136.1 (N-CH=N-CH-CH), 131.3 (N-CH=N-CH-CH), 128.9 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Phenyl})$ ), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 60.0 (S-CH-C).

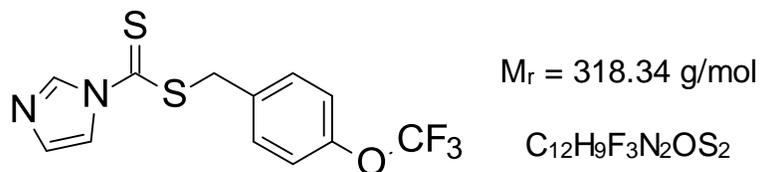
**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3121 (w), 3058 (w), 3026 (w), 1656 (w), 1599 (w), 1583 (w), 1527 (w), 1464 (m), 1449 (m), 1365 (s), 1266 (vs), 1237 (vs), 1218 (vs), 1088 (s), 1041 (s), 999 (s), 915 (w), 888 (w), 818 (vs), 779 (w), 744 (s), 715 (m), 693 (vs), 639 (s), 614 (s), 585 (s), 533 (m), 480 (m), 407 (m).

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 311 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 310.0598                      gef.: 310.0589

**EA:** ber.: C: 65.77      H: 4.55      N: 9.02  
gef.: C: 65.50      H: 5.08      N: 8.80

**Darstellung von ([4-(Trifluormethoxy)phenyl]methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (332)****Schl32172**

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.48 mL 4-(Trifluormethoxy)benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 365 mg von **332** (38.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.10 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.43 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.76-7.71 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.39 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 7.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 7.09-7.05 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.56 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.8 (C=S), 148.4 (C-OCF<sub>3</sub>), 135.8 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 134.8 (N-CH=N-CH-CH), 132.6 (N-CH=N-CH-CH), 130.9 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 121.4 (C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>, C-CH-CH-C-OCF<sub>3</sub>), 116.6 (N-CH=N-CH-CH), 120.5 (*q*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 258.2 Hz, C-CH-CH-C-O-CF<sub>3</sub>), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3122 (w), 2132 (w), 1611 (w), 1594 (w), 1528 (w), 1508 (m), 1465 (m), 1419 (w), 1367 (m), 1250 (vs), 1209 (vs), 1154 (vs), 1100 (s), 1086 (s), 1041 (s), 1018 (m), 1000 (s), 921 (m), 888 (w), 823 (s), 744 (m), 719 (m), 639 (s), 610 (m), 533 (m), 522 (m), 481 (w), 408 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 319 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

ber.: 318.0108

gef.: 318.0136

**EA:** ber.: C: 45.28 H: 2.85 N: 8.80

gef.: C: 45.27 H: 2.99 N: 8.63

**Darstellung von Benzyl-4-formylimidazol-1-dithiocarboxylat (333)**

**Schl32183**



$M_r = 262.35 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{10}N_2OS_2$

Gemäß **AAV9** wurden 288 mg Imidazol-4-carbaldehyd (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 260 mg von **333** (33.1%) in Form eines hellroten Öls.

**DC:**  $R_f = 0.61$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 9.29 (s, 1H, CHO), 8.50 (s, 1H, N-CH=N), 8.38 (s, 1H, N-C=CH-N), 7.42-7.31 (m, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 4.62 (s, 2H, C- $\text{CH}_2$ -C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 186.1 ( $\underline{\text{C}}\text{HO}$ ), 142.8 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}$ ), 136.6 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{C}-\text{CH}$ ), 132.9 ( $\underline{\text{C}}-\text{CHO}$ ), 129.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.1 (C- $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 128.7 (C- $\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 121.7 (N- $\text{CH}=\text{N}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.4 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3060 (w), 3027 (w), 2917 (w), 2838 (m), 1741 (m), 1493 (m), 1452 (m), 1418 (w), 1393 (w), 1367 (w), 1348 (w), 1285 (w), 1256 (w), 1233 (w), 1154 (m), 1059 (vs), 1027 (s), 914 (w), 885 (w), 852 (w), 830 (m), 795 (s), 765 (s), 692 (vs), 612 (m), 562 (m), 534 (w), 474 (s), 404 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 263 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+)** : m/z für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

ber.: 262.0235

gef.: 262.0241

**EA:**

ber.: C: 54.94

H: 3.84

N: 10.68

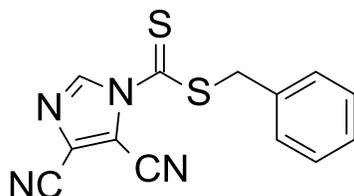
gef.: C: 54.64

H: 3.73

N: 10.83

**Darstellung von Benzyl-4,5-dicyanimidazol-1-dithiocarboxylat (230)**

**Schl32184**



$M_r = 284.36 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{10}N_4S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 354 mg Imidazol-4,5-dicarbonitril (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 466 mg von **230** (54.7%) in Form eines hellroten Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 125 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.67 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.46-7.40 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.30-7.23 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 5.27 (*s*, 2H, C- $\text{CH}_2$ -C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.7 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.4 (S- $\text{CH}_2$ - $\text{C}$ ), 135.2 (N- $\text{CH}=\text{N}$ ), 130.0 (C- $\text{CH}=\text{CH}$ , C- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 129.8 (C- $\text{CH}=\text{CH}$ , C- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 128.2 (C- $\text{CH}=\text{CH}$ ), 117.6 ( $\text{CN}$ ,  $\text{CN}$ ), 110.1 ( $\text{C}-\text{CN}$ ,  $\text{C}-\text{CN}$ ), 105.5 ( $\text{C}-\text{C}-\text{CN}$ ), 103.9 ( $\text{C}-\text{C}-\text{CN}$ ), 51.9 (S- $\text{CH}_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3114 (*m*), 3068 (*w*), 3032 (*w*), 1586 (*w*), 1528 (*w*), 1497 (*m*), 1488 (*m*), 1437 (*w*), 1396 (*w*), 1363 (*w*), 1350 (*m*), 1316 (*m*), 1307 (*m*), 1259 (*m*), 1204 (*w*), 1187 (*m*), 1157 (*w*), 1076 (*w*), 1030 (*m*), 1002 (*w*), 952 (*w*), 902 (*w*), 880 (*m*), 847 (*w*), 793 (*m*), 727 (*vs*), 704 (*vs*), 687 (*vs*), 648 (*vs*), 620 (*s*), 605 (*w*), 583 (*w*), 504 (*vs*), 474 (*w*), 451 (*s*), 404 (*w*).

Experimenteller Teil  
Dithiocarbamat-Derivate

---

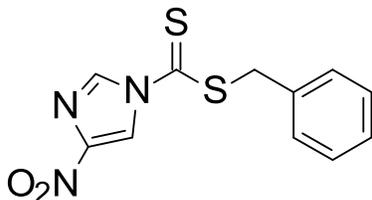
**MS (ESI+):** m/z (%) = 285 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 284.0190                      gef.: 284.0165

**EA:** ber.: C: 54.91      H: 2.84      N: 19.70  
gef.: C: 55.00      H: 2.89      N: 20.01

### Darstellung von Benzyl-4-nitroimidazol-1-dithiocarboxylat (**232**)

Schl32214



$M_r = 279.34 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_8N_3O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 905 mg 4-Nitroimidazol (8.0 mmol, 2.0 eq), 2547 mg Kaliumphosphat (12.0 mmol, 1.0 eq), 0.48 mL Kohlenstoffdisulfid (8.0 mmol, 2.0 eq) und 0.48 mL Benzylbromid (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 939 mg von **232** (84.1%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.41$  (EtOAc).

**Fp.:** 72 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.72 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.49 (*s*, 1H, N-C=CH-N), 7.42-7.25 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 5.17 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 203.8 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 147.1 ( $\text{C}-\text{NO}_2$ ), 136.3 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}$ ), 133.8 (N-CH=N-C-CH), 129.6 (C-CH-CH, C-CH-CH), 129.4 (C-CH-CH, C-CH-CH), 128.0 (C-CH-CH-CH), 119.6 (N-CH=N-C-CH), 52.2 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3101 (w), 1545 (m), 1528 (w), 1512 (m), 1491 (m), 1446 (w), 1414 (w), 1396 (w), 1374 (m), 1338 (m), 1283 (m), 1237 (w), 1204 (w), 1168 (w), 1139 (w), 1040 (w), 1027 (w), 987 (w), 866 (w), 822 (s), 779 (w), 756 (w), 713 (vs), 655 (s), 622 (w), 574 (w), 478 (w), 423 (w).

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI-):** m/z (%) = 278 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 279.0136

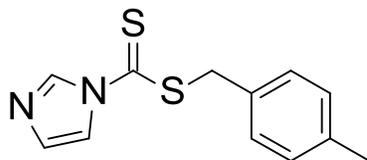
gef.: 279.0140

**EA:** ber.: C: 47.30 H: 3.25 N: 15.04

gef.: C: 47.54 H: 3.55 N: 15.44

**Darstellung von (*p*-Tolylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (**334**)**

**Schl32254**



$M_r = 248.37 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-4-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 113 mg von **334** (15.2%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.14$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 91 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.49 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.79-7.73 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.28 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-CH}_3$ ), 7.16 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-CH}_3$ ), 7.12-7.08 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.57 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 2.34 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.5 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 138.4 (C-CH<sub>3</sub>), 131.8 (N-CH=N-CH-CH), 130.3 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 129.7 ( $\text{CH-C-CH}_3$ ,  $\text{CH-C-CH}_3$ ), 129.4 ( $\text{CH-CH-C-CH}_3$ ,  $\text{CH-CH-C-CH}_3$ ), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 42.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.5 (C-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3112 (w), 2919 (w), 2852 (w), 1511 (w), 1461 (m), 1366 (s), 1290 (vs), 1273 (m), 1240 (w), 1220 (vs), 1110 (m), 1087 (m), 1050 (vs),

Dithiocarbamat-Derivate

1001 (vs), 948 (w), 884 (m), 866 (w), 842 (w), 819 (vs), 739 (m), 719 (vs),  
639 (vs), 608 (m), 528 (m), 486 (vs), 465 (w), 403 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 249 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 248.0442

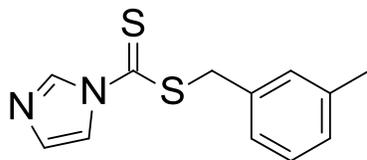
gef.: 248.0444

**EA:** ber.: C: 58.03 H: 4.87 N: 11.28

gef.: C: 58.12 H: 4.70 N: 11.12

**Darstellung von (*m*-Tolylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (335)**

**Schl32255**



$M_r = 248.37 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-3-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 168 mg von **335** (22.7%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 78 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.48 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.79-7.72 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.27-7.12 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 7.11-7.06 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.57 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 2.35 (*s*, 3H, C- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 138.9 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-CH-CH}$ ), 133.4 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 131.5 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 130.2 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 129.2 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H-C(-CH}_3\text{)}$ ), 128.9 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-C(-CH}_3\text{)}$ ), 126.6 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 21.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3118 (w), 3019 (w), 2917 (w), 1607 (w), 1527 (w), 1463 (m), 1365 (s), 1267 (vs), 1238 (s), 1215 (vs), 1086 (s), 1050 (vs), 1040 (vs),

1000 (vs), 921 (w), 887 (w), 827 (vs), 789 (s), 709 (s), 689 (m), 639 (vs),  
610 (w), 584 (w), 533 (w), 516 (w), 483 (m), 435 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 249 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 248.0442

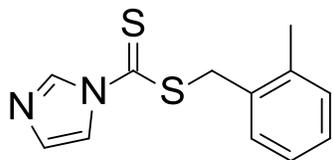
gef.: 248.0426

**EA:** ber.: C: 58.03 H: 4.87 N: 11.28

gef.: C: 58.11 H: 4.91 N: 11.33

**Darstellung von (*o*-Tolylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (336)**

**Schl32256**



$M_r = 248.37 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 555 mg 1-(Brommethyl)-2-methylbenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 230 mg von **336** (30.9%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.18$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 84 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.47 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.76-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.35 (*d*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 7.28-7.15 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 7.11-7.07 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 4.58 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 2.39 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 137.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 135.7 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-CH-CH}$ ), 131.7 ( $\text{N-CH}=\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 131.1 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.9 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{-C(-CH}_3\text{)}$ ), 130.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 128.9 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-C(-CH}_3\text{)}$ ), 126.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.7 ( $\text{N-CH}=\text{N-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 40.6 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 19.4 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3106 (w), 2921 (w), 1465 (m), 1452 (w), 1365 (s), 1279 (m), 1269 (w), 1244 (vs), 1235 (s), 1225 (s), 1106 (m), 1086 (s), 1045 (s),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1000 (vs), 945 (w), 890 (w), 844 (m), 830 (s), 813 (w), 773 (s), 749 (vs),  
727 (vs), 637 (vs), 612 (w), 597 (w), 539 (w), 529 (w), 504 (w), 445 (s).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 249 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 248.0442

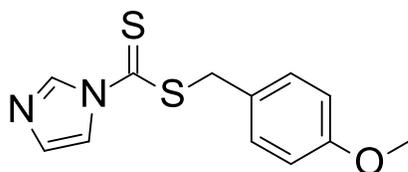
gef.: 248.0439

**EA:**

ber.:	C: 58.03	H: 4.87	N: 11.28
gef.:	C: 58.27	H: 4.83	N: 11.00

**Darstellung von ((4-Methoxyphenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (337)**

**Schl32257**



$M_r = 264.37 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2OS_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 470 mg 1-(Chlormethyl)-4-methoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 177 mg von **337** (22.3%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 137 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.77-7.69 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.29 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-OMe}$ ), 7.10-7.04 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 6.86 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-OMe}$ ), 4.54 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.78 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 159.7 ( $\underline{\text{C}}\text{-OMe}$ ), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-CH-CH}$ ), 131.6 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 130.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-OMe}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-OMe}$ ), 125.2 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 114.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H-C-OMe}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-C-OMe}$ ), 55.4 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 41.6 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3116 (w), 3002 (w), 2835 (w), 1606 (w), 1510 (s), 1464 (m), 1439 (w), 1366 (m), 1304 (w), 1291 (w), 1275 (s), 1251 (s), 1232 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Dithiocarbamat-Derivate

1212 (vs), 1175 (s), 1126 (m), 1108 (s), 1086 (w), 1052 (vs), 1025 (vs),  
999 (vs), 882 (w), 828 (vs), 750 (w), 735 (w), 718 (vs), 696 (w), 641 (s),  
607 (w), 554 (m), 526 (w), 512 (m), 438 (w), 405 (w).

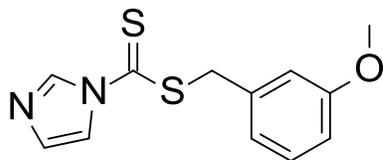
**MS (ESI+):** m/z (%) = 265 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 264.0391                      gef.: 264.0421

**EA:** ber.: C: 54.52      H: 4.58      N: 10.60  
gef.: C: 54.12      H: 4.58      N: 10.79

**Darstellung von ((3-Methoxyphenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (338)**

**Schl32259**



Mr = 264.37 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 603 mg 1-(Brommethyl)-3-methoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 210 mg von **338** (26.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.11 (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 144 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.75-7.72 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.24 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 7.07 (*s*, 1H, C-CH-C-OMe), 6.94 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 6.92-6.88 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 6.86-6.81 (*m*, 1H, C-CH-CH-CH-C-OMe), 4.54 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 3.78 (*s*, O-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 197.4 (C=S), 156.0 (C-OMe), 135.8 (N-CH=N-CH-CH), 135.0 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 131.8 (N-CH=N-CH-CH), 130.1 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 121.7 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 117.8 (N-CH=N-CH-CH), 115.1 (C-CH-C-OMe), 113.8 (C-CH-CH-CH-C-OMe), 55.4 (O-CH<sub>3</sub>), 41.9 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3129 (w), 3116 (w), 3051 (w), 3007 (w), 2953 (w), 2925 (w), 2836 (w), 1594 (m), 1458 (m), 1429 (w), 1366 (m), 1291 (m), 1266 (vs), 1215 (vs), 1158 (m), 1108 (m), 1087 (w), 1078 (w), 1053 (s), 1032 (vs), 1005 (vs), 992 (w), 935 (w), 886 (m), 830 (vs), 796 (s), 742 (w), 724 (vs), 691 (s), 639 (vs), 608 (w), 557 (w), 544 (w), 533 (w), 487 (w), 455 (w).

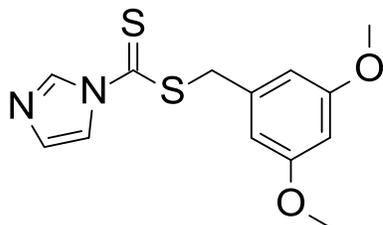
**MS (ESI+):** m/z (%) = 265 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 264.0391                      gef.: 264.0415

**EA:** ber.: C: 54.52      H: 4.58      N: 10.60  
gef.: C: 54.11      H: 4.53      N: 10.41

**Darstellung von ((3,5-Dimethoxyphenyl)methyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (339)**

**Schl32260**



$M_r = 294.39 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{14}N_2O_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 693 mg 1-(Brommethyl)-3,5-dimethoxybenzen (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 175 mg von **339** (19.8%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.16$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**Fp.:** 151 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.46 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.76-7.73 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.10-7.07 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 6.53-6.49 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C-OMe}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-C-OMe}$ ), 6.41-6.38 (*m*, 1H, C(-OMe)-CH-C(-OMe)), 4.24 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 3.77 (*s*, 6H, O- $\text{CH}_3$ , O- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 161.2 ( $\text{C-OMe}$ ,  $\text{C-OMe}$ ), 135.8 (N- $\text{CH}=\text{N-CH-CH}$ ), 135.6 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}$ ), 131.6 (N-CH=N- $\text{CH-CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\text{CH}$ ), 107.5 (C- $\text{CH-C-OMe}$ , C- $\text{CH-C-OMe}$ ), 100.2 (C(-OMe)- $\text{CH-C(-OMe)}$ ), 55.5 (O- $\text{CH}_3$ , O- $\text{CH}_3$ ), 42.1 (S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3129 (w), 3023 (w), 2967 (w), 1592 (m), 1525 (w), 1462 (m), 1429 (w), 1370 (w), 1342 (w), 1301 (w), 1291 (w), 1276 (s), 1222 (w), 1204 (s), 1163 (w), 1146 (s), 1107 (w), 1087 (w), 1046 (vs), 1003 (m), 954 (w), 926 (w), 886 (w), 863 (w), 834 (s), 745 (w), 711 (s), 687 (m), 638 (s), 605 (w), 536 (w), 528 (w), 480 (w), 422 (w), 401 (w).

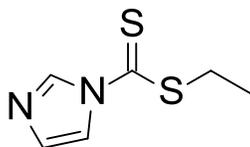
**MS (ESI+):** m/z (%) = 295 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 294.0497                      gef.: 294.0495

**EA:**                      ber.:    C: 53.04        H: 4.79        N: 9.52  
                            gef.:    C: 53.17        H: 4.74        N: 9.46

### Darstellung von Ethylimidazol-1-dithiocarboxylat (**223**)

Schl32263



$M_r = 172.27 \text{ g/mol}$

$C_6H_8N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.24 mL Ethyliodid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 493 mg von **223** (95.4%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.77-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.10-7.06 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.37 (*q*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.41 (*t*,  $^3J = 7.4 \text{ Hz}$ , 3H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 133.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 131.5 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 31.4 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 12.6 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3120 (w), 2972 (w), 2930 (w), 2873 (w), 2159 (w), 1695 (w), 1528 (w), 1466 (s), 1404 (w), 1367 (vs), 1294 (s), 1272 (vs), 1238 (vs), 1221 (vs), 1092 (s), 1061 (vs), 1006 (vs), 971 (w), 890 (w), 834 (vs), 747 (m), 724 (w), 664 (w), 643 (m), 613 (w), 537 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 173 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

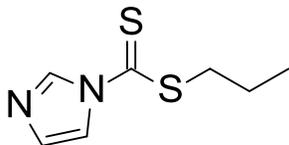
**HRMS (EI+):**  $m/z$  für  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$

Dithiocarbamat-Derivate

	ber.: 172.0129		gef.: 172.0143
<b>EA:</b>	ber.: C: 41.83	H: 4.68	N: 16.26
	gef.: C: 41.43	H: 4.94	N: 16.23

### Darstellung von Propylimidazol-1-dithiocarboxylat (**224**)

Schl32264



$M_r = 186.30 \text{ g/mol}$

$C_7H_{10}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.29 mL Propyliodid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 501 mg von **224** (89.6%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.46 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.79-7.73 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.10-7.02 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.34 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.84-1.77 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.06 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 131.4 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 38.9 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 21.1 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 13.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3120 (w), 2965 (m), 2932 (m), 2874 (w), 2063 (w), 1662 (w), 1528 (w), 1465 (s), 1399 (w), 1367 (vs), 1271 (vs), 1238 (vs), 1221 (vs), 1093 (m), 1050 (vs), 1006 (vs), 890 (w), 833 (vs), 745 (w), 723 (w), 643 (m), 613 (w), 536 (w), 417 (w).

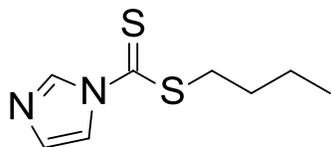
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 187 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_7H_{10}N_2S_2$   
ber.: 186.0285                      gef.: 186.0293

**EA:**                      ber.: C: 45.13      H: 5.41      N: 15.04  
gef.: C: 44.76      H: 5.52      N: 14.84

### Darstellung von Butylimidazol-1-dithiocarboxylat (**225**)

Schl32265



$M_r = 200.32 \text{ g/mol}$

$C_8H_{12}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.34 mL Butyliodid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 561 mg von **225** (93.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.78-7.74 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.09-7.04 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.39-3.32 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.79-1.69 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.51-1.40 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98-0.92 (*m*, 3H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 131.4 (N-CH=N- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 117.8 (N-CH=N-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 36.9 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 29.4 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 22.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 13.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3121 (w), 2960 (m), 2932 (m), 2873 (w), 2373 (w), 2148 (w), 1695 (w), 1528 (w), 1466 (s), 1400 (w), 1368 (vs), 1271 (vs), 1240 (vs), 1220 (vs), 1100 (m), 1098 (m), 1052 (s), 1006 (s), 890 (w), 833 (s), 745 (w), 723 (w), 664 (w), 643 (m), 613 (w), 537 (w), 400 (w).

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 201 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 200.0442

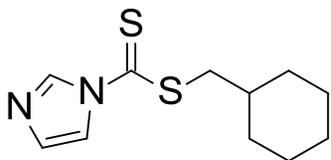
gef.: 200.0462

**EA:** ber.: C: 47.97 H: 6.04 N: 13.98

gef.: C: 47.94 H: 6.16 N: 13.97

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)imidazol-1-dithiocarboxylat (229)**

**Schl32276**



$M_r = 240.39 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{16}N_2S_2$

Gemäß **AAV9** wurden 204 mg Imidazol (3.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.42 mL (Brommethyl)cyclohexan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 218 mg von **229** (30.2%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.45 (*s*, 1H, N-CH=N), 7.76-7.73 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 7.07-7.04 (*m*, 1H, N-CH=CH-N), 3.26 (*d*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.86-1.78 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.75-1.59 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.25-0.98 (*m*, 5H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.7 (C=S), 135.7 (N-CH=N-CH-CH), 131.4 (N-CH=N-CH-CH), 117.9 (N-CH=N-CH-CH), 44.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 36.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 33.1 (CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>, CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>), 31.0 (CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>, CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>), 26.1 (CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>, CH<sub>2(Cyclohexyl)</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (w), 2922 (m), 2851 (m), 2375 (w), 2154 (w), 1528 (w), 1466 (m), 1448 (m), 1397 (w), 1367 (s), 1270 (s), 1238 (m), 1219 (s), 1090 (m), 1053 (s), 1005 (m), 961 (w), 926 (w), 891 (w), 831 (s), 744 (w), 722 (w), 643 (m), 613 (w), 536 (w), 446 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 241 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

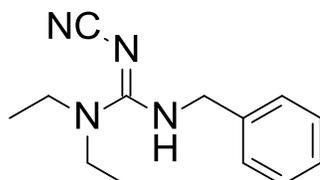
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 240.0755                      gef.: 240.0766

**EA:** ber.: C: 54.96      H: 6.71      N: 11.65  
gef.: C: 55.11      H: 6.79      N: 11.37

### 5.3 Heteroatomaustausch-Derivate der Dithiocarbamat-Grundstruktur

#### Darstellung von 3-Benzyl-2-cyan-1,1-diethylguanidin (**395**)

Schl32145



$M_r = 230.31 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{18}N_4$

513 mg 3-Cyan-1,1-diethyl-2-methylisothioharnstoff (**Schl32148**, **396**, 3.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, mit 0.37 mL Benzylamin (3.3 mmol, 1.1 eq) und 1.50 mL DIPEA (9.0 mmol, 3.0 eq) versetzt und innerhalb von 4 Stunden wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch 5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:2) ergab 329 mg von **395** (47.7%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:2).

**Fp.:**  $174 \text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.89 (*sbr*, 1H, NH), 7.39-7.22 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.39 (*s*, 2H, NH- $\text{CH}_2$ ), 3.52 (*q*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.29 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 161.3 (N- $\underline{\text{C}}$ -N), 137.7 ( $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 129.0 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 128.0 (C-CH- $\underline{\text{C}}$ H, C-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 127.6 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 116.9 ( $\underline{\text{C}}$ N), 44.9 ( $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -C), 42.3 ( $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -CH $_3$ ,  $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -CH $_3$ ), 13.6 (CH $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ , CH $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3277 (w), 3055 (w), 3033 (w), 3004 (w), 2157 (s), 1958 (w), 1603 (w), 1541 (s), 1511 (vs), 1454 (w), 1421 (m), 1356 (w), 1330 (w), 1315 (w), 1283 (s), 1253 (s), 1195 (w), 1114 (m), 1089 (m), 1069 (w), 1030 (w), 1020 (w), 983 (w), 960 (m), 910 (w), 810 (w), 744 (w), 736 (w), 696 (s), 675 (w), 625 (s), 583 (m), 549 (w), 504 (w), 448 (w).

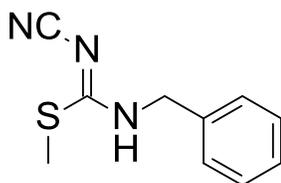
**MS (ESI+):** m/z (%) = 231 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>  
ber.: 230.1531                      gef.: 230.1536

**EA:** ber.: C: 67.80      H: 7.88      N: 24.33  
gef.: C: 68.01      H: 7.84      N: 24.57

**Darstellung von 1-Benzyl-3-cyan-2-methylisothioharnstoff (396)**

**Schl32148**



$M_r = 205.28 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_{11}N_3S$

0.55 mL Benzylamin (5.0 mmol, 1.0 eq) und 529 mg Natriumcarbonat (5.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt, 804 mg Bis(methylsulfanyl)methylcyanamid (5.5 mmol, 1.1 eq) zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:3) ergab 740 mg von **396** (72.1%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:3).

**Fp.:**  $159 \text{ }^\circ\text{C}$

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.87 (*sbr*, 1H, NH), 7.35-7.20 (*m*, 5H,  $CH_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.46 (*s*, 2H, NH- $CH_2$ ), 2.59 (*s*, 3H, S- $CH_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 164.1 (S- $\underline{C}$ -N), 138.3 ( $\underline{C}$ -CH-CH), 129.0 (C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH), 127.9 (C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{C}$ H), 116.3 ( $\underline{C}$ N), 46.7 ( $\underline{C}$ H $_2$ -C), 14.6 (S- $\underline{C}$ H $_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3277 (w), 3055 (w), 3033 (w), 3004 (w), 2157 (s), 1541 (s), 1511 (vs), 1454 (w), 1421 (m), 1356 (w), 1330 (w), 1315 (w), 1283 (s), 1253 (s), 1195 (w), 1114 (m), 1089 (m), 1069 (w), 1030 (w), 960 (m), 910 (w), 810 (w), 744 (w), 736 (w), 696 (s), 675 (w), 625 (s), 583 (m), 549 (w), 504 (w), 448 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

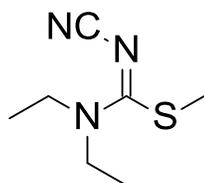
**MS (ESI+):** m/z (%) = 206 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>S  
ber.: 205.0674                      gef.: 205.0659

**EA:** ber.: C: 58.51      H: 5.40      N: 20.47  
gef.: C: 58.90      H: 5.49      N: 20.20

**Darstellung von 3-Cyan-1,1-diethyl-2-methylisothioharnstoff (397)**

**Schl32149**



$M_r = 171.26 \text{ g/mol}$

$C_7H_{13}N_3S$

0.52 mL Diethylamin (5.0 mmol, 1.0 eq) und 529 mg Natriumcarbonat (5.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 40 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. 804 mg Bis(methylsulfanyl)methylcyanamid (5.5 mmol, 1.1 eq) wurden zugegeben, auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 383 mg von **397** (44.8%) Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.24$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 3.51 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2.69 (*s*, 3H,  $\text{S-CH}_3$ ), 1.36 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 168.4 ( $\text{S-C-N}$ ), 115.6 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 46.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 16.2 ( $\text{S-CH}_3$ ), 16.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2976 (w), 2174 (s), 1540 (vs), 1422 (s), 1380 (m), 1357 (w), 1307 (w), 1271 (w), 1216 (m), 1145 (w), 1095 (m), 1075 (w), 1044 (w), 1002 (w), 979 (w), 852 (w), 782 (w), 634 (w), 582 (w), 545 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 172 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

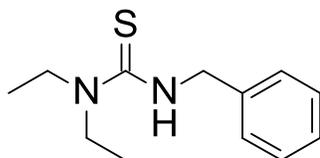
Dithiocarbamat-Derivate

**HRMS (EI+)** : m/z für  $C_7H_{13}N_3S$   
ber.: 171.0830                      gef.: 171.0818

**EA:**                      ber.:    C: 49.09        H: 7.65        N: 24.54  
                              gef.:    C: 49.17        H: 7.84        N: 24.57

### Darstellung von 3-Benzyl-1,1-diethylthioharnstoff (236)

Schl32151



$M_r = 222.35 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{18}N_2S$

0.39 mL Benzylamin (3.6 mmol, 1.2 eq) und 1.05 mL Triethylamin (7.5 mmol, 2.5 eq) wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 455 mg *N,N*-Diethylthiocarbamoylchlorid (3.0 mmol, 1.0 eq) wurden zugegeben, weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 254 mg von **236** (38.1%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.22$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.36-7.23 (*m*, 5H,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH-CH), 5.52 (*sbr*, 1H, NH), 4.86 (*d*,  $^3J = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H, NH- $CH_2$ -C), 3.66 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $CH_3$ - $CH_2$ ,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 1.24-1.18 (*m*, 6H,  $CH_2$ - $CH_3$ ,  $CH_2$ - $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 180.4 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 138.3 ( $\underline{C}$ -CH-CH), 128.9 (C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH), 128.0 (C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{C}$ H), 50.4 ( $\underline{C}H_2$ - $CH_3$ ,  $\underline{C}H_2$ - $CH_3$ ), 45.3 (S- $\underline{C}H_2$ -C), 12.8 ( $CH_2$ - $\underline{C}H_3$ ,  $CH_2$ - $\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3301 (w), 2974 (w), 2930 (w), 1526 (vs), 1495 (m), 1453 (w), 1441 (w), 1407 (w), 1373 (m), 1345 (m), 1323 (m), 1272 (s), 1240 (m),

1211 (m), 1135 (m), 1093 (m), 1074 (m), 1045 (w), 1028 (w), 1001 (w),  
961 (w), 926 (w), 861 (w), 794 (w), 732 (m), 695 (s), 646 (w), 591 (w),  
541 (w), 448 (w), 404 (w).

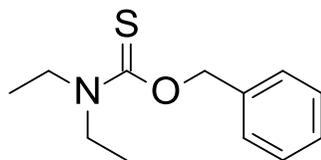
**MS (ESI+):** m/z (%) = 223 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S  
ber.: 222.1191                      gef.: 222.1184

**EA:**                      ber.:    C: 64.82        H: 8.16        N: 12.60  
                             gef.:    C: 64.56        H: 7.94        N: 12.26

**Darstellung von *N,N*-Diethylcarbamidthio-*O*-säurebenzylester (237)**

**Schl32152**



$M_r = 223.33 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{17}NOS$

0.40 mL Benzylalkohol (3.9 mmol, 1.3 eq) und 635 mg Natriumcarbonat (6.0 mmol, 2.0 eq) wurden in 15 mL Tetrahydrofuran gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 455 mg *N,N*-Diethylthiocarbamoylchlorid (3.0 mmol, 1.0 eq) wurden zugegeben, weitere 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 7:1) ergab 189 mg von **237** (27.1%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (Cyclohexan/ EtOAc 8:1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.21 (*m*, 5H,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH,  $CH_2$ -C-*CH*-CH-CH), 5.51 (*s*, 2H, O- $CH_2$ -C), 3.84 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 3.48 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 1.25 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 1.14 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H,  $CH_3$ - $CH_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 187.1 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 136.4 ( $\underline{C}$ -CH-CH), 128.6 (C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH), 128.1 (C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{C}$ H), 72.7 (O- $\underline{C}$ H $_2$ -C), 47.9 ( $\underline{C}$ H $_2$ -CH $_3$ ), 43.5 ( $\underline{C}$ H $_2$ -CH $_3$ ), 13.5 (CH $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ), 12.1 (CH $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 1649 (w), 1504 (s), 1427 (s), 1378 (m), 1315 (m), 1281 (s), 1245 (vs), 1165 (s), 1140 (s), 1075 (m), 987 (m), 916 (w), 697 (s), 589 (w).

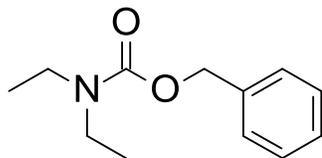
**MS (ESI+):** m/z (%) = 224 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NOS  
ber.: 223.1031                      gef.: 223.1020

**EA:** ber.: C: 64.53      H: 7.67      N: 6.27  
gef.: C: 64.29      H: 7.91      N: 6.38

### Darstellung von Benzyl-*N,N*-diethylcarbammat (**238**)

Schl32161



$M_r = 207.27 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{17}NO_2$

0.66 mL Benzylalkohol (7.5 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 mL Pyridin gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 1.05 mL *N,N*-Diethylcarbamoylchlorid (8.25 mmol, 1.1 eq) wurden zugegeben, weitere 12 Stunden bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser, 30 mL 1M HCL und 50 mL EtOAc versetzt, mit EtOAc extrahiert (5 x 75 mL), die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 577 mg von **238** (37.9%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.49$  (EtOAc).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.22 (*m*, 5H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 5.12 (*s*, 2H, O-CH<sub>2</sub>-C), 3.29 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.10 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 155.9 (C=O), 137.2 (C-CH-CH), 128.5 (C-CH-CH, C-CH-CH), 127.9 (C-CH-CH, C-CH-CH), 127.8 (C-CH-CH-CH), 66.8 (O-CH<sub>2</sub>-C), 42.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3033 (w), 2974 (w), 2934 (w), 1694 (vs), 1587 (w), 1536 (w), 1498 (w), 1477 (m), 1455 (m), 1422 (s), 1379 (w), 1365 (m), 1315 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1269 (vs), 1212 (w), 1164 (vs), 1064 (s), 997 (s), 928 (w), 905 (w),  
799 (w), 767 (m), 734 (m), 696 (vs), 626 (m), 579 (w), 561 (w), 452 (w).

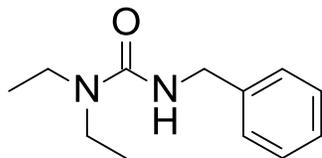
**MS (ESI+):** m/z (%) = 208 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>  
ber.: 207.1259                      gef.: 207.1246

**EA:**                      ber.:    C: 69.54        H: 8.27        N: 6.76  
                              gef.:    C: 69.50        H: 8.18        N: 6.80

### Darstellung von 3-Benzyl-1,1-diethylharnstoff (239)

Schl32162



Mr = 206.28 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O

0.66 mL Benzylamin (6.0 mmol, 2.0 eq) und 1.25 mL Triethylamin (9.0 mmol, 3.0 eq) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 0.38 mL *N,N*-Diethylcarbonylchlorid (3.0 mmol, 1.0 eq) wurden langsam zugetropft, weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 580 mg von **239** (93.9%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.39 (EtOAc).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.29-7.18 (*m*, 5H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 4.92 (*sbr*, 1H, NH), 4.36 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C), 3.24 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.18 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.08 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.01 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 157.4 (C=O), 140.2 (C-CH-CH), 128.6 (C-CH-CH, C-CH-CH), 127.6 (C-CH-CH, C-CH-CH), 127.1 (C-CH-CH-CH), 44.8 (N-CH<sub>2</sub>-C), 41.2 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2248 (w), 2975 (w), 1621 (s), 1526 (vs), 1493 (s), 1451 (m), 1408 (m), 1377 (m), 1358 (m), 1278 (s), 1212 (m), 1076 (m), 1027 (w), 727 (w), 697 (s), 576 (m), 481 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

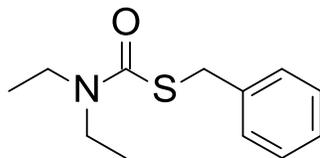
**MS (ESI+):** m/z (%) = 207 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O  
ber.: 206.1419                      gef.: 206.1419

**EA:** ber.: C: 69.87      H: 8.80      N: 13.58  
gef.: C: 70.11      H: 8.76      N: 13.34

**Darstellung von *N,N*-Diethylcarbamidthio-*S*-säurebenzylester (**240**)**

**Schl32163**



$M_r = 223.33 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{17}NOS$

0.88 mL Phenylmethanthiol (7.5 mmol, 1.0 eq) und 421 mg Kaliumhydroxid (7.5 mmol, 1.0 eq) wurden in 15 mL Aceton gelöst und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. 1.05 mL *N,N*-Diethylcarbamoylchlorid (8.75 mmol, 1.1 eq) wurden langsam zugetropft, weitere 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:1) ergab 1163 mg von **240** (69.4%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.54$  (Cyclohexan/ EtOAc 4:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.18 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.16 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.36 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 1.15 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 166.7 ( $\text{C=O}$ ), 138.5 ( $\text{C-CH-CH}$ ), 129.1 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 127.2 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 42.1 ( $\text{N-CH}_2\text{-C}$ ), 34.7 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3062 (*w*), 3029 (*w*), 2974 (*w*), 1643 (*vs*), 1603 (*w*), 1584 (*w*), 1495 (*w*), 1454 (*m*), 1404 (*vs*), 1379 (*m*), 1362 (*m*), 1307 (*m*), 1249 (*vs*), 1218 (*s*), 1114 (*vs*), 1097 (*m*), 1071 (*m*), 1029 (*w*), 1003 (*w*), 941 (*w*), 858 (*s*), 817 (*w*), 771 (*w*), 697 (*vs*), 661 (*s*), 506 (*w*), 428 (*w*), 405 (*w*).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 224 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NOS

ber.: 223.1031

gef.: 223.1044

**EA:** ber.: C: 64.53 H: 7.67 N: 6.27

gef.: C: 64.22 H: 7.56 N: 6.28

### Darstellung von *N,N*-Diethylbenzenthio-carbamid (**398**)

Schl32352



Mr = 193.31 g/mol

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS

0.36 mL Benzencarbothio-*O*-säure (3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.31 mL Diethylamin (3.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 15 Minuten gerührt und mit 2.03 mL Triethylamin (10.5 mmol, 3.5 eq) versetzt. Nach weiteren 15 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch mit 1021 mg HOBt (4.5 mmol, 1.5 eq) und 1447 mg EDC·HCl (4.5 mmol, 1.5 eq) versetzt, weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 393 mg von **398** (67.8%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.35 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.37-7.31 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 3.52 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.22 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.7 Hz, 2H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.21 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.08 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 171.4 (C=S), 137.3 (C-CH-CH-CH), 129.2 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 126.9 (C-CH-CH-CH), 43.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 39.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 13.0 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 2974 (w), 2936 (w), 1627 (vs), 1578 (w), 1497 (w), 1457 (m), 1427 (vs), 1382 (m), 1365 (m), 1314 (w), 1287 (s), 1195 (w),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1097 (s), 1072 (m), 1002 (w), 921 (w), 872 (w), 786 (m), 706 (s), 629 (w),  
565 (w), 480 (w).

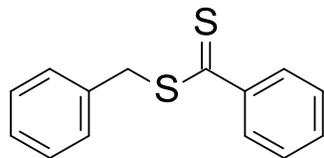
**MS (ESI+):** m/z (%) = 194 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NS  
ber.: 193.0925                      gef.: 193.0913

**EA:** ber.: C: 68.35      H: 7.82      N: 7.25  
gef.: C: 68.45      H: 7.82      N: 7.44

### Darstellung von Benzylbenzendithiocarboxylat (**399**)

Schl32353



$M_r = 244.38 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{12}S_2$

0.24 mL Benzencarbothio-*O*-säure (2.0 mmol, 1.0 eq) und 0.24 mL Phenylmethanthiol (2.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 15 Minuten gerührt und mit 0.97 mL Triethylamin (7.0 mmol, 3.5 eq) versetzt. Nach weiteren 15 Minuten Reaktionszeit wurden 405 mg HOBt (3.0 mmol, 1.5 eq) und 575 mg EDC·HCl (3.0 mmol, 1.5 eq) zugegeben, weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 15:1) ergab 407 mg von **399** (83.2%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.51$  (Cyclohexan/ EtOAc 15:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.00-7.96 (*m*, 2H, C(=S)-C-CH, C(=S)-C-CH), 7.62-7.53 (*m*, 1H, C(=S)-C-CH-CH-CH), 7.50-7.40 (*m*, 2H, C(=S)-C-CH-CH, C(=S)-C-CH-CH), 7.43-7.36 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH), 7.32-7.29 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 7.30-7.20 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 4.33 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

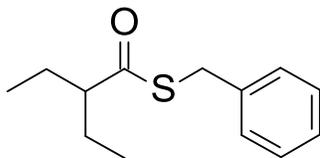
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 191.4 (C=S), 144.6 (C(=S)-C), 136.0 (CH<sub>2</sub>-C), 133.6 (C(=S)-C-CH), 129.1 (C(=S)-C-CH-CH), 128.8 (CH<sub>2</sub>-C-CH), 128.7 (C(=S)-C-CH-CH-CH), 127.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 127.4 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-CH), 33.4 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (w), 3031 (w), 1658 (vs), 1598 (w), 1522 (w), 1496 (w), 1449 (s), 1343 (w), 1241 (w), 1205 (vs), 1174 (s), 1100 (w), 1028 (w), 907 (vs), 817 (w), 770 (s), 685 (vs), 646 (vs), 617 (w), 565 (w), 474 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 245 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 244.0380                      gef.: 244.0381

**EA:** ber.: C: 68.81      H: 4.95      N: 0.00  
gef.: C: 68.64      H: 4.91      N: 0.21

**Darstellung von 2-Ethylbutanthio-S-säurebenzylester (400)****Schl32366** $M_r = 222.35 \text{ g/mol}$  $C_{13}H_{18}OS$ 

Gemäß **AAV4** wurden 0.51 mL 2-Ethylbutansäure (4.0 mmol, 1.0 eq), 0.47 mL Phenylmethanthiol (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.94 mL Triethylamin (14.0 mmol, 3.5 eq), 811 mg HOBt (6.0 mmol, 1.5 eq) und 1150 mg EDC·HCl (6.0 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 743 mg von **400** (83.5%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.55$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.33-7.20 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.13 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 2.45-2.38 (*m*, 1H,  $\text{C(=O)-CH}$ ), 1.74-1.63 (*m*, 4H,  $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{CH-CH}_2$ ), 0.90 (*t*,  $^3\text{J} = 7.4 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 202.9 ( $\text{C=O}$ ), 128.9 ( $\text{C-CH}$ ,  $\text{C-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 127.3 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 127.2 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 57.6 ( $\text{C(=O)-CH}$ ), 33.0 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 25.7 ( $\text{CH-CH}_2$ ,  $\text{CH-CH}_2$ ), 11.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3066 (w), 2966 (s), 2933 (m), 1688 (vs), 1604 (w), 1496 (w), 1413 (s), 1359 (w), 1242 (w), 1200 (w), 1100 (w), 1044 (w), 980 (s), 915 (w), 839 (m), 829 (m), 769 (w), 701 (s), 598 (w), 513 (w), 418 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

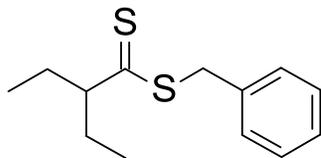
**MS (ESI+):** m/z (%) = 245 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>OS  
ber.: 222.1078                      gef.: 222.1068

**EA:** ber.: C: 70.22      H: 8.16      N: 0.00  
gef.: C: 70.27      H: 8.15      N: 0.18

### Darstellung von 2-Ethylbutandithiosäurebenzylester (**241**)

Schl32367



$M_r = 238.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{18}S_2$

600 mg Benzyl-2-ethylbutanthioat (**Schl32366**, **400**, 2.7 mmol, 1.0 eq) und 1637 mg 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -dithiadiphosphetan-2,4-dithion (4.1 mmol, 1.5 eq) wurden unter Argon in 15 mL *m*-Xylen gelöst und 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 97 mg (15.0%) von **241** in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.37$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.37-7.24 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.53 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 1.95-1.88 (*m*, 1H,  $\text{C(=S)-CH}$ ), 1.33-1.25 (*m*, 2H,  $\text{CH-CHH}$ ,  $\text{CH-CHH}$ ), 0.87 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 235.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 137.0 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 128.1 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 127.0 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 63.6 ( $\text{C(=S)-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 45.1 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 26.6 ( $\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$ ), 10.5 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ,  $\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3088 (w), 2911 (w), 1602 (w), 1599 (w), 1577 (s), 1492 (w), 1441 (m), 1334 (w), 1327 (vs), 1298 (s), 1272 (m), 1220 (vs), 1121 (vs), 1095 (m), 1035 (w), 966 (s), 936 (m), 828 (m), 785 (m), 730 (w), 702 (vs), 624 (w), 578 (m), 532 (s).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

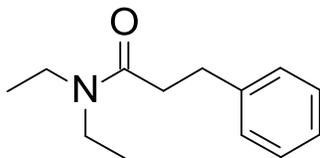
**MS (ESI+):** m/z (%) = 239 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 238.0850                      gef.: 238.0858

**EA:** ber.: C: 65.49      H: 7.61      N: 0.00  
gef.: C: 65.66      H: 7.70      N: 0.18

**Darstellung von *N,N*-Diethyl-3-phenylpropanamid (401)**

**Schl32369**



$M_r = 205.30 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{19}NO$

Gemäß **AAV4** wurden 601 mg 3-Phenylpropansäure (4.0 mmol, 1.0 eq), 0.41 mL Diethylamin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.94 mL Triethylamin (14.0 mmol, 3.5 eq), 811 mg HOBt (6.0 mmol, 1.5 eq) und 1150 mg EDC·HCl (6.0 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 732 mg von **401** (89.1%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.27$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.29-7.16 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 3.36 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.20 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 2.97 (*t*,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C(=O)-CH}_2$ ), 2.58 (*t*,  $^3J = 7.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C(=O)-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.13-1.05 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 171.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 141.7 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 126.1 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 126.0 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 42.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 40.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 35.2 ( $\text{C(=O)-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.7 ( $\text{C(=O)-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 14.4 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 13.2 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2973 (w), 2934 (w), 1637 (vs), 1496 (w), 1480 (m), 1452 (s), 1380 (w), 1265 (m), 1222 (m), 1138 (m), 1076 (w), 1031 (m), 914 (w), 844 (w), 749 (m), 701 (s), 617 (w), 527 (w), 447 (w).

Dithiocarbamat-Derivate

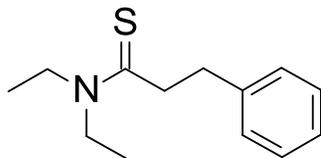
**MS (ESI+):** m/z (%) = 206 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO  
ber.: 205.1467                      gef.: 205.1469

**EA:** ber.: C: 76.06      H: 9.33      N: 6.82  
gef.: C: 76.17      H: 9.30      N: 6.99

**Darstellung von *N,N*-Diethyl-3-phenylpropanthioamid (242)**

**Schl32370**



$M_r = 221.36 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{19}NS$

587 mg *N,N*-Diethyl-3-phenylpropanamid (**Schl32369**, **401**, 2.9 mmol, 1.0 eq) und 1735 mg 2,4-Bis(4-Methoxyphenyl)-1,3,2 $\lambda^5$ ,4 $\lambda^5$ -dithiadiphosphetan-2,4-dithion (4.3 mmol, 1.5 eq) wurden unter Argon in 15 mL *m*-Xylen gelöst und 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 108 mg (16.8%) von **242** in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.22$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.29-7.18 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 3.25 (*q*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.11 (*q*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ ), 3.01 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C(=S)-CH}_2$ ), 2.83 (*t*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C(=S)-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.21-1.15 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 201.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 141.0 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\text{C-}\underline{\text{CH}}\text{-CH}$ ), 127.1 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{CH}}$ ), 126.3 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{CH}}$ ), 49.4 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$ ), 47.6 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3$ ), 45.7 ( $\text{C(=S)-}\underline{\text{CH}}_2$ ), 37.7 ( $\text{C(=S)-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2$ ), 13.4 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3$ ), 11.9 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3060 (w), 2974 (m), 2931 (m), 1648 (m), 1601 (w), 1583 (w), 1485 (s), 1452 (s), 1441 (m), 1415 (vs), 1378 (m), 1354 (s), 1300 (m), 1268 (vs), 1207 (vs), 1141 (s), 1115 (m), 1092 (s), 1068 (m), 1028 (s),

1008 (s), 938 (s), 916 (s), 846 (s), 831 (m), 804 (m), 779 (m), 698 (s),  
665 (s), 620 (m), 593 (w), 562 (m), 481 (m), 433 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 222 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

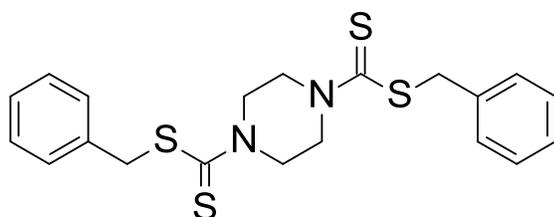
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NS  
ber.: 221.1238                      gef.: 222.1233

**EA:**                      ber.:    C: 70.54        H: 8.65        N: 6.33  
                             gef.:    C: 70.42        H: 8.61        N: 6.11

## 5.4 Dithiocarbamat-Dimere

### Darstellung von Piperazin-1,4-di(carbodithiosäure)dibenzylester (**402**)

Schl32142



Mr = 418.66 g/mol

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

258 mg Piperazin (3.0 mmol, 1.0 eq) und 1000 mg Natriumhydroxid (25.0 mmol, 8.3 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst, 30 Minuten gerührt und anschließend mit 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) versetzt. Nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit wurden 1.1 mL Benzylbromid (9.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 12:1) ergab 477 mg von **402** (38.9%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.21 (Cyclohexan/ EtOAc 12:1).

**Fp.:** 119 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.44-7.24 (*m*, 10H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.57 (*s*, 4H, S-CH<sub>2</sub>-C, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.51-3.99 (*m*, 8H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.6 (C=S, C=S), 135.6 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH, S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.8 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.8 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 57.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 42.2 (S-CH<sub>2</sub>-C, S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3026 (w), 1466 (w), 1450 (m), 1436 (w), 1404 (s), 1375 (w), 1346 (m), 1275 (s), 1209 (s), 1156 (s), 1084 (w), 1040 (s), 1027 (m), 993 (s), 919 (m), 849 (m), 802 (m), 769 (w), 718 (m), 709 (m), 692 (vs), 564 (w), 473 (s).

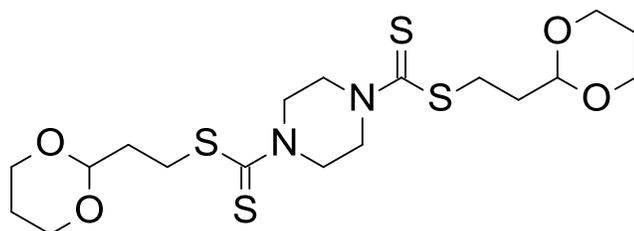
**MS (ESI+):** m/z (%) = 419 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
ber.: 418.0666                      gef.: 418.0654

**EA:** ber.: C: 57.38      H: 5.30      N: 6.69  
gef.: C: 57.57      H: 5.44      N: 6.59

**Darstellung von [2-(1,3-dioxan-2-yl)ethyl]piperazin-1,4-bis(dithiocarboxylat) (403)**

**Schl32143**



$M_r = 466.70 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{30}N_2O_4S_4$

258 mg Piperazin (3.0 mmol, 1.0 eq) und 1000 mg Natriumhydroxid (25.0 mmol, 8.3 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst, 30 Minuten gerührt und anschließend mit 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) versetzt. Nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit wurden 1.2 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (9.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 80:20) ergab 732 mg von **403** (52.3%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.65$  (DCM/ MeOH 80:20).

**Fp.:** 137 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.64 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.10-4.05 (*m*, 4H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.99-3.91 (*m*, 4H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.26-3.22 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.88-3.69 (*m*, 8H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.01-1.93 (*m*, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ), 1.92-1.90 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.22-1.17 (*m*, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ,  $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 101.1 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H-O}$ ,  $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H-O}$ ), 67.0 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ,  $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 52.6 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 34.4 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$   $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.8 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 25.9 ( $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{O}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2968 (w), 2951 (w), 2922 (w), 1609 (w), 1455 (m), 1415 (s), 1399 (s), 1380 (m), 1351 (w), 1335 (w), 1317 (w), 1268 (m), 1246 (m), 1246 (w), 1216 (w), 1198 (s), 1189 (s), 1143 (m), 1124 (m), 1073 (m), 1037 (m), 1020 (m), 989 (vs), 922 (s), 894 (s), 871 (s), 846 (s), 835 (s), 753 (m), 636 (w), 572 (w), 544 (m), 485 (m), 474 (m).

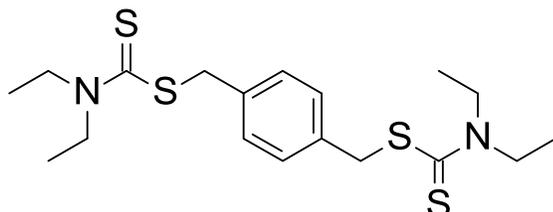
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 467 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$   
ber.: 466.1088                      gef.: 466.1102

**EA:**  
ber.: C: 46.32      H: 6.48      N: 6.00  
gef.: C: 46.10      H: 6.49      N: 6.20

Darstellung von ([4-(Diethylthiocarbamoylsulfanylmethyl)phenyl]methyl)-*N,N*-diethyldithiocarbamat (**404**)

Schl32144



Mr = 400.69 g/mol

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

790 mg *p*-Bis(Brommethyl)benzen (3.0 mmol, 1.0 eq) und 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 4.0 eq) wurden in 25 mL Acetonitril gelöst, auf 0 °C gekühlt und 5 Minuten gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurde anschließend langsam 1.24 mL Diethylamin (12.0 mmol, 4.0 eq) zutropft. Nach 30 Minuten wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 1070 mg von **404** (89.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 74 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.32 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 4H, C-CH-CH-C, C-CH-CH-C), 4.51 (*s*, 4H, S-CH<sub>2</sub>-C, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.03 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.71 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 4H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.27 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.2 (C=S, C=S), 135.4 (C-CH-CH-C), 129.7 (C-CH-CH-C, C-CH-CH-C), 49.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 46.8

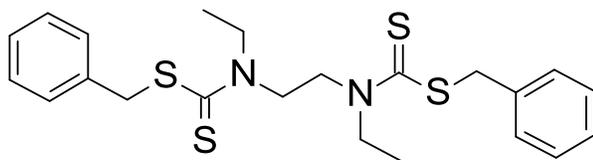
(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.9 (S-CH<sub>2</sub>-C, S-CH<sub>2</sub>-C), 12.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 11.7 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2972 (w), 1486 (m), 1454 (w), 1414 (s), 1352 (m), 1299 (m), 1269 (s), 1197 (m), 1141 (m), 1067 (m), 981 (m), 915 (m), 861 (m), 827 (m), 761 (m), 685 (m), 527 (m), 428 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 401 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
ber.: 400.1135                      gef.: 400.1112

**EA:** ber.: C: 53.96      H: 7.04      N: 6.99  
gef.: C: 53.95      H: 7.20      N: 6.92

**Darstellung von *N,N'*-Diethylethan-1,2-bis[amino(carbodithiosäure)dibenzylester] (405)****Schl32173** $M_r = 448.73 \text{ g/mol}$  $C_{22}H_{28}N_2S_4$ 

0.43 mL *N,N'*-Diethylethan-1,2-diamin (3.0 mmol, 1.0 eq) und 1000 mg Natriumhydroxid (25.0 mmol, 8.3 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst, 30 Minuten gerührt und anschließend mit 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) versetzt. Nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit wurden 1.1 mL Benzylbromid (9.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben und 18 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 10:1) ergab 792 mg von **405** (58.8%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 10:1).

**Fp.:** 113 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.21 (*m*, 10H,  $CH_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.46 (*s*, 2H, S- $CH_2$ -C, S- $CH_2$ -C), 4.01 (*q*,  $^3J = 6.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 3.69 (*q*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H,  $CH_3$ - $CH_2$ ), 2.71 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 4H, N- $CH_2$ - $CH_2$ -N), 1.24 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_2$ - $CH_3$ ,  $CH_2$ - $CH_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.4 ( $\underline{C}=\text{S}$ ,  $\underline{C}=\text{S}$ ), 138.2 ( $\underline{C}$ -CH-CH,  $\underline{C}$ -CH-CH), 129.1 (C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH, C- $\underline{C}$ H-CH), 127.9 (C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H, C-CH- $\underline{C}$ H), 127.0 (C-CH-CH- $\underline{C}$ H, C-CH-CH- $\underline{C}$ H), 51.8 (N- $\underline{C}$ H $_2$ - $\underline{C}$ H $_2$ -N), 41.2 ( $\underline{C}$ H $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ,  $\underline{C}$ H $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ), 39.9 (S- $\underline{C}$ H $_2$ -C), 14.0 ( $\underline{C}$ H $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ,  $\underline{C}$ H $_2$ - $\underline{C}$ H $_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1974 (w), 1478 (s), 1452 (m), 1399 (s), 1313 (m), 1293 (m), 1232 (s), 1179 (vs), 1095 (m), 1048 (s), 995 (s), 941 (m), 863 (m), 766 (s), 695 (vs), 592 (m), 553 (m), 484 (s), 459 (m), 441 (m), 405 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 449 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

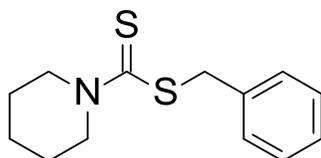
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
ber.: 448.1135                      gef.: 448.1142

**EA:** ber.: C: 58.89      H: 6.29      N: 6.24  
gef.: C: 58.95      H: 6.36      N: 5.80

## 5.5 Piperidin-1-dithiocarboxylat-Serie

### Darstellung von Benzylpiperidin-1-dithiocarboxylat (**182**)

Schl32012



$M_r = 251.41 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.24 mL Benzylbromid (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.25 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.40 mL Piperidin (4.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 430 mg von **182** (85.5%) in Form eines gelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.40$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 45 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.38 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.32-7.29 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.27-7.24 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.57 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.40-4.20 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2$ ), 3.96-3.78 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2$ ), 1.72-1.62 (*m*, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.2 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH}$ ), 129.3 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 42.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 39.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 24.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3082 (w), 2994 (w), 2933 (m), 1637 (w), 1601 (w), 1582 (w), 1494 (w), 1475 (s), 1451 (m), 1422 (s), 1400 (s), 1358 (s), 1280 (w), 1244 (m), 1223 (vs), 1201 (m), 1162 (w), 1132 (m), 1108 (s), 1020 (m), 997 (s), 970 (s), 949 (m), 921 (m), 889 (s), 849 (s), 800 (m), 775 (m), 707 (s), 694 (vs), 620 (w), 515 (m), 490 (m), 480 (m), 433 (w), 403 (m).

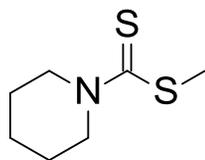
**MS (ESI+):** m/z (%) = 276 (50, [M+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 251.0802                      gef.: 251.0810

**EA:**                      ber.:    C: 61.11        H: 6.82        N: 5.57  
                            gef.:    C: 61.39        H: 6.86        N: 5.47

### Darstellung von Methylpiperidin-1-dithiocarboxylat (**342**)

Schl32013



$M_r = 175.31 \text{ g/mol}$

$C_7H_{13}NS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.13 mL Methyljodid (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.25 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.40 mL Piperidin (4.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 332 mg von **342** (70.5%) in Form eines gelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 57 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.40-3.82 (*m*, 4H, N- $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ ), 2.62 (*s*, 3H, S- $\text{CH}_3$ ), 1.72-1.62 (*m*, 6H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 25.8 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 24.4 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 20.1 (S- $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2995 (*w*), 2935 (*m*), 2915 (*m*), 2853 (*m*), 1643 (*w*), 1499 (*m*), 1469 (*w*), 1427 (*s*), 1365 (*w*), 1351 (*w*), 1312 (*w*), 1280 (*m*), 1262 (*w*), 1229 (*vs*), 1159 (*w*), 1118 (*vs*), 1073 (*m*), 1009 (*s*), 981 (*s*), 955 (*s*), 892 (*vs*), 853 (*s*), 804 (*m*), 725 (*w*), 613 (*w*), 552 (*w*), 508 (*m*), 457 (*w*), 411 (*s*).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

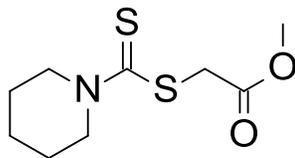
**MS (ESI+):** m/z (%) = 176 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 175.0489                      gef.: 175.0508

**EA:** ber.: C: 47.96      H: 7.47      N: 7.99  
gef.: C: 47.77      H: 7.43      N: 8.07

**Darstellung von Methyl(piperidin-1-thiocarbonylsulfanyl)essigsäuremethylester (343)**

**Schl32014**



$M_r = 233.35 \text{ g/mol}$

$C_9H_{15}NO_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.19 mL Bromessigsäuremethylester (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.25 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.40 mL Piperidin (4.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 5:1) ergab 486 mg von **343** (76.4%) in Form eines gelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.18$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 59 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.30-4.19 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 4.17 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -COOMe), 3.95-3.83 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ ), 3.74 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.72-1.65 (*m*, 6H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.7 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 169.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 52.9 ( $\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_3$ ), 41.1 (S- $\text{CH}_2$ -C), 38.9 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ , N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ), 24.3 (N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3027 (w), 3003 (w), 2954 (w), 1740 (m), 1568 (w), 1474 (w), 1438 (m), 1427 (m), 1365 (w), 1347 (w), 1291 (m), 1281 (m), 1258 (w), 1244 (m), 1229 (m), 1193 (m), 1145 (s), 1113 (s), 1070 (w), 1024 (w), 997 (m), 974 (s), 897 (w), 884 (m), 874 (m), 853 (m), 806 (w), 690 (m), 612 (w), 558 (w), 509 (w), 464 (w), 420 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

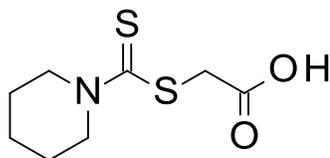
**MS (ESI+):** m/z (%) = 234 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 233.0544                      gef.: 233.0551

**EA:** ber.: C: 46.32      H: 6.48      N: 6.00  
gef.: C: 46.38      H: 6.52      N: 6.05

### Darstellung von 2-(Piperidin-1-thiocarbonylsulfanyl)essigsäure (**344**)

Schl32015



$M_r = 219.32 \text{ g/mol}$

$C_8H_{13}NO_2S_2$

600 mg Natriumhydroxid (15.0 mmol, 1.5 eq) und 1.0 mL Piperidin (10.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 10 mL Wasser gelöst, 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und langsam mit 0.8 mL Kohlenstoffdisulfid (12.5 mmol, 1.25 eq) versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurden 400 mg Natriumhydroxid (10.0 mmol, 1.0 eq), 1700 mg Bromessigsäure (12.5 mmol, 1.25 eq) und 8 mL Wasser zugegeben und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 6M HCl auf pH=3 eingestellt, mit Dichlormethan extrahiert (5 x 100 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Dichlormethan gelöst und in 200 mL eisgekühltes Cyclohexan getropft. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt und getrocknet. Es wurden 1830 mg von **344** (83.6%) in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Fp.:** 131 °C

**$^1H$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.63 (*s*, 1H, COOH), 4.21-4.12 (*m*, 2H, N- $CH_2$ ), 4.08 (*s*, 2H, S- $CH_2$ -COOH), 3.95-3.83 (*m*, 2H, N- $CH_2$ ), 1.66-1.53 (*m*, 6H, N- $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.6 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 169.8 ( $\underline{C}=\underline{O}$ ), 52.9 (C(=O)-O- $\underline{C}H_3$ ), 40.9 (S- $\underline{C}H_2$ -C), 39.2 (N- $\underline{C}H_2$ - $CH_2$ , N- $\underline{C}H_2$ - $CH_2$ ), 24.0 (N- $CH_2$ - $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_2$ - $CH_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2991 (w), 2920 (w), 2858 (w), 1695 (s), 1648 (m), 1475 (m), 1448 (w), 1430 (m), 1414 (m), 1353 (w), 1302 (m), 1274 (m), 1258 (w), 1241 (m), 1224 (m), 1204 (s), 1177 (s), 1129 (m), 1109 (m), 1067 (w), 1001 (m), 978 (s), 906 (m), 891 (m), 872 (m), 849 (m), 789 (w), 738 (w), 670 (s), 605 (w), 557 (w), 513 (w), 474 (w), 450 (w), 409 (m).

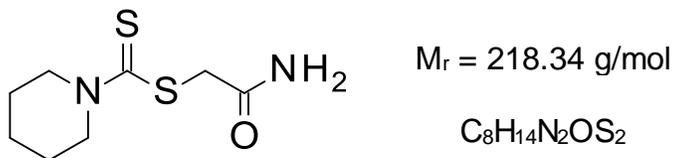
**MS (ESI+):** m/z (%) = 220 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 219.0388                      gef.: 219.0404

**EA:** ber.: C: 43.81      H: 5.97      N: 6.39  
gef.: C: 43.66      H: 5.89      N: 6.30

**Darstellung von (Aminocarbonylmethyl)piperidin-1-dithiocarboxylat (345)**

**Schl32018**



Gemäß **AAV6** wurden 0.59 mL Piperidin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 414 mg Bromacetamid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 516 mg von **345** (78.8%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 142 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 6.74 (*sbr*, 1H, *NHH*), 5.81 (*sbr*, 1H, *NHH*), 4.31-4.22 (*m*, 2H, *N-CH\_2*), 4.09 (*s*, 2H, *S-CH\_2*), 3.97-3.82 (*m*, 2H, *N-CH\_2*), 3.75-3.70 (*m*, 4H, *CH\_2-CH\_3*, *CH\_2-CH\_3*), 1.76-1.63 (*m*, 6H, *N-CH\_2-CH\_2-CH\_2-CH\_2-CH\_2*).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 193.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 171.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 54.1 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 51.9 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 38.4 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}_{(\text{Amid})}$ ), 26.2 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 24.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3195 (w), 2941 (w), 1651 (s), 1604 (m), 1478 (s), 1455 (m), 1431 (s), 1343 (m), 1268 (m), 1258 (m), 1243 (m), 1219 (s), 1189 (m), 1133 (m), 1106 (s), 1065 (m), 1020 (w), 1001 (s), 978 (s), 948 (m), 886 (m), 847 (m), 778 (w), 617 (m), 605 (m), 547 (s), 520 (s), 468 (s).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

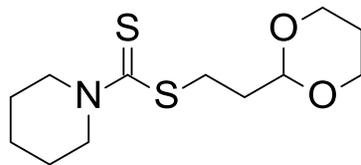
**MS (ESI+):** m/z (%) = 219 (90, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 218.0548                      gef.: 218.0549

**EA:** ber.: C: 44.01      H: 6.46      N: 12.83  
gef.: C: 43.91      H: 6.49      N: 12.71

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)piperidin-1-dithiocarboxylat (348)**

Schl32026



$M_r = 275.43 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{21}NO_2S_2$

Gemäß **AAV6** wurden 0.40 mL Piperidin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.24 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Pentan/ EtOAc 4:1) ergab 501 mg von **348** (90.9%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:2).

**Fp.:** 77 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.61 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.30-4.19 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2$ ), 4.11-4.03 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.94-3.79 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2$ ), 3.78-3.69 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.37-3.32 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.12-2.04 (*m*, 2H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 2.03-1.93 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.71-1.60 (*m*, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.6 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 101.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 67.0 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 34.4 ( $\text{S-CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 25.8 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 24.4 ( $5 \times \text{CH}_2(\text{Piperidin})$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3147 (w), 3077 (w), 2946 (w), 1618 (w), 1593 (w), 1562 (w), 1500 (m), 1479 (w), 1442 (m), 1425 (m), 1379 (w), 1349 (w), 1281 (w),

1266 (w), 1209 (m), 1180 (s), 1165 (m), 1120 (s), 1108 (s), 1075 (m),  
1036 (w), 1020 (m), 995 (s), 974 (s), 950 (m), 924 (m), 880 (s), 805 (s),  
695 (w), 575 (w), 558 (w), 522 (w), 478 (w), 466 (w), 428 (m), 408 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 276 (100, [M+H]<sup>+</sup>), 298 (85, [M+Na]<sup>+</sup>)

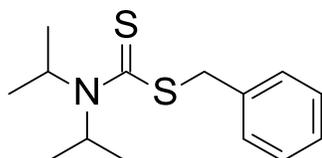
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 275.1014                      gef.: 275.0971

**EA:**                      ber.:    C: 52.33        H: 7.68        N: 5.09  
                            gef.:    C: 52.15        H: 7.70        N: 5.19

## 5.6 Benzyl-*N,N*-Dialkyldithiocarbamat-Derivate

### Darstellung von Benzyl-*N,N*-diisopropyldithiocarbamat (**406**)

Schl32188



$M_r = 267.45 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{21}NS_2$

0.85 mL Diisopropylamin (6.0 mmol, 1.5 eq) und 505 mg Kaliumhydroxid (9.0 mmol, 2.25 eq) wurden bei Raumtemperatur in 40 mL Acetonitril gelöst, 15 Minuten gerührt und anschließend mit 1.26 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) versetzt. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurden 1.43 mL Benzylbromid (4.0 mmol, 1.0 eq) zugegeben, 18 Stunden gerührt, mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan) ergab 670 mg von **406** (62.6%) in Form eines gelbbraunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.61$  (Cyclohexan).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.43-7.22 (*m*, 5H,  $CH_{(Phenyl)}$ ), 4.57 (*s*, 2H, S- $CH_2$ -C), 1.93-1.77 (*m*, 2H, N- $CH$ , N- $CH$ ), 1.28-1.16 (*m*, 12H,  $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\underline{C=S}$ ), 136.0 (S- $CH_2$ - $\underline{C-CH}$ ), 129.6 ( $\underline{C-CH-CH-CH}$ ,  $\underline{C-CH-CH-CH}$ ), 128.6 ( $\underline{C-CH-CH-CH}$ ,  $\underline{C-CH-CH-CH}$ ), 127.5 ( $\underline{C-CH-CH-CH}$ ), 41.6 (S- $\underline{CH_2-C}$ ), 34.6 (N- $\underline{CH}$ , N- $\underline{CH}$ ), 20.8 ( $\underline{CH-CH_3}$ ,  $\underline{CH-CH_3}$ ,  $\underline{CH-CH_3}$ ,  $\underline{CH-CH_3}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3061 (*w*), 3027 (*w*), 2970 (*w*), 1601 (*w*), 1494 (*w*), 1474 (*w*), 1452 (*m*), 1438 (*m*), 1421 (*w*), 1369 (*w*), 1308 (*vs*), 1282 (*s*), 1235 (*w*), 1189 (*s*), 1138 (*s*), 1115 (*m*), 1069 (*w*), 1029 (*s*), 961 (*w*), 944 (*w*),

913 (w), 896 (w), 850 (w), 818 (w), 769 (m), 694 (vs), 666 (w), 640 (w),  
622 (w), 584 (m), 564 (w), 548 (w), 509 (w), 470 (m), 406 (w).

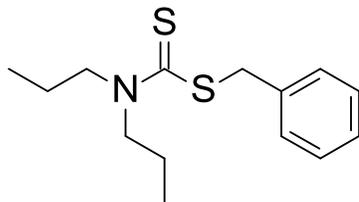
**MS (ESI+):** m/z (%) = 268 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 267.1115                      gef.: 267.1107

**EA:**                      ber.:    C: 62.87        H: 7.91        N: 5.24  
                              gef.:    C: 63.26        H: 7.94        N: 5.00

**Darstellung von Benzyl-*N,N*-dipropyldithiocarbamat (183)**

**Schl32201**



$M_r = 267.45 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{21}NS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.82 mL Dipropylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan) ergab 732 mg von **183** (91.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.37 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.34-7.24 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.56 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.94 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.61 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.85-1.69 (*m*, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.00-0.89 (*m*, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 56.9 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 42.5 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 19.9 ( $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_3$ ), 11.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3060 (w), 3028 (w), 1479 (s), 1462 (m), 1452 (m), 1436 (m), 1409 (vs), 1379 (m), 1363 (m), 1342 (m), 1303 (m), 1270 (m), 1233 (vs),

1195 (s), 1144 (s), 1089 (m), 1071 (w), 1028 (w), 989 (s), 921 (w),  
889 (w), 854 (w), 804 (w), 768 (w), 747 (w), 695 (vs), 618 (w), 591 (w),  
563 (w), 530 (w), 479 (w), 431 (w).

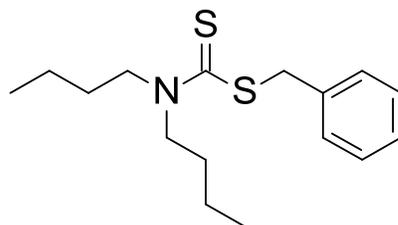
**MS (ESI+):** m/z (%) = 268 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 267.1115                      gef.: 267.1106

**EA:** ber.: C: 62.87      H: 7.91      N: 5.24  
gef.: C: 62.96      H: 7.77      N: 5.27

**Darstellung von Benzyl-*N,N*-dibutyldithiocarbamat (184)**

**Schl32202**



$M_r = 295.51 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{25}NS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 1.02 mL Dibutylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan) ergab 834 mg von **184** (94.1%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.37 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.35-7.23 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.57 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.98 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.65 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.80-1.64 (*m*, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.44-1.28 (*m*, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.02-0.91 (*m*, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 52.6 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 42.5 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 29.5 ( $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 20.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 14.1 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 3028 (w), 2956 (m), 1602 (w), 1481 (m), 1452 (s), 1410 (vs), 1366 (m), 1288 (m), 1250 (m), 1216 (vs), 1182 (m), 1142 (m), 1110 (m), 1093 (m), 1070 (m), 1051 (m), 1002 (m), 982 (m), 943 (m), 845 (w), 777 (w), 712 (w), 695 (vs), 614 (w), 563 (w), 479 (w), 433 (w).

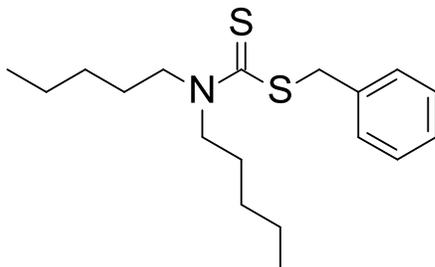
**MS (ESI+):** m/z (%) = 296 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 295.1428                      gef.: 295.1455

**EA:** ber.: C: 65.03      H: 8.53      N: 4.74  
gef.: C: 64.87      H: 8.35      N: 4.75

### Darstellung von Benzyl-*N,N*-dipentylthiocarbamat (**185**)

Schl32203



$M_r = 323.56 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{29}NS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 1.84 mL Dipentylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 95:5) ergab 790 mg von **185** (81.4%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 95:5).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.43-7.37 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.35-7.23 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.57 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.09-3.82 (*m*, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.72-3.49 (*m*, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.81-1.69 (*m*, 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.51-1.24 (*m*, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 0.99-0.88 (*m*, 10H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 127.5 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 53.6 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 42.5 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 28.9 ( $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 20.2

(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.1  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>),

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 3028 (w), 2957 (m), 2928 (m), 2871 (w), 2093 (w), 1602 (w), 1478 (s), 1453 (s), 1409 (s), 1378 (w), 1357 (m), 1303 (w), 1269 (w), 1253 (w), 1226 (m), 1182 (m), 1140 (m), 1093 (m), 1070 (w), 1028 (w), 992 (m), 966 (m), 914 (w), 843 (w), 815 (w), 803 (w), 768 (w), 713 (s), 695 (vs), 620 (w), 594 (w), 564 (w), 533 (w), 479 (w), 432 (w).

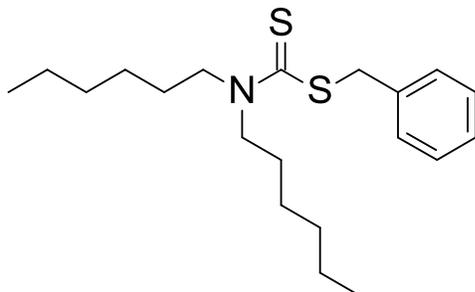
**MS (ESI+):** m/z (%) = 324 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 323.1741                      gef.: 323.1739

**EA:** ber.: C: 66.82      H: 9.03      N: 4.33  
gef.: C: 66.56      H: 8.74      N: 4.54

**Darstellung von Benzyl-*N,N*-dihexyldithiocarbamat (186)**

Schl32204



$M_r = 351.61 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{33}NS_2$

Gemäß **AAV8** wurden 2.11 mL Dihexylamin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (6.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan) ergab 453 mg von **186** (42.9%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.25$  (Cyclohexan).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.36 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 7.34-7.23 (*m*, 3H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.55 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.96 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 3.63 (*t*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.79-1.64 (*m*, 4H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.37-1.25 (*m*, 12H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 0.94-0.82 (*m*, 6H,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.6 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.2 ( $\text{C-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 127.5 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 55.4 ( $\text{N-CH}_2$ ), 52.8 ( $\text{N-CH}_2$ ), 42.4 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 31.7 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 27.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 26.6 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ),

22.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 22.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 14.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 3028 (w), 2954 (m), 2925 (m), 2855 (m), 2093 (w), 2032 (w), 1602 (w), 1480 (s), 1453 (m), 1410 (vs), 1367 (m), 1296 (w), 1255 (w), 1223 (w), 1993 (m), 1179 (w), 1141 (w), 1118 (w), 1099 (w), 1070 (w), 1028 (w), 982 (m), 913 (w), 845 (w), 768 (w), 713 (s), 695 (vs), 619 (w), 594 (w), 564 (w), 536 (w), 479 (w), 431 (w).

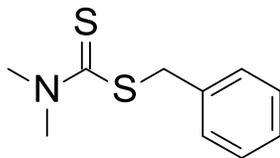
**MS (ESI+):** m/z (%) = 352 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>33</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 351.2054                      gef.: 351.2043

**EA:**  
ber.: C: 68.32      H: 9.46      N: 3.98  
gef.: C: 68.25      H: 9.19      N: 4.08

**Darstellung von S-Benzyl-N,N-dimethyldithiocarbamat (187)**

**Schl32261**



$M_r = 211.35 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_{13}NS_2$

0.47 mL Phenylmethanthiol (4.0 mmol, 1.0 eq) und 0.43 mL Triethylamin (6.0 mmol, 1.5 eq) wurden in 15 mL Acetonitril gelöst, 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und langsam mit 989 mg *N,N*-Dimethylthiocarbamoylchlorid (8.0 mmol, 2.0 eq) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 593 mg von **187** (93.7%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.36$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.22 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ), 4.55 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.55 (*s*, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ), 3.37 (*s*, 3H,  $\text{N-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.4 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 45.5 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 42.7 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 41.5 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3026 (*w*), 2923 (*w*), 1492 (*s*), 1451 (*m*), 1403 (*w*), 1369 (*vs*), 1141 (*m*), 1069 (*w*), 1051 (*w*), 1028 (*w*), 977 (*vs*), 915 (*w*), 870 (*w*), 844 (*w*), 804 (*w*), 770 (*w*), 694 (*vs*), 619 (*w*), 576 (*w*), 562 (*w*), 481 (*w*), 444 (*m*), 425 (*m*).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 212 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

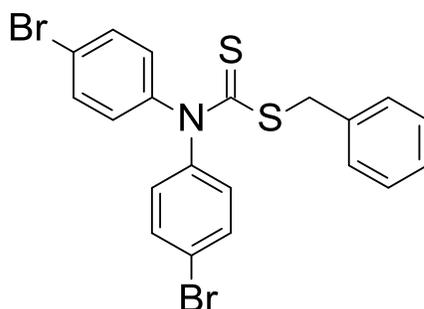
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 211.0489                      gef.: 211.0479

**EA:** ber.: C: 56.83      H: 6.20      N: 6.63  
gef.: C: 56.52      H: 6.20      N: 6.71

## 5.7 Stickstoffsubstituierte Benzylthiocarbamat-Derivate

### Darstellung von Benzyl-*N,N*-bis(4-bromphenyl)dithiocarbamat (**341**)

Schl32011



$M_r = 493.28 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{15}Br_2NS_2$

60 mg Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Mineralöl, 1.5 mmol, 1.5 eq) wurden in 5 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 327 mg 4-Brom-*N*-(4-bromphenyl)anilin (1.0 mmol, 1.0 eq) in 10 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst, langsam zur Natriumhydridlösung zugetropft und 60 Minuten bei 0 °C gerührt. Es wurden 0.14 mL Kohlenstoffdisulfid (2.3 mmol, 2.3 eq) zugetropft, 30 Minuten gerührt, 0.14 mL Benzylbromid (1.2 mmol, 1.2 eq) zugetropft und weitere 60 Minuten gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 Stunden wurden 20 mL Wasser zugegeben und mit Ethylacetat extrahiert (5 x 150 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das gewünschte Produkt wurde anschließend mit Methanol ausgefällt. Es wurden 53 mg von **341** (10.7%) in Form eines beigen Feststoffes erhalten.

**DC:**  $R_f = 0.47$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

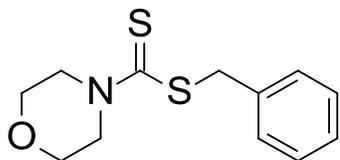
**Fp.:** 185 °C

**$^1H$ -NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.35 (*m*, 4H,  $CH-C(Br)-CH$ ), 7.31-7.23 (*m*, 4H,  $CH_{(Benzyl)}$ ), 7.22-7.16 (*m*, 1H,  $CH_{(Benzyl)}$ ), 7.00-6.96 (*m*, 4H,  $CH-CH-C(Br)-CH-CH$ ), 4.95 (*s*, 2H,  $CH_2$ ).

- $^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 201.8 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.3 (2x  $\underline{\text{C}}\text{-Br}$ ), 133.0 (4x  $\underline{\text{C}}\text{H-C-Br}$ ), 129.7 (4x  $\text{N-C-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 129.6 (2x  $\text{C}_{(\text{Benzyl})}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-C}\text{H}$ ), 128.7 (2x  $\text{C}_{(\text{Benzyl})}\text{-C}\text{H-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{(\text{Benzyl})}\text{-C}\text{H-C}\text{H-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 122.5 (2x  $\text{C}\text{H-C-}\underline{\text{N}}$ ,  $\text{C}\text{H-C-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 43.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).
- IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3027 (w), 2979 (w), 1667 (w), 1629 (w), 1579 (w), 1551 (w), 1513 (w), 1481 (w), 1450 (w), 1418 (w), 1325 (m), 1273 (m), 1227 (w), 1192 (w), 1142 (w), 1094 (w), 1067 (w), 1049 (m), 1028 (w), 1008 (m), 937 (w), 894 (w), 842 (w), 814 (w), 799 (w), 782 (m), 771 (m), 728 (w), 707 (w), 689 (w), 650 (w), 620 (w), 526 (m), 495 (m), 479 (w), 448 (m).
- MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 495 (80,  $[\text{M}^{81\text{Br}, 81\text{Br}}+\text{H}]^+$ ), 493 (100,  $[\text{M}^{79\text{Br}, 81\text{Br}}+\text{H}]^+$ ), 491 (70,  $[\text{M}^{79\text{Br}, 79\text{Br}}+\text{H}]^+$ )
- HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NS}_2$   
ber.: 490.9013                      gef.: 490.9023
- EA:**                      ber.:    C: 48.70            H: 3.07            N: 2.84  
                              gef.:    C: 48.64            H: 3.11            N: 2.74

### Darstellung von Benzylmorpholin-4-dithiocarboxylat (**188**)

Schl32019



$M_r = 253.38 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{15}NOS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.50 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.52 mL Morpholin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:2) ergab 651 mg von **188** (85.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.37$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:2).

**Fp.:** 64 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.23 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 4.58 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.44-3.78 (*m*, 8H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.2 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 135.8 ( $\text{C-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ), 127.7 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 66.6 ( $\text{O-CH}_2$ ,  $\text{O-CH}_2$ ), 42.1 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 34.7 ( $\text{N-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2856 (w), 1648 (s), 1451 (s), 1420 (vs), 1299 (w), 1267 (vs), 1211 (vs), 1111 (vs), 1063 (m), 1024 (m), 993 (vs), 910 (m), 867 (s), 784 (s), 719 (vs), 699 (vs), 569 (m), 538 (m), 491 (s), 404 (m).

Dithiocarbamat-Derivate

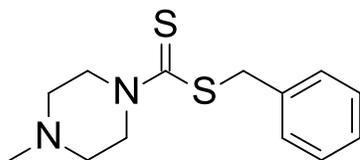
**MS (ESI+):** m/z (%) = 254 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 253.0595                      gef.: 253.0606

**EA:** ber.: C: 56.88      H: 5.97      N: 5.53  
gef.: C: 56.49      H: 5.99      N: 5.68

**Darstellung von Benzyl-4-methylpiperazin-1-dithiocarboxylat (198)**

**Schl32140**



$M_r = 266.42 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{18}N_2S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.67 mL *N*-Methylpiperazin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 552 mg von **198** (69.1%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.88$  (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 27 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.44-7.22 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.55 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.42-4.26 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.02-3.86 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 2.55-2.41 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 2.30 (*s*, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.6 (C=S), 135.9 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.7 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH), 54.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 50.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 45.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 42.3 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3083 (w), 3058 (w), 3028 (w), 3000 (w), 2967 (w), 1492 (s), 1472 (m), 1451 (s), 1423 (w), 1408 (m), 1376 (w), 1356 (w), 1286 (s), 1247 (m), 1230 (s), 1199 (w), 1141 (vs), 1071 (m), 1043 (w), 1021 (s),

979 (vs), 911 (s), 859 (m), 831 (m), 762 (s), 705 (s), 691 (vs), 633 (m),  
618 (w), 570 (w), 553 (w), 537 (w), 490 (w), 472 (s), 434 (w).

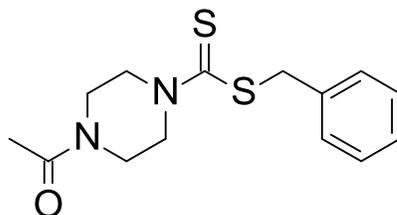
**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 266.0911                      gef.: 266.0918

**EA:**                      ber.:    C: 58.61        H: 6.81        N: 10.51  
                            gef.:    C: 58.73        H: 6.90        N: 10.30

**Darstellung von Benzyl-4-acetylpiperazin-1-dithiocarboxylat (205)**

**Schl32146**



$M_r = 294.44 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{18}N_2OS_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 385 mg 1-Piperazin-1-ylethanon (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 756 mg von **205** (85.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.67$  (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 65 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.24 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.56 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.32-4.11 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ), 3.88-3.60 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ), 2.12 (*s*, 3H,  $\text{N-C(=O)-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 169.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 135.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ ), 128.8 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 127.8 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 45.3 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ), 42.3 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 40.8 ( $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-C(=O)-CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2915 (w), 1642 (s), 1494 (w), 1451 (m), 1406 (vs), 1358 (m), 1280 (m), 1252 (m), 1216 (vs), 1159 (m), 1112 (w), 1069 (w), 1027 (w), 983 (s), 962 (m), 914 (w), 847 (w), 772 (w), 696 (s), 629 (w), 589 (w), 568 (w), 517 (w), 480 (w), 455 (w), 412 (w).

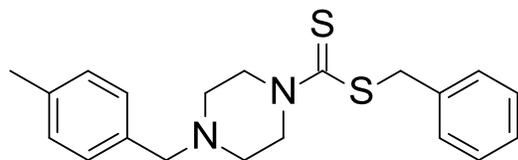
**MS (ESI+):** m/z (%) = 295 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 294.0861                      gef.: 294.0859

**EA:** ber.: C: 57.11      H: 6.16      N: 9.51  
gef.: C: 57.05      H: 5.99      N: 9.58

**Darstellung von Benzyl-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (199)**

**Schl32174**



$M_r = 356.55 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{24}N_2S_2$

571 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (3.0 mmol, 1.0 eq) und 1000 mg Natriumhydroxid (25.0 mmol, 8.3 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst, 30 Minuten gerührt und anschließend mit 0.45 mL Kohlenstoffdisulfid (7.5 mmol, 3.0 eq) versetzt. Nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit wurden 1.1 mL Benzylbromid (9.0 mmol, 3.0 eq) zugegeben und weitere 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 338 mg von **199** (31.6%) in Form eines blassgelben Feststoffs.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 98 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.14 (*m*, 9H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.57 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.42-4.30 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ), 3.99-3.86 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ), 3.51 (*s*, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-N}$ ), 2.60-2.45 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C-S}$ ), 2.35 (*s*, 3H,  $\text{C-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 135.9 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 129.5 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 129.2 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 129.1 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 128.7 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 127.7 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 62.3 ( $\text{C-CH}_2\text{-N}$ ), 52.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 42.3 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 21.2 ( $\text{C-CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3086 (w), 2994 (w), 2937 (w), 2921 (w), 2863 (w), 1615 (w), 1513 (w), 1494 (w), 1468 (w), 1452 (w), 1442 (m), 1418 (m), 1383 (m), 1341 (w), 1316 (w), 1285 (w), 1248 (m), 1215 (w), 1180 (w), 1133 (m), 1116 (w), 1096 (w), 1049 (m), 1016 (m), 988 (s), 970 (s), 852 (w), 811 (w), 778 (m), 757 (m), 697 (s), 616 (w), 532 (w), 491 (m), 476 (s).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 357 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 356.1381                      gef.: 356.1382

**EA:**                      ber.:    C: 67.37        H: 6.78        N: 7.86  
                              gef.:    C: 67.63        H: 6.85        N: 7.52

**Darstellung von 1-(Benzylsulfanylthiocarbonyl)piperidin-4-carbonsäure (189)****Schl32176** $M_r = 295.42 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{17}NO_2S_2$ 

969 mg Piperidin-4-carbonsäure (7.5 mmol, 1.0 eq) und 1000 mg Natriumhydroxid (25.0 mmol, 3.3 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Wasser und 20 mL Ethanol gelöst, 30 Minuten gerührt und anschließend mit 0.91 mL Kohlenstoffdisulfid (15.0 mmol, 2.0 eq) versetzt. Nach weiteren 60 Minuten Reaktionszeit wurden 1.79 mL Benzylbromid (15.0 mmol, 2.0 eq) zugegeben und 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 100 mL 10%iger HCl abgebrochen, 3 Mal gegen je 100 mL Dichlormethan ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen wiederum 5 Mal gegen je 75 mL 1M NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 1314 mg von **189** (59.3%) als farbloser Feststoff erhalten.

**Fp.:** 113 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.21 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 5.08-4.93 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 4.49 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.38-4.25 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 3.50-3.42 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 2.66-2.58 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2$ -CH-COOH), 1.95-1.84 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH), 1.58-1.44 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 175.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.8 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH), 129.7 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH, C- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH), 129.0 (C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 127.9 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 48.8 (N- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ ,

N-CH<sub>2</sub>), 41.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 39.9 (CH-COOH), 28.2 (CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3742 (w), 3733 (w), 3648 (w), 3018 (w), 2988 (w), 2958 (w), 1693 (vs), 1600 (w), 1507 (w), 1493 (w), 1473 (m), 1425 (s), 1359 (w), 1307 (w), 1261 (w), 1230 (m), 1207 (s), 1170 (s), 1157 (s), 1132 (w), 1087 (w), 1069 (w), 1025 (w), 999 (w), 965 (s), 911 (s), 845 (m), 817 (w), 765 (w), 702 (vs), 651 (w), 617 (w), 563 (w), 481 (m), 447 (w), 406 (w).

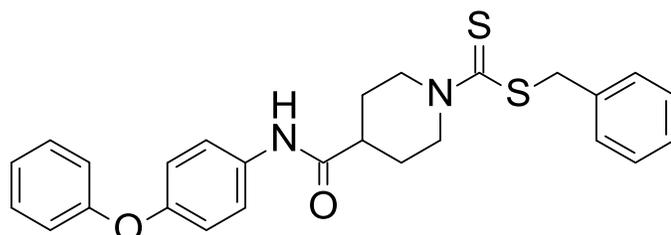
**MS (ESI+):** m/z (%) = 296 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 295.0701                      gef.: 295.0712

**EA:** ber.: C: 56.92      H: 5.80      N: 4.74  
gef.: C: 56.60      H: 5.76      N: 4.82

**Darstellung von Benzyl-4-[(4-phenoxyphenyl)carbamoyl]piperidin-1-dithiocarboxylat (209)<sup>[275]</sup>**

Schl32177

M<sub>r</sub> = 462.63 g/molC<sub>26</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

500 mg *N*-(4-Phenoxyphenyl)piperidin-4-carbamidhydrochlorid (1.5 mmol, 1.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in 25 mL 1M NaOH-Lösung und 25 mL Aceton gelöst, 10 Minuten gerührt und anschließend mit 0.18 mL Kohlenstoffdisulfid (3.0 mmol, 2.0 eq) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Reaktionszeit wurden 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 2.0 eq) zugegeben, weitere 8 Stunden gerührt, mit EtOAc extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 552 mg von **209** (79.4%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.22 (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 186 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.96 (*sbr*, 1H, NH), 7.60-7.55 (*m*, 2H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 7.39-7.21 (*m*, 7H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 7.09-7.03 (*m*, 1H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 6.96-6.88 (*m*, 4H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 5.31-5.15 (*m*, 1H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.50-4.39 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH), 3.46-3.32 (*m*, 1H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH), 2.78-2.65 (*m*, 1H, CH<sub>2</sub>-CH-C(=O)), 1.95-1.84 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH), 1.68-1.55 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH).

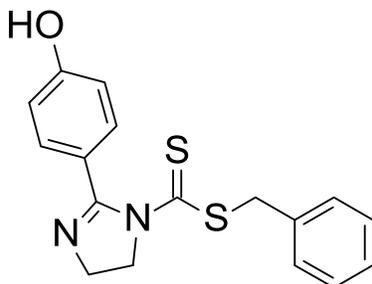
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 208.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 152.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Phenyl)), 135.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Phenyl)), 131.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Phenyl)), 130.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 129.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 129.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 127.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 123.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 121.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 121.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 120.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 120.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 118.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 118.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Phenyl)), 69.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 56.3 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 42.4 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 30.1 ( $\text{C}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{C}\text{H}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_2-\text{N}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3030 (w), 2988 (w), 2942 (w), 2920 (w), 1607 (vs), 1528 (w), 1505 (w), 1489 (m), 1466 (s), 1427 (m), 1409 (m), 1385 (vs), 1361 (w), 1338 (w), 1326 (w), 1287 (s), 1267 (m), 1233 (m), 1176 (vs), 1101 (vs), 1087 (w), 1071 (w), 1020 (w), 965 (m), 953 (m), 921 (m), 892 (m), 851 (w), 832 (w), 807 (w), 759 (s), 724 (w), 710 (s), 693 (vs), 652 (w), 602 (w), 561 (w), 515 (m), 502 (m), 485 (m), 466 (w), 435 (w), 415 (w).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 463 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$   
ber.: 462.1436                      gef.: 462.1442

**EA:**  
ber.: C: 67.50      H: 5.66      N: 6.06  
gef.: C: 67.34      H: 5.73      N: 5.83

**Darstellung von Benzyl 2-(4-hydroxyphenyl)-4,5-dihydroimidazol-1-dithiocarboxylat (351)****Schl32185** $M_r = 328.45 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{16}N_2OS_2$ 

973 mg 4-(4,5-Dihydro-1*H*-imidazol-2-yl)phenol (6.0 mmol, 2.0 eq) wurden bei Raumtemperatur in 20 mL Dichlormethan gelöst, 10 Minuten gerührt und anschließend mit 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) versetzt. Nach weiteren 30 Minuten Reaktionszeit wurden 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) zugetropft, 18 Stunden gerührt und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 4:1) ergab 527 mg von **351** (53.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.38$  (DCM/ MeOH 4:1).

**Fp.:** 151-160 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.04 (*s*, 1H, OH), 8.24 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, N-C-CH-CH-C-OH, N-C-CH-CH-C-OH), 7.41-7.25 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 6.95 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, N-C-CH-CH-C-OH, N-C-CH-CH-C-OH), 5.02 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-C(=S)), 4.07 (*s*, 2H, C- $\text{CH}_2$ -C), 3.88 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-C(=S)).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 210.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 163.1 ( $\underline{\text{C}}\text{-OH}$ ), 145.5 (N- $\underline{\text{C}}$ -N), 133.4 (N-C-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ , N-C-C- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 132.1 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ ), 132.0 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH, C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH), 128.8 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH, C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH), 127.3

(C-CH-CH-CH), 122.7 (N-C-C), 117.1 (CH<sub>2</sub>-C-OH, CCH<sub>2</sub>-C-OH), 44.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=S)), 42.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 40.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=S)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3066 (w), 2962 (w), 1604 (s), 1554 (w), 1508 (s), 1452 (w), 1365 (w), 1317 (w), 1273 (m), 1238 (m), 1189 (s), 1130 (w), 1035 (m), 1002 (m), 834 (s), 735 (w), 720 (s), 691 (s), 641 (vs), 611 (w), 534 (w), 514 (w), 457 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 329 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 328.0704                      gef.: 328.0795

**EA:** ber.: C: 62.16      H: 4.91      N: 8.53  
gef.: C: 62.35      H: 4.89      N: 8.64

**Darstellung von Ethyl-1-(benzylsulfanylthiocarbonyl)piperidin-4-carboxylat (190)**

**Schl32186**



$M_r = 323.47 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{21}NO_2S_2$

Gemäß **AAV10** wurden 472 mg Ethylpiperidin-4-carboxylat (3.0 mmol, 1.0 eq), 635 mg Natriumcarbonat (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.32 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.72 mL Benzylbromid (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 657 mg von **190** (67.8%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.20 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 5.24-5.03 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 4.53 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.45-4.30 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 4.13 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -O), 3.50-3.38 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH, N-CHH- $\text{CH}_2$ -CH), 2.66-2.56 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2$ -CH-COOEt), 2.02-1.90 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH), 1.82-1.71 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH, N- $\text{CH}_2$ -CHH-CH), 1.24 (*t*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_2$ -O).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 174.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.0 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH), 129.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH, C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH), 128.7 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH, C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH), 127.6 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 60.7 ( $\text{CH}_3$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O), 50.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 49.2 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 42.4 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C), 40.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}$ -COOEt), 27.9 (CH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_2$ -N, CH- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), 14.4 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ - $\text{CH}_2$ -O).

## Experimenteller Teil

### Dithiocarbamat-Derivate

---

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3060 (w), 3027 (w), 2978 (w), 2955 (w), 2929 (w), 1725 (vs), 1649 (w), 1494 (m), 1473 (m), 1446 (s), 1423 (s), 1374 (m), 1310 (m), 1263 (s), 1170 (vs), 1095 (m), 1070 (w), 1036 (vs), 1006 (s), 970 (m), 919 (s), 851 (w), 773 (w), 695 (s), 601 (w), 565 (w), 481 (w), 409 (w).

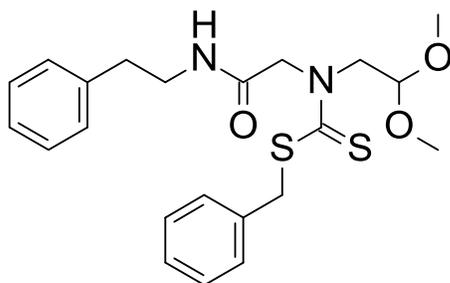
**MS (ESI+):** m/z (%) = 324 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 323.1014                      gef.: 323.1009

**EA:** ber.: C: 59.41      H: 6.54      N: 4.33  
gef.: C: 59.17      H: 6.44      N: 4.52

**Darstellung von Benzyl-*N*-(2,2-dimethoxyethyl)-*N*-(phenethylaminocarbonylmethyl)-dithiocarbamat (352)**

**Schl32187**



$M_r = 432.60 \text{ g/mol}$

$C_{22}H_{28}N_2O_3S_2$

Gemäß **AAV10** wurden 602 mg 2-(2,2-Dimethoxyethylamino)-*N*-phenethylethanamid (**Schl32180, 213**, 2.27 mmol, 1.0 eq), 285 mg Natriumhydrogencarbonat (3.39 mmol, 1.5 eq), 0.27 mL Kohlenstoffdisulfid (4.52 mmol, 2.0 eq) und 0.32 mL Benzylbromid (2.71 mmol, 1.2 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 312 mg von **352** (44.8%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 74 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.39-7.14 (*m*, 10H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 6.30 (*sbr*, 1H, *NH*), 4.74-4.59 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-CH}_2\text{-N}$ ), 4.50 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.88-3.80 (*m*, 1H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH-OMe}$ ), 3.54-3.46 (*m*, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ ), 3.31 (*s*, 6H,  $\text{O-CH}_3$ ,  $\text{O-CH}_3$ ), 2.82-2.71 (*m*, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$ ), 2.04-2.01 (*m*, 2H,  $\text{O-CH-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 171.3 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 138.7 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 135.3 ( $\text{C}_q(\text{Phenyl})$ ), 129.5 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 129.0 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 128.8 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 127.9 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 126.6 ( $\text{C}_t(\text{Phenyl})$ ), 101.9 ( $\text{NH-CH}_2\text{-CH-O}$ ), 60.3 ( $\text{C(=O)-CH}_2\text{-N}$ ),

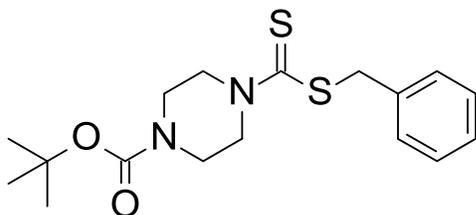
55.4 (O-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 54.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH), 43.1 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 40.8 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 35.7 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3925 (w), 3061 (w), 3026 (w), 2933 (w), 1657 (s), 1602 (w), 1544 (m), 1495 (w), 1465 (m), 1453 (m), 1425 (w), 1393 (m), 1293 (m), 1235 (m), 1195 (s), 1173 (m), 1120 (vs), 1083 (vs), 1030 (s), 998 (s), 953 (s), 915 (m), 846 (w), 748 (m), 696 (vs), 566 (m), 535 (m), 495 (m), 479 (m), 435 (m), 406 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 433 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 432.1541                      gef.: 432.1564

**EA:**  
ber.: C: 61.08      H: 6.52      N: 6.48  
gef.: C: 61.28      H: 6.52      N: 5.99

**Darstellung von *tert*-Butyl-(4-benzylsulfanylthiocarbonyl)piperazin-1-carboxylat (206)****Schl32190**

Mr = 352.51 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV6** wurden 1676 mg *Boc*-Piperazin (9.0 mmol, 1.0 eq), 1.60 mL Kohlenstoffdisulfid (27.0 mmol, 3.0 eq) und 1.10 mL Benzylbromid (9.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 1346 mg von **206** (42.4%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.38 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 84 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.41-7.23 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.56 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.42-4.26 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.09-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.57-3.50 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 1.46 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

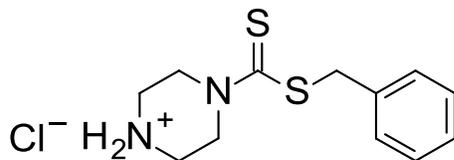
**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 192.6 (C=S), 154.6 (C=O), 135.7 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.7 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH), 80.8 (O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 53.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 42.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.5 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3022 (m), 2855 (m), 1617 (w), 1489 (w), 1454 (s), 1454 (s), 1416 (vs), 1378 (m), 1369 (m), 1352 (m), 1338 (m), 1298 (m), 1267 (s), 1246 (w), 1224 (m), 1206 (vs), 1140 (m), 1095 (m), 1071 (s), 1003 (m), 980 (m), 917 (s), 892 (w), 937 (w), 811 (w), 792 (w), 780 (w), 744 (vs), 717 (w), 632 (m), 594 (m), 531 (s), 499 (m), 484 (m), 427 (s), 405 (m).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 353 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 352.1279                      gef.: 352.1292

**EA:** ber.: C: 57.92      H: 6.86      N: 7.95  
gef.: C: 57.85      H: 6.82      N: 7.90

**Darstellung von Benzylpiperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (197)****Schl32191**

Mr = 288.86 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Cl

Gemäß **AAV11** wurden 500 mg *tert*-Butyl-4-(benzylsulfanylthiocarbonyl)piperazin-1-carboxylat (**Schl32190, 206**, 1.42 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 266 mg von **197** (64.9%) in Form farbloser Nadeln erhalten.

**Fp.:** 172 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.39 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 7.37-7.22 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.52 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.44-4.11 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.22-3.14 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 197.0 (C=S), 136.4 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.8 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 129.0 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.0 (C-CH-CH-CH), 51.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 48.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 42.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3057 (w), 2938 (w), 2783 (m), 2754 (m), 1591 (w), 1493 (w), 1461 (w), 1451 (w), 1417 (vs), 1391 (m), 1361 (w), 1333 (w), 1314 (w), 1260 (s), 1231 (vs), 1186 (w), 1167 (m), 1140 (s), 1087 (w), 1070 (w), 1040 (m), 1025 (s), 989 (vs), 923 (w), 904 (m), 863 (w), 840 (w), 815 (w), 762 (w), 697 (s), 613 (w), 569 (m), 538 (w), 482 (w), 465 (w), 415 (vs).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

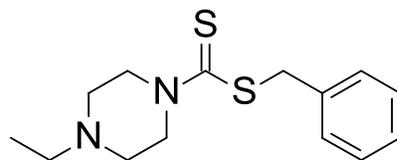
**MS (ESI+):** m/z (%) = 253 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 252.0755                      gef.: 252.0744

**EA:** ber.: C: 49.90      H: 5.93      N: 9.70  
gef.: C: 49.54      H: 5.99      N: 9.62

**Darstellung von Benzyl-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (200)**

**Schl32192**



$M_r = 280.45 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{20}N_2S_2$

Gemäß **AAV6** wurden 0.76 mL *N*-Ethylpiperazin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1) ergab 638 mg von **200** (75.7%) in Form eines braunen Öls.

**DC:**  $R_f = 0.33$  (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1).

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.20 (*m*, 5H,  $CH_{(Phenyl)}$ ), 4.55 (*s*, 2H, S- $CH_2$ -C), 4.44-4.22 (*m*, 2H, N- $CHH$ - $CH_2$ -N-Et, N- $CHH$ - $CH_2$ -N-Et), 4.00-3.81 (*m*, 2H, N- $CHH$ - $CH_2$ -N-Et, N- $CHH$ - $CH_2$ -N-Et), 2.60-2.39 (*m*, 6H, N- $CH_2$ - $CH_3$ , N- $CH_2$ - $CH_2$ -N-Et, N- $CH_2$ - $CH_2$ -N-Et), 1.11-1.05 (*m*, 3H, N- $CH_2$ - $CH_3$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 136.0 (S- $CH_2$ - $\underline{C}$ -CH), 129.5 (C- $\underline{C}H$ -CH-CH, C- $\underline{C}H$ -CH-CH), 128.7 (C-CH- $\underline{C}H$ -CH, C-CH- $\underline{C}H$ -CH), 127.6 (C-CH-CH- $\underline{C}H$ ), 52.3 (N- $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_2$ -N-Et, N- $\underline{C}H_2$ - $\underline{C}H_2$ -N-Et), 52.0 (N- $\underline{C}H_2$ - $CH_3$ ), 42.2 (S- $\underline{C}H_2$ -C), 12.1 (N- $CH_2$ - $\underline{C}H_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3060 (w), 3027 (w), 2968 (w), 2930 (w), 2808 (w), 1601 (w), 1494 (m), 1467 (m), 1451 (vs), 1420 (m), 1379 (w), 1344 (w), 1330 (m), 1307 (m), 1286 (s), 1268 (s), 1228 (vs), 1217 (vs), 1156 (s), 1123 (vs), 1070 (m), 1016 (s), 994 (vs), 924 (m), 834 (w), 765 (w), 695 (vs), 631 (w), 568 (w), 549 (w), 536 (m), 477 (m), 421 (w).

Experimenteller Teil

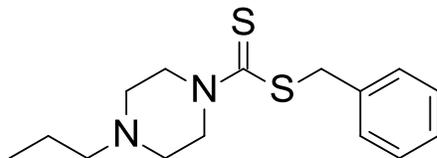
---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 281 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 280.1068                      gef.: 280.1060

**EA:** ber.: C: 59.96      H: 7.19      N: 9.99  
gef.: C: 59.90      H: 7.18      N: 10.04

**Darstellung von Benzyl-4-propylpiperazin-1-dithiocarboxylat (201)****Schl32193**

Mr = 294.48 g/mol

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 871 mg *N*-Propylpiperazindihydrobromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 2230 mg Kaliumphosphat (10.5 mmol, 3.5 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/ NEt<sub>3</sub> 90:10:0.1) ergab 364 mg von **201** (41.2%) in Form eines gelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.58 (DCM/ MeOH/ NEt<sub>3</sub> 90:10:0.1).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.38-7.22 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.55 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.44-4.24 (*m*, 2H, C(=S)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=S)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.97-3.81 (*m*, 2H, C(=S)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=S)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 2.56-2.41 (*m*, 4H, C(=S)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=S)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 2.32 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.56-1.44 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.4 (C=S), 136.0 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.7 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.6 (C-CH-CH-CH), 60.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 52.8 (C(=S)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=S)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 42.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 20.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 12.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 3027 (w), 2956 (w), 2930 (w), 2872 (w), 2808 (w), 2774 (w), 1650 (w), 1601 (w), 1494 (m), 1465 (m), 1419 (s), 1375 (w),

1331 (w), 1300 (w), 1273 (m), 1260 (m), 1224 (vs), 1156 (s), 1141 (m),  
1099 (w), 1070 (w), 1027 (s), 994 (vs), 935 (m), 915 (w), 898 (w), 844 (w),  
803 (w), 771 (w), 695 (vs), 656 (w), 563 (w), 549 (w), 477 (w), 419 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 295 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 294.1224                      gef.: 294.1247

**EA:** ber.: C: 61.18      H: 7.53      N: 9.51  
gef.: C: 61.05      H: 7.66      N: 9.37

**Darstellung von Benzyl-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (202)**

**Schl32194**



$M_r = 351.53 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{25}N_3OS_2$

Gemäß **AAV7** wurden 559 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (3.0 mmol, 1.0 eq), 955 mg Kaliumphosphat (4.5 mmol, 1.5 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1) ergab 686 mg von **202** (65.2%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.36$  (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1).

**Fp.:** 86 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.21 (*m*, 5H,  $CH_{(Phenyl)}$ ), 6.76 (*sbr*, 1H,  $NH$ ), 4.53 (*s*, 2H,  $S-CH_2-C$ ), 4.44-4.24 (*m*, 2H,  $N-CHH-CH_2-N-CH_2$ ), 4.16-4.02 (*m*, 1H,  $NH-CH$ ), 4.00-3.84 (*m*, 2H,  $N-CHH-CH_2-N-CH_2$ ), 2.99 (*s*, 2H,  $N-CH_2-C(=O)$ ), 2.64-2.53 (*m*, 4H,  $N-CH_2-CH_2-N-CH_2$ ,  $N-CH_2-CH_2-N-CH_2$ ), 1.15 (*d*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 6H,  $CH_3-CH-CH_3$ ).

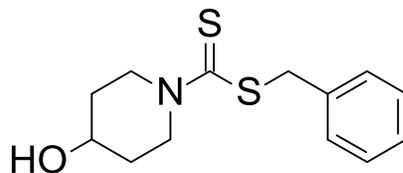
**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.2 ( $\underline{C}=\underline{S}$ ), 168.3 ( $\underline{C}=\underline{O}$ ), 135.7 ( $S-CH_2-\underline{C}-CH$ ), 129.5 ( $C-\underline{CH}-CH-CH$ ,  $C-\underline{CH}-CH-CH$ ), 128.7 ( $C-CH-\underline{CH}-CH$ ,  $C-CH-\underline{CH}-CH$ ), 127.7 ( $C-CH-CH-\underline{CH}$ ), 61.2 ( $N-\underline{CH}_2-C$ ), 52.9 ( $N-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2-N-CH_2$ ,  $N-\underline{CH}_2-\underline{CH}_2-N-CH_2$ ), 45.8 ( $N-\underline{CH}-CH_3$ ), 41.0 ( $S-\underline{CH}_2-C$ ), 22.9 ( $CH-\underline{CH}_3$ ,  $CH-\underline{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3285 (m), 3067 (w), 3031 (w), 2971 (w), 2919 (w), 1644 (s), 1543 (s), 1493 (w), 1468 (s), 1453 (m), 1431 (m), 1418 (m), 1395 (s), 1353 (w), 1322 (w), 1290 (w), 1263 (w), 1241 (m), 1220 (m), 1203 (s), 1156 (m), 1142 (s), 1129 (s), 1107 (w), 1071 (w), 1054 (w), 1022 (s), 1005 (s), 980 (s), 966 (s), 940 (m), 909 (w), 842 (m), 805 (w), 757 (m), 719 (m), 693 (vs), 643 (m), 601 (s), 566 (m), 550 (m), 469 (w), 419 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 352 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 351.1439                      gef.: 351.1445

**EA:** ber.: C: 58.08      H: 7.17      N: 11.95  
gef.: C: 57.86      H: 7.32      N: 11.53

**Darstellung von Benzyl-4-hydroxypiperidin-1-dithiocarboxylat (191)****Schl32195**

Mr = 267.41 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NOS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 304 mg 4-Hydroxypiperidin (3.0 mmol, 1.0 eq), 764 mg Kaliumphosphat (3.6 mmol, 1.2 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 621 mg von **191** (77.5%) in Form eines gelben Öls.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.44 (EtOAc).

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.38-7.21 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.70-4.55 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH-OH, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH-OH), 4.53 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.05-3.97 (*m*, 1H, CH-OH), 3.68 (*sbr*, 1H, OH), 2.69-2.56 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH-OH, N-CHH-CH<sub>2</sub>-CH-OH), 1.95-1.81 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH-OH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH-OH), 1.68-1.55 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH-OH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH-OH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.8 (C=S), 135.9 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.5 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.7 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH), 66.1 (CH-OH), 48.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-OH, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-OH), 42.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 33.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-OH, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH-OH).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3377 (w), 3059 (w), 3026 (w), 2995 (w), 1601 (w), 1493 (w), 1474 (m), 1422 (vs), 1358 (w), 1327 (w), 1257 (s), 1209 (vs), 1173 (m),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1109 (w), 1062 (s), 1000 (s), 968 (s), 946 (s), 911 (s), 892 (m), 847 (m),  
803 (w), 772 (w), 694 (vs), 632 (w), 565 (m), 533 (s), 476 (m), 427 (m).

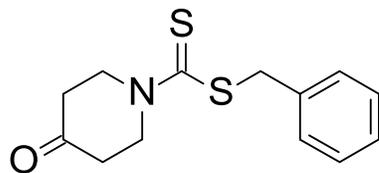
**MS (ESI+):** m/z (%) = 268 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 267.0752                      gef.: 267.0755

**EA:** ber.: C: 58.39      H: 6.41      N: 5.24  
gef.: C: 58.69      H: 6.29      N: 5.11

### Darstellung von Benzyl-4-oxopiperidin-1-dithiocarboxylat (**192**)

Schl32196



$M_r = 265.39 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{15}NOS_2$

Gemäß **AAV7** wurden 461 mg 4-Piperidin-4-onhydrochlorid (3.0 mmol, 1.0 eq), 1592 mg Kaliumphosphat (7.5 mmol, 2.5 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 736 mg von **192** (92.5%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.35$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.23 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.59 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.33-4.20 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-C}$ ), 2.67-2.47 (*m*, 6H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 205.9 ( $\text{C=O}$ ), 197.5 ( $\text{C=S}$ ), 135.6 ( $\text{S-CH}_2\text{-C-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 128.8 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 127.8 ( $\text{C-CH-CH-CH}$ ), 52.5 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 42.5 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 39.9 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3059 (w), 3026 (w), 2963 (w), 2876 (w), 1901 (w), 1717 (vs), 1493 (w), 1475 (w), 1451 (m), 1398 (vs), 1356 (w), 1309 (w), 1259 (vs), 1203 (vs), 1084 (w), 1070 (w), 1008 (s), 975 (m), 931 (vs), 828 (m), 771 (m), 695 (vs), 619 (w), 565 (m), 522 (m), 480 (m), 424 (s).

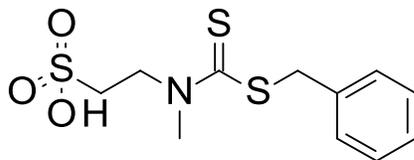
**MS (ESI+):** m/z (%) = 266 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub>  
ber.: 265.0595                      gef.: 265.0614

**EA:** ber.: C: 58.83      H: 5.70      N: 5.28  
gef.: C: 50.03      H: 5.73      N: 5.45

Darstellung von 2-[Benzylsulfanylthiocarbonyl(methyl)amino]ethansulfonsäure (**353**)

Schl32197



$M_r = 305.44 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{15}NO_3S_3$

Gemäß **AAV7** wurden 967 mg Natrium-*N*-Methyltaurin (6.0 mmol, 2.0 eq), 956 mg Kaliumphosphat (4.5 mmol, 1.5 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL EtOAc verdünnt und 5 Mal gegen je 75 mL 1M NaOH-Lösung ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 6M HCl auf pH=1 eingestellt. Der entstehende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 735 mg von **353** (80.3%) als gelber Feststoff erhalten.

**Fp.:** 197 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.44-7.20 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 4.45 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 3.41-3.37 (*m*, 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), 3.29-3.25 (*m*, 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), 1.94 (N- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.9 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH), 129.6 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH, C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH), 128.9 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH, C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH), 128.0 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 52.5 (S- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N), 44.1 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C), 43.6 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), 38.9 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3027 (w), 1719 (w), 1640 (w), 1601 (w), 1537 (w), 1492 (w), 1453 (w), 1359 (w), 1322 (w), 1214 (s), 1174 (s), 979 (vs), 876 (w), 798 (w), 763 (w), 735 (w), 695 (vs), 601 (w), 560 (w), 519 (w), 479 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

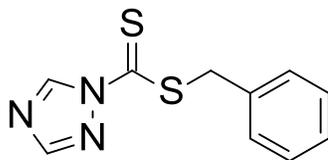
**MS (ESI-):** m/z (%) = 304 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 305.0214                      gef.: 305.0212

**EA:** ber.: C: 43.26      H: 4.95      N: 4.59  
gef.: C: 43.52      H: 4.74      N: 4.62

**Darstellung von Benzyl-1,2,4-triazol-1-dithiocarboxylat (231)**

**Schl32198**



Mr = 235.33 g/mol

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 345 mg 1,2,4-1*H*-Triazol (5.0 mmol, 1.0 eq), 1592 mg Kaliumphosphat (7.5 mmol, 1.5 eq), 0.90 mL Kohlenstoffdisulfid (15.0 mmol, 3.0 eq) und 0.61 mL Benzylbromid (5.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 939 mg von **231** (79.9%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.41 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 54 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.11 (*s*, 1H, N-CH-N-N-C(=S)), 8.09 (*s*, 1H, N-CH-N-C(=S)), 7.40-7.21 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.47 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 197.5 (C=S), 153.5 (N-CH-N-N-C(=S)), 143.2 (N-CH-N-C(=S)), 133.6 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH), 129.6 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.9 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.2 (C-CH-CH-CH), 41.4 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3136 (w), 3123 (w), 3062 (w), 2978 (w), 1530 (w), 1504 (s), 1493 (w), 1454 (w), 1419 (w), 1383 (w), 1366 (s), 1316 (w), 1282 (s), 1262 (m), 1247 (m), 1189 (s), 1157 (w), 1117 (w), 1072 (vs), 1026 (w), 993 (s), 941 (w), 899 (w), 854 (vs), 812 (m), 800 (m), 776 (s), 705 (vs), 693 (s), 657 (vs), 627 (s), 573 (m), 532 (w), 489 (w), 478 (s), 409 (w).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

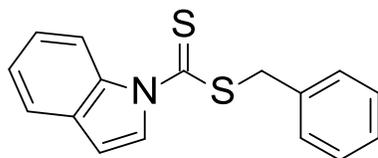
**MS (ESI+):** m/z (%) = 236 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 235.0238                      gef.: 235.0216

**EA:** ber.: C: 51.04      H: 3.85      N: 17.86  
gef.: C: 51.32      H: 4.08      N: 17.71

### Darstellung von Benzylindol-1-dithiocarboxylat (354)

Schl32199



$M_r = 283.41 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{13}NS_2$

Gemäß **AAV7** wurden 352 mg Indol (3.0 mmol, 1.0 eq), 1274 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan) ergab 343 mg von **354** (40.4%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan).

**Fp.:** 60 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.97 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{(\text{Indol})}$ ), 8.10 (*d*,  $^3J = 5.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{(\text{Indol})}$ ), 7.55 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{(\text{Indol})}$ ), 7.44 (*d*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{(\text{Indol})}$ ), 7.39-7.26 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 6.66 (*d*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{(\text{Indol})}$ ), 4.64 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 139.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}(\text{Indol})$ ), 133.7 (S- $\underline{\text{C}}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH), 132.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}(\text{Indol})$ ), 129.6 (C- $\underline{\text{C}}_2$ -CH-CH, C- $\underline{\text{C}}_2$ -CH-CH), 128.9 (C-CH- $\underline{\text{C}}_2$ -CH, C-CH- $\underline{\text{C}}_2$ -CH), 128.0 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}_2$ ), 125.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Indol})$ ), 124.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Indol})$ ), 121.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Indol})$ ), 117.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Indol})$ ), 108.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Indol})$ ), 42.0 (S- $\underline{\text{C}}_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3411 (w), 3059 (w), 1584 (w), 1537 (w), 1493 (w), 1449 (s), 1347 (m), 1313 (s), 1229 (w), 1201 (s), 1154 (m), 1125 (w), 1097 (w),

1072 (m), 1028 (w), 1015 (w), 938 (w), 913 (w), 881 (m), 849 (s), 802 (w),  
740 (vs), 694 (vs), 652 (m), 620 (w), 561 (m), 516 (w), 462 (w), 420 (w).

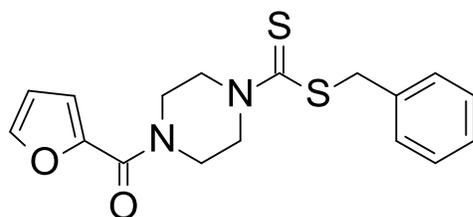
**MS (ESI+):** m/z (%) = 284 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 283.0489                      gef.: 283.0478

**EA:**                      ber.:    C: 67.81        H: 4.62        N: 4.94  
                             gef.:    C: 67.39        H: 4.87        N: 4.61

**Darstellung von Benzyl-4-(furan-2-yl-carbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (207)**

**Schl32200**



$M_r = 346.47 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{18}N_2O_2S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 1621 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (9.0 mmol, 1.0 eq), 2865 mg Kaliumphosphat (13.5 mmol, 1.5 eq), 1.60 mL Kohlenstoffdisulfid (27.0 mmol, 3.0 eq) und 1.10 mL Benzylbromid (9.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 2865 mg von **207** (91.3%) in Form eines gelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.32$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.47-7.40 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.35-7.17 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Phenyl})}$ ), 7.02-6.96 (*m*, 1H, C(=O)-C-CH), 6.44-6.39 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.48 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.38-4.21 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.90-3.74 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.00-1.91 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-C(=O)), 1.30-1.18 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-C(=O)).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 159.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 147.5 (C(=O)- $\underline{\text{C}}$ ), 144.3 (C-O- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 135.8 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH), 129.4 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH, C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH-CH), 128.7 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH, C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 117.4 (C(=O)-C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 111.7 (C(=O)-C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 60.4 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-N-(=O), N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-N-(C(=O))), 59.9 (N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-C(=O)), 42.1 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3118 (w), 3028 (w), 2981 (w), 2912 (w), 2107 (w), 1732 (s), 1622 (s), 1573 (w), 1481 (m), 1452 (w), 1407 (vs), 1371 (s), 1284 (m), 1268 (m), 1236 (vs), 1217 (vs), 1180 (s), 1159 (s), 1088 (w), 1072 (w), 1042 (s), 995 (vs), 949 (m), 928 (m), 884 (w), 857 (w), 752 (vs), 697 (vs), 633 (w), 608 (w), 595 (w), 569 (w), 548 (w), 463 (s), 414 (w).

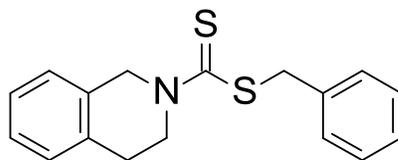
**MS (ESI+):** m/z (%) = 347 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 346.0810                      gef.: 346.0813

**EA:** ber.: C: 58.93      H: 5.24      N: 8.09  
gef.: C: 59.12      H: 5.29      N: 8.14

**Darstellung von Benzyl-3,4-dihydro-1*H*-isochinolin-2-dithiocarboxylat (193)**

**Schl32205**



$M_r = 299.45 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{17}NS_2$

Gemäß **AAV7** wurden 0.76 mL 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin (6.0 mmol, 2.0 eq), 1911 mg Kaliumphosphat (9.0 mmol, 3.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 849 mg von **193** (94.4%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.47$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 59 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.46-7.40 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Aromat})}$ ), 7.37-7.15 (*m*, 7H,  $\text{CH}_{(\text{Aromat})}$ ), 5.40-5.32 (*m*, 1H, C- $\text{CHH-N}$ ), 5.06-4.94 (*m*, 1H, C- $\text{CHH-N}$ ), 4.64 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 4.52-4.42 (*m*, 1H, C- $\text{CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 4.08-3.99 (*m*, 1H, C- $\text{CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 3.03-2.94 (*m*, 2H, C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.0 ( $\text{C}_q$  (Benzyl)), 134.1 ( $\text{C}_q$  (Isochinolin)), 129.5 ( $\text{C}_t$  (Benzyl)), 129.0 ( $\text{C}_q$  (Isochinolin)), 128.7 ( $\text{C}_t$  (Benzyl)), 127.5 ( $\text{C}_t$  (Benzyl)), 126.9 ( $\text{C}_t$  (Isochinolin)), 126.8 ( $\text{C}_t$  (Isochinolin)), 125.9 ( $\text{C}_t$  (Isochinolin)), 125.0 ( $\text{C}_t$  (Isochinolin)), 51.4 (C- $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 48.0 (C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 41.9 (S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 29.2 (C- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3024 (w), 2966 (w), 2880 (w), 1492 (w), 1472 (s), 1451 (w), 1441 (vs), 1426 (m), 1405 (w), 1351 (w), 1292 (m), 1274 (w), 1246 (w), 1239 (w), 1214 (vs), 1148 (m), 1069 (w), 1000 (m), 980 (w), 948 (s),

Experimenteller Teil

---

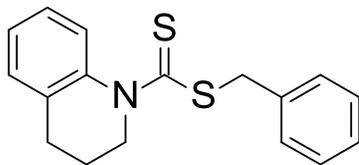
Dithiocarbamat-Derivate

927 (m), 911 (m), 853 (m), 813 (w), 751 (vs), 704 (vs), 695 (vs), 653 (s),  
567 (w), 553 (w), 543 (w), 508 (w), 485 (m), 456 (m), 433 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 300 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 299.0802                      gef.: 299.0788

**EA:** ber.: C: 68.18      H: 5.72      N: 4.68  
gef.: C: 68.52      H: 5.74      N: 4.62

**Darstellung von Benzyl-3,4-dihydro-2H-chinolin-1-dithiocarboxylat (194)****Schl32206** $M_r = 299.45 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{17}NS_2$ 

Gemäß **AAV7** wurden 0.75 mL 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (6.0 mmol, 2.0 eq), 1911 mg Kaliumphosphat (9.0 mmol, 3.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 6:1) ergab 361 mg von **194** (40.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.59$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 64 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.49-7.33 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.13-7.06 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Chinolin})}$ ), 6.74-6.67 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Chinolin})}$ ), 6.65-6.59 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Chinolin})}$ ), 4.58 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 3.47 (*t*,  $^3J = 5.1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.93 (*t*,  $^3J = 6.0 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.17-2.08 (*m*, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 203.4 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 145.8 ( $\text{C}_q(\text{Chinolin})$ ), 136.7 ( $\text{C}_q(\text{Benzyl})$ ), 135.9 ( $\text{C}_q(\text{Chinolin})$ ), 129.3 ( $\text{C}_t(\text{Isochinolin})$ ), 128.8 ( $\text{C}_t(\text{Benzyl})$ ), 128.0 ( $\text{C}_t(\text{Isochinolin})$ ), 127.4 ( $\text{C}_t(\text{Benzyl})$ ), 126.7 ( $\text{C}_t(\text{Benzyl})$ ), 126.3 ( $\text{C}_t(\text{Isochinolin})$ ), 122.4 ( $\text{C}_t(\text{Isochinolin})$ ), 55.4 ( $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 50.1 ( $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 28.5 ( $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 22.6 ( $\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3061 (w), 3025 (w), 2925 (w), 1600 (s), 1573 (w), 1504 (vs), 1494 (vs), 1450 (s), 1398 (w), 1343 (s), 1329 (m), 1299 (m), 1245 (m),

1211 (m), 1154 (w), 1115 (w), 1092 (w), 1074 (w), 1059 (w), 1027 (w),  
1001 (w), 969 (w), 868 (w), 801 (w), 740 (vs), 730 (vs), 693 (vs), 627 (w),  
615 (w), 591 (w), 556 (w), 540 (w), 489 (w), 455 (w), 436 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 300 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub>  
ber.: 299.0802                      gef.: 299.0768

**EA:**                      ber.:    C: 68.18        H: 5.72        N: 4.68  
                              gef.:    C: 68.50        H: 5.88        N: 4.78

**Darstellung von Benzyl-4-pyrimidin-2-ylpiperazin-1-dithiocarboxylat (203)**

**Schl32207**



$M_r = 330.47 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{18}N_4S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 0.85 mL 2-Piperazin-1-ylpyrimidin (6.0 mmol, 2.0 eq), 1911 mg Kaliumphosphat (9.0 mmol, 3.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 918 mg von **203** (92.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 135 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.33 (*d*,  $^3J = 4.8 \text{ Hz}$ , 2H, N-CH=CH-CH=N), 7.41-7.37 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.34-7.23 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 6.56 (*t*,  $^3J = 4.8 \text{ Hz}$ , 1H, N=CH-CH=CH-N), 4.59 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.52-4.33 (*m*, 2H, N=C-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, N=C-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 4.15-4.01 (*m*, 2H, N=C-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, N=C-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.99-3.86 (*m*, 4H, N=C-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N=C-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 157.9 (N= $\underline{\text{C}}\text{H}$ -CH= $\underline{\text{C}}\text{H}$ -N), 135.8 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\underline{\text{C}}\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ ), 128.8 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 110.8 (N=CH- $\underline{\text{C}}\text{H=CH}$ -N), 43.1 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ , N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ), 42.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2904 (w), 1585 (s), 1548 (s), 1494 (s), 1453 (w), 1414 (m), 1386 (m), 1366 (m), 1354 (m), 1304 (w), 1261 (m), 1225 (w), 1214 (w), 1177 (s), 1152 (m), 1121 (w), 1090 (w), 1066 (w), 1046 (w), 1017 (s), 981 (vs), 939 (w), 915 (s), 908 (s), 863 (w), 819 (w), 794 (vs), 784 (s), 766 (s), 693 (vs), 638 (m), 563 (w), 517 (w), 478 (s), 443 (w), 409 (w).

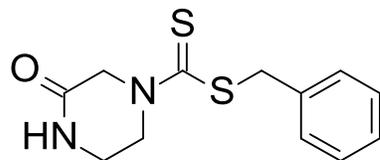
**MS (ESI+):** m/z (%) = 331 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 330.0973                      gef.: 330.0999

**EA:**                      ber.:    C: 58.15        H: 5.49        N: 16.95  
                              gef.:    C: 58.17        H: 5.89        N: 16.66

### Darstellung von Benzyl-3-oxopiperazin-1-dithiocarboxylat (355)

Schl32208



Mr = 266.38 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 601 mg Piperazin-2-on (6.0 mmol, 2.0 eq), 1274 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc) ergab 753 mg von **355** (94.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.20 (EtOAc).

**Fp.:** 178 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.29 (*sbr*, 1H, NH), 7.39-7.34 (*m*, 2H, CH<sub>(Benzyl)</sub>), 7.32-7.20 (*m*, 3H, CH<sub>(Benzyl)</sub>), 4.61-4.48 (*m*, 4H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-N, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.38-4.20 (*m*, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 4.07-3.92 (*m*, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 205.4 (C=S), 171.1 (C=O), 136.6 (C-CH-CH-CH), 129.7 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 129.0 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.9 (C-CH-CH-CH), 58.4 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-N), 55.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 39.7 (S-CH<sub>2</sub>-C), 34.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3178 (w), 3058 (w), 3029 (w), 2898 (w), 1661 (vs), 1491 (w), 1410 (m), 1383 (s), 1343 (s), 1276 (m), 1223 (s), 1203 (m), 1122 (m),

Experimenteller Teil

Dithiocarbamat-Derivate

---

1070 (w), 1022 (s), 979 (w), 967 (w), 936 (w), 916 (w), 815 (m), 776 (m),  
713 (m), 691 (vs), 599 (w), 566 (w), 516 (m), 490 (m), 477 (m), 418 (s).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 266.0548                      gef.: 266.0545

**EA:**                      ber.:    C: 54.11        H: 5.30        N: 10.52  
                            gef.:    C: 53.99        H: 5.33        N: 10.61

**Darstellung von Benzyl-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (208)**

**Schl32209**



$M_r = 320.47 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{20}N_2OS_2$

Gemäß **AAV10** wurden 0.85 mL Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (6.0 mmol, 2.0 eq), 636 mg Natriumcarbonat (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 899 mg von **208** (93.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 88 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.38-7.33 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.32-7.21 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 4.55 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.46-4.29 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 4.05-3.88 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 3.78-3.66 (*m*, 4H,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 1.73-1.64 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 1.01-0.96 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}\text{-CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 0.82-0.75 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}\text{-CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 135.7 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-CH}$ ), 128.8 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 127.8 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 60.5 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ), 42.2 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 11.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 8.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3013 (w), 1632 (s), 1477 (m), 1447 (w), 1426 (s), 1409 (vs), 1377 (w), 1352 (w), 1338 (w), 1282 (w), 1263 (m), 1231 (w), 1202 (s), 1179 (s), 1093 (w), 1081 (w), 1068 (w), 1035 (w), 1018 (s), 1002 (s), 928 (vs), 890 (w), 859 (w), 833 (w), 820 (w), 804 (m), 791 (w), 781 (w), 718 (vs), 700 (m), 629 (w), 571 (w), 510 (m), 485 (s), 452 (w), 407 (w).

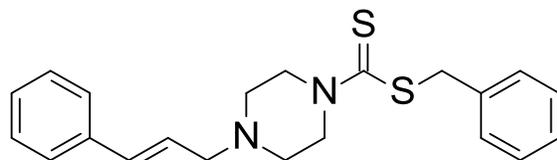
**MS (ESI+):** m/z (%) = 321 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 320.1017                      gef.: 320.1015

**EA:** ber.: C: 59.96      H: 6.29      N: 8.74  
gef.: C: 59.61      H: 6.30      N: 8.78

**Darstellung von Benzyl-4-[(E)-cinnamyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (204)**

**Schl32210**



$M_r = 368.56 \text{ g/mol}$

$C_{21}H_{24}N_2S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 1214 mg 1-[(E)-Cinnamyl]piperazin (6.0 mmol, 2.0 eq), 1592 mg Kaliumphosphat (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 991 mg von **204** (89.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 69 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.41-7.36 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{(\text{Aromat})}$ ), 7.33-7.22 (*m*, 6H,  $\text{CH}_{(\text{Aromat})}$ ), 6.59-6.50 (*m*, 1H, N- $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 6.30-6.22 (*m*, 1H, N- $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 4.58 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 4.46-4.29 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 4.05-3.84 (*m*, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 3.28-3.14 (*m*, 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH=CH}$ ), 2.66-2.52 (*m*, 4H,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.6 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 136.7 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Aromat})$ ), 135.9 ( $\text{C}_{\text{q}}(\text{Aromat})$ ), 133.9 (C- $\text{CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 129.5 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 128.8 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 128.7 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 126.5 ( $\text{C}_{\text{t}}(\text{Aromat})$ ), 125.7 (C- $\text{CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 60.5 (C- $\text{CH}=\text{CH-CH}_2$ ), 52.6 (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ , N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 42.3 (S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2890 (w), 2804 (w), 1458 (w), 1422 (m), 1365 (s), 1354 (w), 1329 (w), 1299 (w), 1284 (w), 1268 (m), 1245 (w), 1218 (vs), 1197 (m), 1146 (m), 1132 (m), 1105 (w), 1086 (w), 1068 (w), 1036 (m), 1015 (m), 995 (m), 969 (vs), 916 (w), 857 (w), 785 (m), 739 (s), 720 (s), 688 (vs), 646 (w), 616 (w), 570 (w), 560 (w), 550 (w), 489 (m), 419 (w), 403 (w).

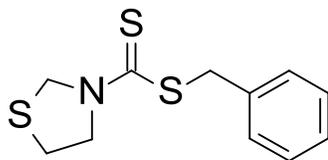
**MS (ESI+):** m/z (%) = 369 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 368.1381                      gef.: 368.1389

**EA:** ber.: C: 68.44      H: 6.56      N: 7.60  
gef.: C: 67.85      H: 6.65      N: 7.12

**Darstellung von Benzyl-1,3-thiazolidin-3-dithiocarboxylat (356)**

**Schl32211**



Mr = 255.42 g/mol

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>3</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.47 mL 1,3-Thiazolidin (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 7:1) ergab 705 mg von **356** (92.0%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.41 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 61 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.41-7.36 (*m*, 2H, CH<sub>(Benzyl)</sub>), 7.34-7.23 (*m*, 3H, CH<sub>(Benzyl)</sub>), 5.04 (*s*, 1H, S-CHH-N), 4.67 (*s*, 1H, S-CHH-N), 4.57 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.31 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CHH), 3.93 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CHH), 3.16 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 1H, S-CHH-CH<sub>2</sub>), 3.07 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.1 Hz, 1H, S-CHH-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 193.6 (C=S), 136.0 (C-CH-CH-CH), 129.4 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.8 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH-CH), 56.5 (S-CH<sub>2</sub>-N), 52.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S), 42.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 31.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-S).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3083 (w), 3056 (w), 3027 (w), 1597 (w), 1580 (w), 1493 (w), 1444 (w), 1344 (vs), 1330 (w), 1301 (m), 1255 (s), 1243 (m), 1197 (w), 1180 (m), 1142 (s), 1068 (w), 1014 (s), 1000 (s), 984 (s), 965 (m), 941 (w),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

916 (w), 867 (m), 842 (m), 804 (w), 775 (m), 717 (vs), 692 (vs), 668 (w),  
620 (w), 572 (w), 551 (w), 499 (m), 480 (s), 442 (m), 431 (m).

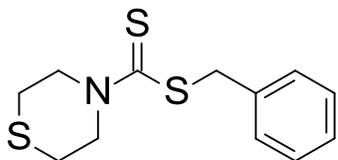
**MS (ESI+):** m/z (%) = 256 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NS<sub>3</sub>  
ber.: 255.0210                      gef.: 255.0202

**EA:**                      ber.:    C: 51.73        H: 5.13        N: 5.48  
                            gef.:    C: 51.48        H: 5.10        N: 5.54

### Darstellung von Benzylthiomorpholin-4-dithiocarboxylat (**195**)

Schl32212



$M_r = 269.45 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{15}NS_3$

Gemäß **AAV5** wurden 0.50 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.60 mL Thiomorpholin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 9:1) ergab 698 mg von **195** (86.4%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.45$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 103 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.40-7.23 (*m*, 5H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 4.70-4.56 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 4.55 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.35-4.18 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 2.80-2.66 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.7 ( $\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 129.5 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{-CH}$ ), 128.7 ( $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ,  $\text{C-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 127.8 ( $\text{C-CH-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 52.6 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 42.4 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 27.4 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1895 (w), 1492 (w), 1451 (w), 1435 (w), 1410 (s), 1352 (w), 1277 (m), 1244 (m), 1220 (m), 1187 (m), 1135 (m), 1068 (w), 1026 (w), 992 (m), 983 (w), 965 (w), 928 (vs), 913 (m), 856 (m), 820 (w), 805 (w), 767 (s), 697 (vs), 596 (w), 567 (m), 476 (s), 452 (w), 437 (w), 400 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

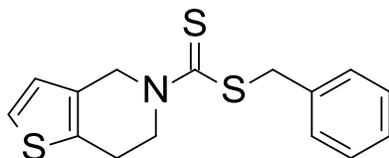
**MS (ESI+):** m/z (%) = 270 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>3</sub>  
ber.: 269.0367                      gef.: 269.0355

**EA:** ber.: C: 53.49      H: 5.61      N: 5.20  
gef.: C: 53.16      H: 5.58      N: 5.20

**Darstellung von Benzyl-6,7-dihydro-4*H*-thieno[3,2-*c*]pyridin-5-dithiocarboxylat (196)**

**Schl32215**



$M_r = 305.48 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{15}NS_3$

Gemäß **AAV8** wurden 835 mg 4,5,6,7-Tetrahydrothieno[3,2-*c*]pyridinhydrochlorid (6.0 mmol, 2.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.36 mL Benzylbromid (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 10:1) ergab 378 mg von **196** (41.3%) in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.41$  (Cyclohexan/ EtOAc 7:1).

**Fp.:** 72 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.43-7.36 (*m*, 2H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.34-7.23 (*m*, 3H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.18-7.11 (*m*, 1H, S-CH=CH-C), 6.84-6.72 (*m*, 1H, S-CH=CH-C), 5.40-5.28 (*m*, 1H, C-CHH-N), 5.07-4.88 (*m*, 1H, C-CHH-N), 4.72-4.62 (*m*, 1H, C-CH<sub>2</sub>-CHH-N), 4.61 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.26-4.13 (*m*, 1H, C-CH<sub>2</sub>-CHH-N), 3.05-2.93 (*m*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 135.9 ( $\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 134.9, 134.4 (S- $\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}$ ), 129.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 128.8 (C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ , C-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 127.7 (C-CH-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 124.5 (S-CH= $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 124.2 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}$ ), 52.7 (C-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 44.3 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{S}$ ), 40.9 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 25.5 (N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1923 (w), 2880 (w), 1650 (w), 1492 (w), 1451 (m), 1443 (w), 1420 (s), 1404 (s), 1344 (w), 1327 (w), 1255 (s), 1219 (w), 1207 (m),

1177 (m), 1153 (w), 1144 (w), 1082 (w), 1044 (w), 1015 (m), 990 (s),  
933 (m), 910 (m), 896 (w), 846 (m), 821 (w), 764 (w), 703 (vs), 693 (vs),  
654 (m), 593 (w), 565 (w), 551 (w), 531 (w), 497 (m), 469 (m), 458 (m).

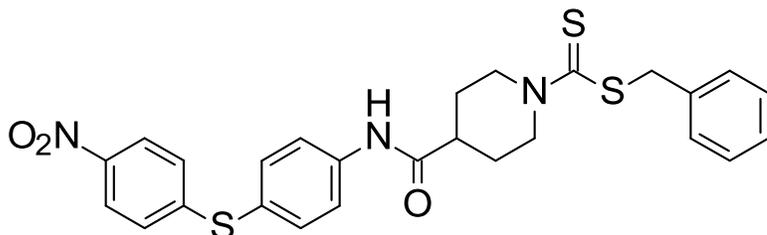
**MS (ESI+):** m/z (%) = 306 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>3</sub>  
ber.: 305.0367                      gef.: 305.0361

**EA:**                      ber.:    C: 58.98        H: 4.95        N: 4.59  
                              gef.:    C: 59.11        H: 5.08        N: 4.77

**Darstellung von Benzyl-4-[[4-(4-Nitrophenyl)sulfanylphenyl]carbamoyl]piperidin-1-dithiocarboxylat (**210**)<sup>[275]</sup>**

Schl32222

 $M_r = 523.69 \text{ g/mol}$  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ 

493 mg 4-(Nitrophenylsulfanyl)anilin (2.0 mmol, 1.0 eq), 591 mg 1-(Benzylsulfanylthiocarbon)piperidin-4-carbonsäure (**Schl32176**, **189**, 2.0 mmol, 1.0 eq) und 0.55 mL Triethylamin (4.0 mmol, 2.0 eq) wurden bei 0 °C in 50 mL Dichlormethan gelöst, mit 910 mg HBTU (2.4 mmol, 1.2 eq) versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde 3x mit 1M HCl-Lösung, 3x mit 1M NaOH-Lösung, und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) und anschließende Umkristallisation aus Cyclohexan/ EtOAc 2:1 ergab 402 mg von **210** (38.4%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.22$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 193 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $\text{D}_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.27 (*sbr*, 1H, NH), 8.08 (*d*,  $^3J=8.8$  Hz, 2H,  $(\text{NO}_2)\text{-C-CH-CH}$ ,  $(\text{NO}_2)\text{-C-CH-CH}$ ), 7.75 (*d*,  $^3J=8.7$  Hz, 2H, NH-C-CH-CH, NH-C-CH-CH), 7.51 (*d*,  $^3J=8.7$  Hz, 2H,  $(\text{NO}_2)\text{-C-CH-CH}$ ,  $(\text{NO}_2)\text{-C-CH-CH}$ ), 7.37 (*d*,  $^3J=8.8$  Hz, 2H, NH-C-CH-CH, NH-C-CH-CH), 7.33-7.16 (*m*, 5H,  $\text{CH}_{(\text{Benzyl})}$ ), 5.35-5.19 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 4.51 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-C}$ ), 4.50-4.42 (*m*, 1H, N-CHH- $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 3.46-3.32 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2\text{-CH}$ , N-CHH- $\text{CH}_2\text{-CH}$ ), 2.81-2.70 (*m*, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-C(=O)}$ ),

1.98-1.86 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH), 1.70-1.55 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH, N-CH<sub>2</sub>-CHH-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.7 (C=S), 173.4 (C=O), 149.3 (C<sub>q</sub> (Phenyl)), 141.5 (C<sub>q</sub> (Phenyl)), 136.8 (C<sub>q</sub> (Phenyl)), 136.5 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 129.8 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 129.0 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 127.9 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 126.5 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 124.8 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 122.8 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 121.1 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 120.0 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 118.3 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 118.2 (C<sub>t</sub> (Phenyl)), 71.9 (CH-C(=O)), 57.3 (N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>), 42.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 30.1 (CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3295 (w), 3031 (w), 2946 (w), 1660 (w), 1596 (w), 1581 (w), 1494 (s), 1468 (w), 1431 (w), 1362 (w), 1333 (vs), 1261 (w), 1214 (w), 1175 (s), 1084 (w), 1023 (w), 1002 (w), 957 (w), 945 (w), 920 (w), 851 (w), 827 (w), 776 (w), 738 (w), 713 (w), 693 (m), 681 (w), 570 (w), 542 (w), 524 (w), 508 (w), 487 (w), 476 (w), 462 (w), 410 (w).

**MS (ESI-):**  $m/z$  (%) = 522 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

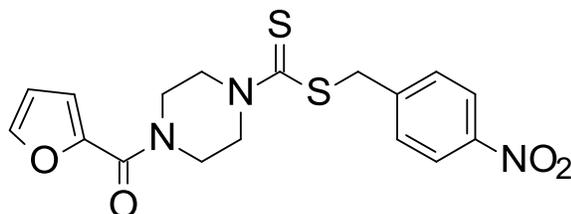
**HRMS (EI+):**  $m/z$  für C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 523.1058                      gef.: 523.1046

**EA:**  
ber.: C: 59.63      H: 4.81      N: 8.02  
gef.: C: 59.37      H: 4.91      N: 8.09

## 5.8 Kombinationsserie Dithiocarbamat-Derivate

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**360**)

Schl32277



Mr = 391.46 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 707 mg von **360** (90.3%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.26 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 178 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.13 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.49-7.45 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.09-7.01 (*m*, 1H, C(=O)-C-CH), 6.50-6.43 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.29 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.00-3.83 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.0 (C=S), 163.5 (C=O), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.5 (C(=O)-C), 144.3 (C-O-CH), 140.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2

(C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 117.7 (C(=O)-C-CH), 111.8 (C(=O)-C-CH-CH), 60.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 57.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074 (w), 2986 (w), 1613 (s), 1577 (w), 1513 (w), 1488 (w), 1454 (s), 1444 (m), 1421 (w), 1383 (s), 1343 (m), 1292 (s), 1238 (w), 1185 (s), 1171 (w), 1159 (m), 1143 (m), 1084 (s), 1070 (s), 1046 (s), 1028 (w), 994 (s), 962 (vs), 925 (w), 886 (m), 876 (s), 855 (m), 837 (w), 754 (vs), 717 (vs), 618 (w), 592 (m), 471 (m), 431 (w), 418 (w), 403 (w).

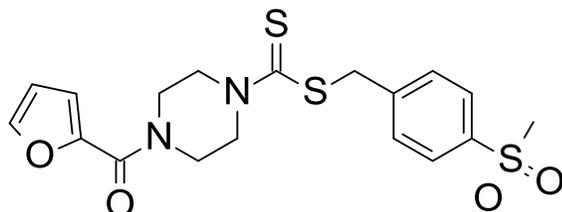
**MS (ESI+):** m/z (%) = 392 (10, [M+H]<sup>+</sup>), 409 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 391.0660                      gef.: 391.0667

**EA:**  
ber.: C: 52.16      H: 4.38      N: 10.73  
gef.: C: 52.26      H: 4.43      N: 10.67

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (245)**

Schl32278

 $M_r = 424.56 \text{ g/mol}$  $C_{18}H_{20}N_2O_4S_3$ 

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 498 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:2) ergab 541 mg von **245** (63.7%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.22$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:2).

**Fp.:** 170 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.86 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.58 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.50-7.47 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.07 (*d*,  $^3J = 3.4 \text{ Hz}$ , 1H, C(=O)-C-CH), 6.51-6.48 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.67 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.51-4.27 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.11-3.87 (*m*, 4H N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.02 (*s*, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 162.8 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 144.6 (C(=O)- $\underline{\text{C}}$ ), 144.3 (C-O- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 143.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-SO}_2\text{Me}$ ), 139.6 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.3 (C-SO<sub>2</sub>Me- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ , C-SO<sub>2</sub>Me- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 127.7 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,

C-CH-CH), 117.7 (C(=O)-C-CH), 111.7 (C(=O)-C-CH-CH), 56.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 53.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 44.6 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.8 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3142 (w), 3120 (w), 3031 (w), 1631 (s), 1595 (w), 1581 (w), 1486 (m), 1466 (w), 1439 (w), 1406 (s), 1380 (s), 1319 (w), 1267 (vs), 1254 (s), 1229 (m), 1214 (s), 1183 (m), 1155 (m), 1139 (vs), 1113 (w), 1072 (m), 1016 (s), 997 (s), 966 (s), 951 (m), 928 (s), 873 (s), 855 (m), 757 (vs), 624 (w), 595 (w), 539 (vs), 518 (vs), 471 (s), 458 (m), 416 (w).

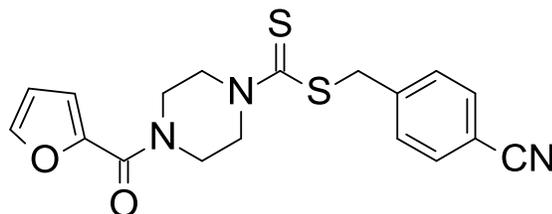
**MS (ESI+):** m/z (%) = 425 (10, [M+H]<sup>+</sup>), 442 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 424.0585                      gef.: 424.0570

**EA:** ber.: C: 50.92      H: 4.75      N: 6.60  
gef.: C: 50.70      H: 4.81      N: 6.57

Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**361**)

Schl32279



Mr = 371.48 g/mol

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 392 mg 4-(Brommethyl)benzonitril (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 720 mg von **361** (97.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.24 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.57 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.50 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.49-7.44 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.08 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1H, C(=O)-C-CH), 6.51-6.47 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.64 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.49-4.24 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.02-3.85 (*m*, 4H N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.2 (C=S), 164.9 (C=O), 144.4 (C(=O)-C), 142.3 (C-O-CH), 142.2 (C-CH-CH-C-CN), 132.4 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.1 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 118.8 (C-CN), 117.7 (C(=O)-C-CH), 111.8 (C(=O)-C-CH-CH), 111.4 (C-CN), 62.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O)),

N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 60.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)),  
40.9 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (w), 2998 (w), 1603 (vs), 1569 (w), 1480 (m), 1450 (m),  
1424 (vs), 1386 (w), 1283 (s), 1249 (w), 1223 (s), 1182 (m), 1163 (m),  
1111 (w), 1075 (w), 1024 (w), 1013 (s), 996 (w), 936 (m), 882 (w),  
866 (m), 846 (w), 838 (w), 820 (w), 761 (vs), 738 (m), 671 (w), 632 (w),  
612 (w), 598 (w), 551 (s), 483 (w), 464 (w), 409 (w).

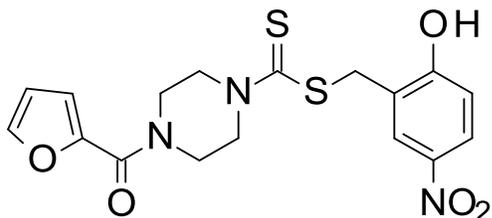
**MS (ESI+):** m/z (%) = 371 (10, [M+H]<sup>+</sup>), 389 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 371.0762                      gef.: 371.0758

**EA:** ber.: C: 58.20      H: 4.61      N: 11.31  
gef.: C: 58.21      H: 4.71      N: 11.21

**Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (362)**

Schl32280



Mr = 407.46 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 464 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 485 mg von **362** (59.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.27 (Cyclohexan/ EtOAc 1:3).

**Fp.:** 200 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.26 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.02 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 7.83-7.81 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.05-7.00 (*m*, 1H, C(=O)-C-CH), 6.96 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 6.62-6.58 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.53 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.36-4.21 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.09-3.92 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.88-3.71 (*m*, 4H N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.7 (C=S), 162.8 (C=O), 158.9 (C-OH), 147.2 (C-NO<sub>2</sub>), 141.9 (C(=O)-C), 139.6 (C-O-CH), 126.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 125.8 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 116.6

(C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 115.9 (C(=O)-C-CH), 111.9 (C(=O)-C-CH-CH), 61.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 60.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 35.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2975 (w), 2913 (w), 1586 (m), 1521 (m), 1479 (w), 1464 (s), 1424 (w), 1388 (vs), 1336 (w), 1296 (vs), 1270 (m), 1234 (w), 1212 (vs), 1190 (m), 1158 (m), 1127 (w), 1084 (m), 1046 (w), 1028 (s), 1011 (w), 954 (w), 928 (w), 884 (m), 858 (m), 815 (w), 759 (vs), 746 (s), 640 (w), 624 (w), 613 (w), 591 (w), 550 (w), 532 (w), 481 (w), 432 (w), 416 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 407 (10, [M+H]<sup>+</sup>), 426 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 407.0610

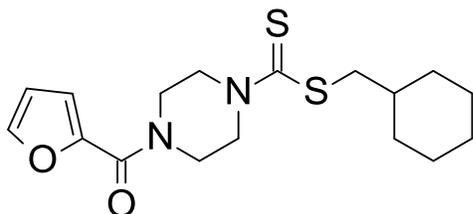
gef.: 407.0586

**EA:** ber.: C: 50.11 H: 4.21 N: 10.31

gef.: C: 49.81 H: 4.38 N: 10.01

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (249)**

Schl32281



Mr = 352.51 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 0.28 mL Brommethylcyclohexan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 519 mg von **249** (73.7%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.48 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 111 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.51-7.49 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.07 (*d*, <sup>3</sup>J = 3.4 Hz, 1H, C(=O)-C-CH), 6.51-6.47 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.50-4.11 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.00-3.79 (*m*, 5H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), S-CH<sub>2</sub>-CH), 3.22 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.91-1.79 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.75-1.54 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.30-0.97 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 198.8 (C=S), 159.2 (C=O), 147.6 (C(=O)-C), 144.3 (C-O-CH), 117.5 (C(=O)-C-CH), 111.7 (C(=O)-C-CH-CH), 60.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 57.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 44.5 (S-CH<sub>2</sub>-CH),

37.3 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 32.9 (2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 26.4 (2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 26.1 (CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3118 (w), 2922 (m), 2851 (w), 1613 (s), 1565 (m), 1481 (s), 1450 (w), 1408 (vs), 1363 (w), 1351 (w), 1280 (s), 1269 (m), 1248 (w), 1211 (s), 1186 (m), 1163 (m), 1153 (m), 1090 (w), 1034 (w), 1016 (m), 998 (vs), 952 (m), 934 (w), 895 (w), 885 (w), 863 (w), 837 (w), 821 (w), 793 (m), 755 (vs), 627 (w), 596 (w), 552 (w), 507 (w), 469 (m), 414 (w).

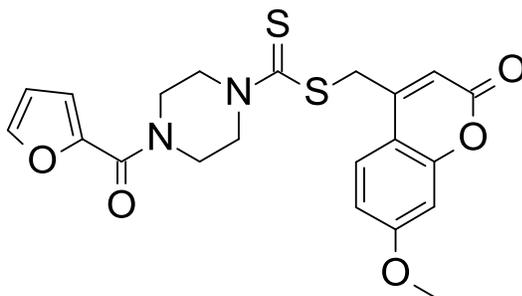
**MS (ESI+):** m/z (%) = 353 (25, [M+H]<sup>+</sup>), 370 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 352.1279                      gef.: 352.1267

**EA:**  
ber.: C: 57.92      H: 6.86      N: 7.95  
gef.: C: 58.01      H: 6.89      N: 7.99

**Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (256)**

Schl32282



$M_r = 444.52 \text{ g/mol}$

$C_{21}H_{20}N_2O_5S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 538 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 595 mg von **256** (73.7%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 153 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.59 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 7.51-7.46 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.08 (*d*,  $^3J = 3.4 \text{ Hz}$ , 1H, C(=O)-C-CH), 6.86 (*dd*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.82-6.79 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.51-6.47 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 6.39 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.49-4.33 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.10-3.89 (*m*, 4H N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.85 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 163.0 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.0 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 159.2 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 155.7 (C(=O)-O- $\underline{\text{C}}$ ), 147.5 (C(=O)- $\underline{\text{C}}$ ), 144.4

(C-O-CH), 125.6 (C-CH-CH-C-OMe), 117.8 (C(=O)-C-CH), 112.9 (C-CH-C(=O)), 112.6 (C-CH-CH-C-OMe), 111.8 (C(=O)-C-CH-CH), 101.2 (C-CH-C-OMe), 60.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 58.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 55.9 (O-CH<sub>3</sub>), 37.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3142 (w), 3068 (w), 2914 (w), 1613 (vs), 1573 (w), 1511 (w), 1423 (s), 1390 (m), 1289 (w), 1263 (s), 1212 (vs), 1180 (w), 1164 (m), 1154 (m), 1136 (m), 989 (s), 951 (vs), 927 (w), 848 (w), 821 (w), 797 (s), 763 (m), 736 (s), 715 (m), 630 (w), 615 (w), 597 (m), 574 (w), 481 (m).

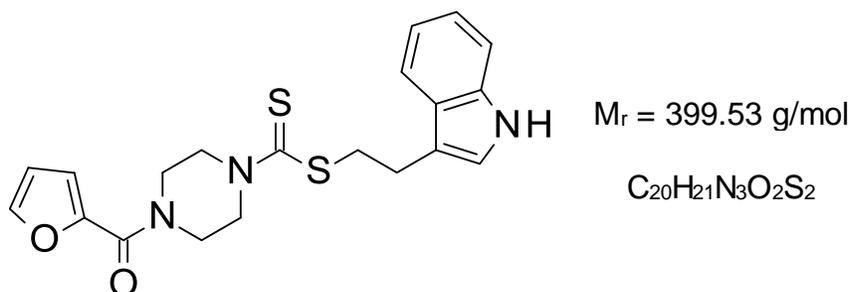
**MS (ESI+):** m/z (%) = 445 (15, [M+H]<sup>+</sup>), 462 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 444.0814                      gef.: 444.0808

**EA:** ber.: C: 56.74      H: 4.53      N: 6.30  
gef.: C: 57.11      H: 4.54      N: 6.40

**Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-4-(furan-2-ylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (363)**

Schl32283



Gemäß **AAV7** wurden 360 mg 2-Furyl(piperazin-1-yl)keton (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 448 mg 3-(2-Bromethyl)indol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 653 mg von **363** (81.7%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.27 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 146 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.18 (*sbr*, 1H, NH), 7.73 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-C-C-CH), 7.53-7.48 (*m*, 1H, C-O-CH), 7.35 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, N-C-CH), 7.23-7.11 (*m*, 2H, C-CH-CH-CH), 7.09-7.01 (*m*, 1H, C(=O)-C-CH), 7.07 (*s*, 1H, C-CH-NH), 6.52-6.47 (*m*, 1H, C-O-CH-CH), 4.58-4.29 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 4.09-3.85 (*m*, 4H N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.67 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 3.19 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 198.2 (C=S), 147.5 (C(=O)-C), 144.4 (C-O-CH), 136.4 (NH-C-CH), 127.4 (NH-C-C), 122.2 (C-CH-NH), 122.1 (NH-C-CH-CH), 119.5 (NH-C-CH-CH-CH), 119.1 (NH-C-C-CH), 117.6

(C(=O)-C-CH), 114.5 (NH-CH-C), 111.8 (C(=O)-C-CH-CH), 111.3 (NH-C-CH), 60.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(C=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-(=O)), 57.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 37.7 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.0 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3050 (w), 3005 (w), 2909 (w), 1597 (m), 1577 (w), 1492 (w), 1457 (w), 1436 (m), 1388 (w), 1340 (w), 1293 (w), 1247 (m), 1229 (m), 1218 (w), 1188 (w), 1155 (w), 1119 (w), 1090 (w), 1005 (m), 991 (m), 946 (w), 920 (w), 886 (w), 854 (w), 825 (w), 739 (vs), 720 (m), 635 (w), 616 (m), 591 (w), 579 (w), 563 (w), 541 (w), 482 (w), 463 (w), 426 (s).

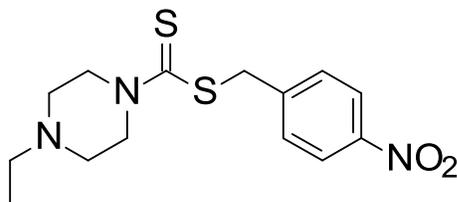
**MS (ESI+):** m/z (%) = 400 (25, [M+H]<sup>+</sup>), 417 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 399.1075                      gef.: 399.1065

**EA:** ber.: C: 60.12      H: 5.30      N: 10.52  
gef.: C: 60.13      H: 5.30      N: 10.67

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (**292**)

Schl32284

 $M_r = 325.45 \text{ g/mol}$  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 575 mg von **292** (88.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.28$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 117 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 4.68 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.41-4.29 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-Et, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-Et), 4.01-3.88 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-Et, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-Et), 2.55-2.49 (*m*, 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-Et, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-Et), 2.45 (*q*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ), 1.09 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 134.9 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH,  $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH), 123.8 ( $\text{C}$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH,  $\text{C}$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH), 52.2 (N- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -N-Et, N- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -N-Et), 52.0 (N- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ - $\text{CH}_3$ ), 40.6 (S- $\underline{\text{C}}$ H $_2$ -C), 12.0 (N- $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ H $_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3386 (w), 3104 (w), 3046 (w), 1596 (w), 1520 (s), 1469 (w), 1456 (w), 1429 (w), 1376 (m), 1344 (w), 1331 (vs), 1308 (m), 1268 (w), 1236 (m), 1219 (m), 1180 (m), 1154 (w), 1124 (s), 1107 (w), 1089 (w), 1065 (w), 1053 (w), 1032 (m), 996 (vs), 919 (w), 893 (w), 857 (s), 818 (w), 769 (w), 723 (s), 686 (w), 636 (w), 547 (w), 496 (w), 470 (m).

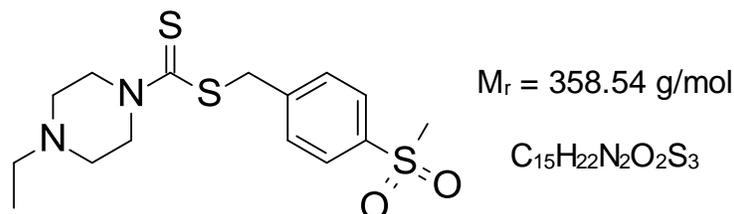
**MS (ESI+):** m/z (%) = 326 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 325.0919                      gef.: 325.0921

**EA:** ber.: C: 51.67      H: 5.88      N: 12.91  
gef.: C: 51.57      H: 5.92      N: 12.75

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (364)**

Schl32285



Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 498 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:4) ergab 508 mg von **364** (70.9%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:4).

**Fp.:** 113 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.85 (*d*,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.57 (*d*,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 4.66 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.49-4.29 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Et}$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Et}$ ), 4.09-3.87 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Et}$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Et}$ ), 3.02 (*s*, 3H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_3$ ), 2.62-2.49 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-Et}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-Et}$ ), 2.44 (*q*,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.08 (*t*,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 143.5 ( $\text{C-SO}_2\text{Me}$ ), 139.5 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 130.3 ( $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ,  $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ), 127.6

(C-CH-CH, C-CH-CH), 52.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 51.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 44.6 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.8 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3043 (w), 3023 (w), 2995 (w), 2972 (w), 2932 (w), 1597 (s), 1466 (w), 1423 (w), 1412 (w), 1383 (w), 1371 (w), 1351 (w), 1312 (w), 1296 (m), 1271 (m), 1235 (m), 1184 (w), 1158 (w), 1141 (vs), 1126 (s), 1087 (m), 1036 (w), 1014 (m), 997 (s), 960 (m), 920 (m), 850 (m), 769 (s), 746 (m), 701 (w), 652 (m), 547 (m), 521 (vs), 488 (s), 427 (m), 411 (w).

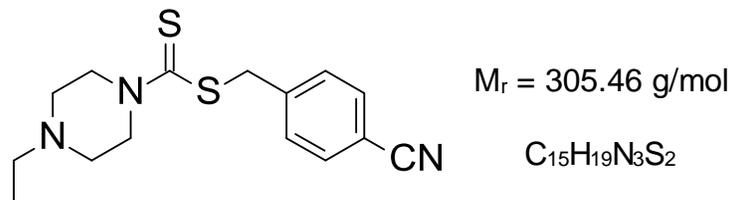
**MS (ESI+):** m/z (%) = 359 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 358.0843                      gef.: 358.0876

**EA:** ber.: C: 50.25      H: 6.18      N: 7.81  
gef.: C: 50.11      H: 6.20      N: 7.81

**Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (365)**

**Schl32286**



Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 392 mg 4-(Brommethyl)benzonnitril (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 538 mg von **365** (88.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.14$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 104 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.58 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.49 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 4.63 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.43-4.26 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 4.05-3.85 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 2.58-2.47 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 2.45 (*q*,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.09 (*t*,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 142.6 ( $\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 132.3 ( $\text{C}-\underline{\text{CH}}-\underline{\text{C}}-\text{CN}$ ,  $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}-\text{CN}$ ), 130.1 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 118.9 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 111.8 ( $\underline{\text{C}}-\text{CN}$ ), 52.2 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N-Et}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N-Et}$ ), 52.0 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 41.0 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 12.1 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3088 (w), 3046 (w), 2975 (w), 2937 (w), 1503 (m), 1472 (w), 1457 (s), 1427 (w), 1382 (w), 1353 (w), 1341 (w), 1329 (w), 1310 (w), 1267 (s), 1233 (m), 1218 (s), 1153 (vs), 1124 (m), 1097 (w), 1065 (w), 1053 (w), 1027 (m), 993 (vs), 938 (m), 920 (m), 891 (w), 853 (s), 837 (m), 826 (m), 754 (s), 644 (w), 551 (s), 539 (s), 482 (w), 467 (w), 423 (w).

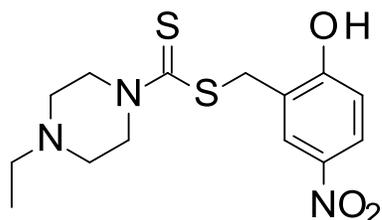
**MS (ESI+):** m/z (%) = 306 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 305.1020                      gef.: 305.1047

**EA:** ber.: C: 58.98      H: 6.27      N: 13.76  
gef.: C: 58.99      H: 6.33      N: 14.11

**Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (366)**

Schl32287



$M_r = 341.45 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{19}N_3O_3S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 464 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 7:1) ergab 569 mg von **366** (83.4%) in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.66$  (DCM/ MeOH 7:1).

**Fp.:** 165 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.23 (*s*, 1H, C-*CH*-C( $\text{NO}_2$ )), 8.00 (*dd*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.8 \text{ Hz}$ , 1H, C( $\text{NO}_2$ )-*CH*-*CH*-C-OH), 6.93 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 1H, C( $\text{NO}_2$ )-*CH*-*CH*-C-OH), 4.50 (*s*, 2H, S-*CH*<sub>2</sub>-C), 4.29-4.11 (*m*, 2H, N-*CHH*-*CH*<sub>2</sub>-N-Et, N-*CHH*-*CH*<sub>2</sub>-N-Et), 3.94-3.73 (*m*, 2H, N-*CHH*-*CH*<sub>2</sub>-N-Et, N-*CHH*-*CH*<sub>2</sub>-N-Et), 2.44-2.37 (*m*, 4H, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et), 2.33 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et), 2.33 (*q*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 2H, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>-N-Et), 0.97 (*t*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 3H, N-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 163.3 ( $\underline{\text{C}}-\text{OH}$ ), 139.3 ( $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ ), 126.9 (C( $\text{NO}_2$ )- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ), 125.7 (C( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)$ )), 124.5 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}$ ), 116.0 (C( $\text{NO}_2$ )- $\underline{\text{C}}\text{H}-\underline{\text{C}}$ ), 52.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N-Et}$ ,

N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 51.5 (N-CCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 35.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.4  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3065 (w), 2974 (w), 2934 (w), 2877 (w), 1590 (w), 1524 (w), 1471 (m), 1441 (w), 1424 (m), 1361 (w), 1333 (s), 1285 (m), 1264 (m), 1237 (m), 1225 (m), 1151 (w), 1132 (w), 1086 (w), 1012 (m), 990 (s), 870 (s), 824 (m), 815 (m), 753 (s), 739 (vs), 695 (m), 660 (m), 641 (m), 631 (m), 601 (m), 539 (m), 525 (m), 488 (s), 467 (s), 444 (s), 415 (s).

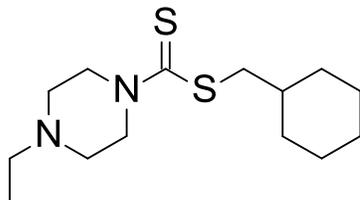
**MS (ESI+):** m/z (%) = 342 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 341.0868                      gef.: 341.0894

**EA:** ber.: C: 49.25      H: 5.61      N: 12.31  
gef.: C: 49.11      H: 5.60      N: 12.36

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (250)**

Schl32288



$M_r = 286.50 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{26}N_2S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 0.28 mL Brommethylcyclohexan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 203 mg von **250** (35.5%) in Form eines blassgelben Öls.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.39-4.20 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 4.03-3.86 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 3.15 (*d*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 2.46 (*t*,  $^3J = 4.8 \text{ Hz}$ , 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 2.39 (*q*,  $^3J = 7.2 \text{ Hz}$ , 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.85-1.77 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.69-1.54 (*m*, 3H CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.25-1.08 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.05 (*t*,  $^3J = 7.1 \text{ Hz}$ , 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.01-0.89 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 52.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-Et, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-Et), 52.0 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>3</sub>), 44.4 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH), 37.3 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 32.9 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.4 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 12.1 (N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2971 (w), 2923 (m), 2851 (w), 1467 (m), 1449 (m), 1420 (vs), 1380 (w), 1346 (w), 1332 (w), 1308 (w), 1286 (w), 1269 (m), 1228 (vs),

1218 (vs), 1158 (s), 1145 (m), 1124 (m), 1091 (w), 1017 (s), 996 (vs),  
962 (w), 922 (w), 902 (m), 833 (w), 766 (w), 737 (w), 630 (w), 595 (w),  
552 (w), 539 (w), 487 (w), 467 (w), 419 (w).

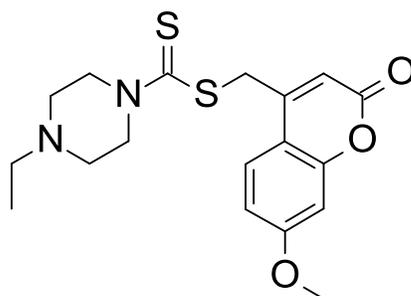
**MS (ESI+):** m/z (%) = 287 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 286.1537                      gef.: 286.1561

**EA:**                      ber.:    C: 58.69        H: 9.15        N: 9.78  
                            gef.:    C: 58.70        H: 9.10        N: 9.66

Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (**367**)

Schl32289



Mr = 378.51 g/mol

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 538 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 713 mg von **367** (97.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 146 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.60 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.85 (*dd*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.82-6.78 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.38 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.69 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.42-4.28 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 4.02-3.91 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 3.85 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 2.64-2.51 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 2.47 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.10 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

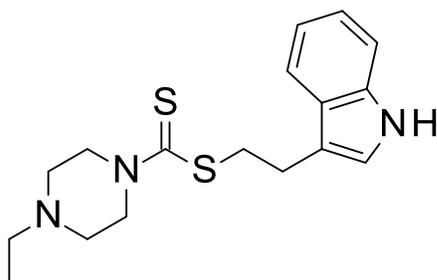
**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.0 (C=S), 162.9 (C(=O)-O), 161.0 (C-OMe), 159.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 155.6 (C(=O)-O-C), 150.4 (C(=O)-C), 125.7 (C-CH-CH-C-OMe), 112.8 (C-CH-C(=O)), 112.2 (C-CH-CH-C-OMe), 101.2 (C-CH-C-OMe), 55.9 (O-CH<sub>3</sub>), 52.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 51.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 37.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 12.0 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3105 (w), 2972 (w), 2931 (w), 1711 (m), 1614 (s), 1557 (w), 1510 (w), 1461 (w), 1431 (m), 1379 (w), 1343 (w), 1330 (m), 1297 (s), 1271 (m), 1227 (w), 1181 (w), 1145 (vs), 1126 (s), 1048 (w), 1016 (m), 995 (s), 972 (w), 928 (w), 886 (m), 849 (w), 841 (m), 809 (w), 767 (w), 727 (w), 702 (w), 567 (w), 550 (w), 537 (w), 486 (w), 453 (w), 425 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 379 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 378.1072                      gef.: 378.1096

**EA:** ber.: C: 57.12      H: 5.86      N: 7.40  
gef.: C: 57.55      H: 5.94      N: 7.59

**Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-4-ethylpiperazin-1-dithiocarboxylat (368)****Schl32290** $M_r = 333.51 \text{ g/mol}$  $C_{17}H_{23}N_3S_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 0.51 mL *N*-Ethylpiperazin (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 448 mg 3-(2-Bromethyl)indol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 612 mg von **368** (91.8%) in Form eines braungelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 106 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.44 (*sbr*, 1H, NH), 7.72 (*d*,  $^3J = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C-CH}$ ), 7.30 (*d*,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, N-C-CH), 7.17 (*t*,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, C-CH-CH-CH-CH), 7.11 (*t*,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, C-CH-CH-CH-CH), 7.08 (*s*, 1H, C-CH-NH), 4.46-4.27 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 4.11 (*q*,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.00-3.80 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Et), 3.65 (*t*,  $^3J = 7.6$  Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 3.17 (*t*,  $^3J = 7.7$  Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 2.54-2.37 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 1.08 (*t*,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 136.4 (NH- $\underline{\text{C}}$ -CH), 127.4 (NH-C- $\underline{\text{C}}$ ), 122.2 (C- $\underline{\text{C}}$ H-NH), 122.0 (NH-C-CH- $\underline{\text{C}}$ H), 119.4

(NH-C-CH-CH-CH), 119.1 (NH-C-C-CH), 114.5 (NH-CH-C), 111.3  
(NH-C-CH), 52.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Et), 52.0  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 37.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 12.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3150 (w), 3108 (w), 3056 (w), 2972 (w), 1456 (m), 1425 (s),  
1379 (w), 1345 (w), 1311 (w), 1284 (w), 1268 (m), 1227 (s), 1213 (s),  
1156 (w), 1142 (s), 1119 (m), 1106 (m), 1094 (w), 1033 (s), 1013 (vs),  
998 (s), 939 (w), 921 (s), 834 (w), 795 (w), 763 (w), 738 (s), 633 (w),  
607 (w), 592 (w), 577 (w), 560 (w), 537 (m), 458 (m), 421 (s).

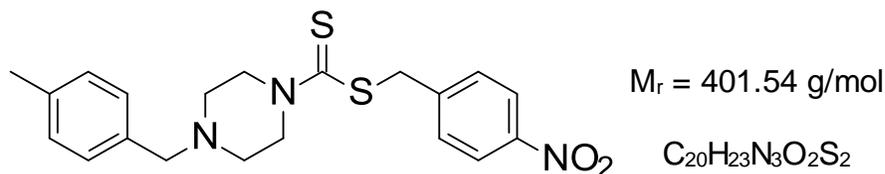
**MS (ESI+):** m/z (%) = 334 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 333.1333                      gef.: 333.1360

**EA:** ber.: C: 61.22      H: 6.95      N: 12.60  
gef.: C: 61.16      H: 6.94      N: 12.47

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (369)**

**Schl32291**



Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 706 mg von **369** (87.9%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.39$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 147 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.15 (*d*,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.19 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*,  $^3J = 8.8$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.46-4.27 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 4.04-3.81 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.51 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 2.64-2.45 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.34 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.8 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}(\text{NO}_2)$ ), 137.3 (N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 134.8 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH- $\underline{\text{C}}$ ),

130.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 129.3 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 129.2 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 123.8 (C-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>), C-CH-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 62.3 (C-CH<sub>2</sub>-N), 52.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.2 (C-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3081 (w), 3001 (w), 2949 (w), 2938 (w), 1521 (s), 1495 (m), 1469 (m), 1455 (m), 1443 (w), 1383 (w), 1345 (vs), 1298 (w), 1285 (m), 1269 (m), 1256 (m), 1181 (s), 1134 (w), 1111 (s), 1098 (s), 1052 (s), 1017 (vs), 990 (vs), 971 (vs), 918 (w), 877 (s), 857 (m), 848 (m), 813 (s), 801 (vs), 714 (vs), 679 (m), 644 (m), 631 (m), 493 (s), 481 (m), 471 (w).

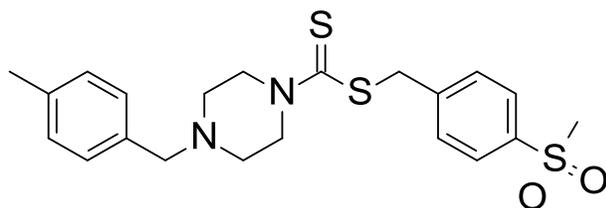
**MS (ESI+):** m/z (%) = 402 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 401.1232                      gef.: 401.1251

**EA:** ber.: C: 59.82      H: 5.77      N: 10.46  
gef.: C: 59.98      H: 5.88      N: 10.29

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-4-(*p*-tolylmethyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (246)**

Schl32292



Mr = 434.64 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 498 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 659 mg von **246** (75.8%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.27 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 138 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.86 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.58 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.19 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 4.67 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.41-4.26 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 4.03-3.83 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.51 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 3.03 (*s*, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.60-2.43 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.33 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 143.5 ( $\underline{\text{C}}-\text{SO}_2\text{Me}$ ), 139.5 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 137.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}$ ), 133.5 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}$ ), 130.3 ( $\text{C}-\text{SO}_2\text{Me}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\text{SO}_2\text{Me}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ), 129.2 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ), 127.7 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 62.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 52.3 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 44.6 ( $\text{SO}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 40.8 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 21.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3004 (w), 2923 (w), 2764 (w), 1515 (w), 1469 (w), 1455 (w), 1444 (w), 1422 (m), 1407 (w), 1355 (m), 1343 (s), 1320 (m), 1269 (w), 1218 (s), 1183 (vs), 1156 (s), 1146 (m), 1135 (s), 1091 (w), 1052 (s), 1018 (s), 990 (s), 966 (w), 919 (m), 846 (m), 765 (s), 738 (m), 639 (m), 572 (s), 551 (w), 537 (w), 531 (vs), 518 (m), 492 (m), 472 (w).

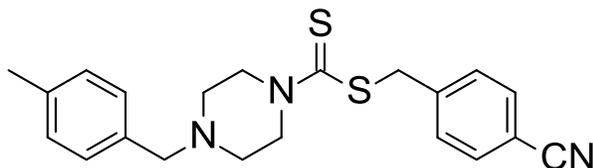
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 435 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_3$   
ber.: 434.1156                      gef.: 434.1175

**EA:**                      ber.:    C: 58.03        H: 6.03        N: 6.45  
                            gef.:    C: 58.11        H: 6.09        N: 6.37

**Darstellung** von **((4-Cyanphenyl)methyl)-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (370)**

Schl32293



Mr = 381.56 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 392 mg 4-(Brommethyl)benzotrinitril (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 725 mg von **370** (95.0%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.39 (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 127 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.58 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.49 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.19 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 4.63 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.45-4.27 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 4.02-3.82 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.51 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 2.60-2.42 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.34 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.2 (C=S), 142.6 (C-CH-CH-C-CN), 136.9 (N-CH<sub>2</sub>-C), 134.0 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 132.4 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.1 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 129.3

(N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 129.2 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 118.9 (C-CN), 111.3 (C-CN), 62.3 (C-CH<sub>2</sub>-N), 52.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 41.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.2 (C-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3057 (w), 2999 (w), 2948 (w), 2938 (w), 1512 (w), 1468 (m), 1456 (m), 1442 (s), 1412 (w), 1385 (w), 1354 (w), 1320 (w), 1285 (w), 1269 (w), 1259 (s), 1250 (w), 1216 (m), 1179 (m), 1134 (w), 1113 (s), 1098 (vs), 1051 (s), 990 (m), 971 (w), 917 (s), 848 (s), 812 (w), 759 (m), 709 (m), 632 (w), 532 (vs), 493 (w), 472 (w), 450 (w), 434 (w).

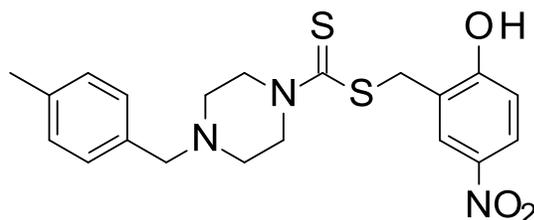
**MS (ESI+):** m/z (%) = 382 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 381.1333                      gef.: 381.1359

**EA:** ber.: C: 66.10      H: 6.08      N: 11.01  
gef.: C: 65.85      H: 5.97      N: 10.93

Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**247**)

Schl32294



$M_r = 417.54 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{23}N_3O_3S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 464 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 792 mg von **247** (94.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 86 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.11 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.05 (*dd*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.8 \text{ Hz}$ , 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 7.19 (*d*,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 6.89 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 4.79 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.45-4.28 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 4.00-3.86 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.53 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 2.65-2.48 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.33 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 161.3 ( $\underline{\text{C}}\text{-OH}$ ), 140.8 ( $\underline{\text{C}}\text{-NO}_2$ ), 137.6 ( $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}$ ), 133.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-C-CH-CH-}\underline{\text{C}}$ ), 129.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-C}$ ), 129.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-C}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-C-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-C}$ ), 127.3 ( $\text{C(NO}_2\text{)-}\underline{\text{C}}\text{H-CH-C}$ ), 125.6 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-C(NO}_2\text{)}$ ), 123.9 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}$ ), 117.4 ( $\text{C(NO}_2\text{)-CH-}\underline{\text{C}}\text{H-C}$ ), 62.1 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ), 52.2 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$ ), 37.8 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 21.2 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2929 (w), 2811 (w), 1732 (w), 1590 (w), 1517 (w), 1494 (w), 1467 (w), 1421 (w), 1334 (s), 1276 (s), 1223 (s), 1136 (w), 1078 (m), 1022 (w), 985 (m), 936 (m), 909 (w), 864 (w), 813 (w), 779 (w), 748 (m), 690 (w), 640 (m), 595 (w), 575 (w), 50 (w), 530 (w), 489 (m).

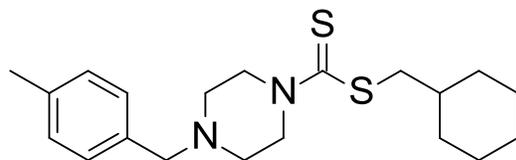
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 418 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$   
ber.: 417.1181                      gef.: 417.1208

**EA:**  
ber.: C: 57.53      H: 5.55      N: 10.06  
gef.: C: 57.40      H: 5.62      N: 10.05

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (371)**

**Schl32295**



$M_r = 362.60 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{30}N_2S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 0.28 mL Brommethylcyclohexan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 588 mg von **371** (81.1%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.60$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 84 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.20 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 4.45-4.27 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 4.07-3.83 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.51 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 3.21 (*d*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 2.58-2.44 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.34 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1.89-1.79 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.77-1.55 (*m*, 3H CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.31-1.07 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.05-0.92 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.7 (C=S), 137.2 (N-CH<sub>2</sub>-C), 129.3 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 129.2 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 125.0 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 62.3 (C-CH<sub>2</sub>-N), 52.4 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 44.5 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 37.3 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 33.0

(2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.4 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 21.2 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2998 (w), 2926 (s), 2884 (w), 1616 (w), 1514 (m), 1470 (s), 1456 (s), 1443 (w), 1413 (w), 1387 (w), 1356 (w), 1344 (w), 1315 (m), 1298 (m), 1269 (w), 1252 (vs), 1217 (w), 1180 (w), 1134 (s), 1117 (m), 1099 (m), 1069 (w), 1052 (vs), 1016 (vs), 990 (s), 971 (w), 926 (w), 916 (w), 849 (w), 812 (m), 780 (s), 764 (w), 736 (w), 708 (w), 644 (w), 632 (w), 572 (w), 535 (w), 494 (m), 476 (m), 458 (w), 446 (w), 436 (w).

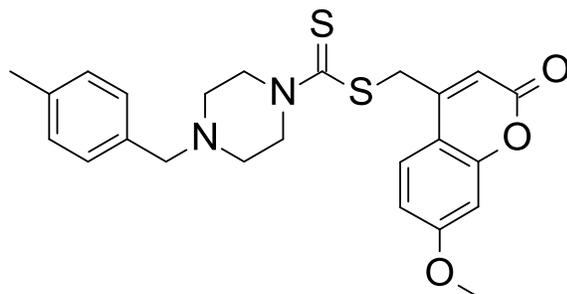
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 363 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{S}_2$   
ber.: 362.1850                      gef.: 362.1886

**EA:** ber.: C: 66.25      H: 8.34      N: 7.73  
gef.: C: 66.21      H: 8.38      N: 7.60

**Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)-4-(*p*-tolylmethyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (257)**

Schl32296



$M_r = 454.60 \text{ g/mol}$

$C_{24}H_{26}N_2O_3S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 538 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 685 mg von **257** (75.3%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 141 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.61 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 7.19 (*d*,  $^3J = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 7.13 (*d*,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N, C-CH-CH-C-CH<sub>2</sub>-N), 6.89-6.85 (*m*, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.83-6.77 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.39 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.42-4.28 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.95-3.87 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C-S), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.46 (*s*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-N), 2.60-2.44 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C-S), 2.33 (*s*, 3H, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 162.9 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.1 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 155.7 ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}$ ), 150.4 ( $\text{C}(=\text{O})-\underline{\text{C}}$ ), 137.3 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}$ ), 135.9 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}$ ), 134.2 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}$ ), 129.2 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ), 129.1 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ), 125.7 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 112.9 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 112.2 ( $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 101.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 62.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 55.9 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 52.3 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 37.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 21.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3019 (w), 2998 (w), 2937 (w), 1732 (s), 1614 (s), 1558 (m), 1514 (s), 1473 (m), 1434 (w), 1386 (w), 1372 (w), 1349 (m), 1310 (s), 1299 (s), 1286 (w), 1204 (w), 1175 (s), 1138 (s), 1053 (w), 1034 (m), 1020 (w), 1000 (w), 984 (vs), 938 (w), 921 (w), 905 (m), 869 (vs), 835 (m), 822 (m), 806 (m), 746 (w), 697 (w), 679 (w), 611 (w), 533 (w), 486 (s).

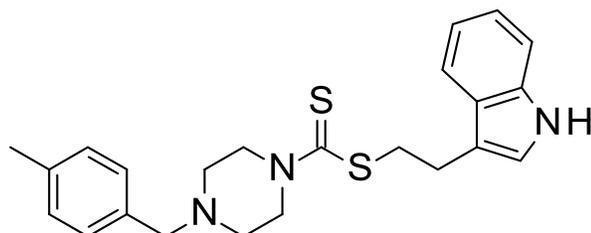
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 455 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$   
ber.: 454.1385                      gef.: 454.1397

**EA:** ber.: C: 63.41      H: 5.76      N: 6.16  
gef.: C: 63.01      H: 5.78      N: 6.21

Darstellung von (2-(1*H*-indol-3-yl)ethyl)-4-(*p*-tolylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (372)

Schl32297



$M_r = 409.61 \text{ g/mol}$

$C_{23}H_{27}N_3S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 381 mg 1-(*p*-Tolylmethyl)piperazin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 448 mg 3-(2-Bromomethyl)indol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 729 mg von **372** (89.0%) in Form eines braungelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 178 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.16 (*sbr*, 1H, *NH*), 7.74 (*d*,  $^3J = 8.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C-CH}$ ), 7.34 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H, *N-C-CH*), 7.23-7.11 (*m*, 6H,  $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH-C-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C-CH-CH-C-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C-CH-CH-C-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C-CH-CH-C-CH}_2\text{-N}$ ), 7.05 (*s*, 1H,  $\text{C-CH-NH}$ ), 4.46-4.32 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ), 4.00-3.82 (*m*, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CHH-N-C-S}$ ), 3.66 (*t*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 3.50 (*s*, 2H,  $\text{C-CH}_2\text{-N}$ ), 3.19 (*t*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 2.58-2.44 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C-S}$ ), 2.36 (*s*, 3H,  $\text{C-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.0 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 137.2 ( $\text{N-CH}_2\text{-C}$ ), 136.4 ( $\text{NH-C-CH}$ ), 134.3 ( $\text{N-CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ), 129.4 ( $\text{N-CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ),

N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 129.2 (N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C, N-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C), 127.4 (NH-C-C), 122.2 (C-CH-NH), 122.1 (NH-C-CH-CH), 119.5 (NH-C-CH-CH-CH), 119.2 (NH-C-C-CH), 114.7 (NH-CH-C), 111.3 (NH-C-CH), 62.3 (C-CH<sub>2</sub>-N), 52.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 49.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 37.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.1 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 21.3 (C-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3052 (w), 2918 (w), 2812 (w), 2768 (w), 2115 (w), 1905 (w), 1619 (w), 1553 (w), 1514 (w), 1457 (m), 1419 (vs), 1342 (w), 1298 (w), 1274 (m), 1223 (vs), 1188 (m), 1138 (m), 1094 (w), 1064 (w), 1024 (m), 1010 (m), 991 (vs), 923 (m), 847 (w), 811 (m), 783 (m), 739 (vs), 635 (w), 578 (m), 552 (w), 530 (w), 489 (s), 475 (s), 422 (vs).

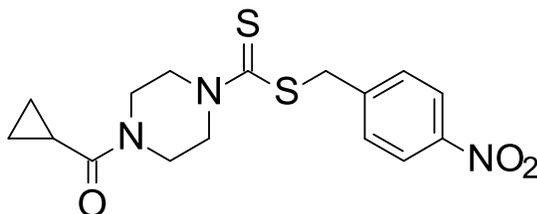
**MS (ESI+):** m/z (%) = 410 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 409.1646                      gef.: 409.1669

**EA:** ber.: C: 67.44      H: 6.64      N: 10.26  
gef.: C: 67.40      H: 6.62      N: 10.05

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (373)**

Schl32298

 $M_r = 365.47 \text{ g/mol}$  $C_{16}H_{19}N_3O_3S_2$ 

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 657 mg von **373** (89.9%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 137 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.12 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-( $\text{NO}_2$ ), C-CH-CH-C-( $\text{NO}_2$ )), 7.54 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-( $\text{NO}_2$ ), C-CH-CH-C-( $\text{NO}_2$ )), 4.67 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.49-4.25 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH- $\text{CH}_2$ -N, C(=O)-N-CHH- $\text{CH}_2$ -N), 4.07-3.87 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH- $\text{CH}_2$ -N, C(=O)-N-CHH- $\text{CH}_2$ -N), 3.81-3.68 (*m*, 4H, C(=O)-N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N, C(=O)-N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N), 1.73-1.65 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 1.02-0.94 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ - $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 0.82-0.73 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ - $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 140.6 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH,  $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ H-CH), 123.8

(C-CH-CH, C-CH-CH), 60.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 11.1 (CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)-CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)), 8.0 (CH(Cyclopropyl)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3110 (w), 3079 (w), 3002 (w), 2981 (w), 1616 (m), 1601 (w), 1509 (s), 1461 (w), 1435 (w), 1421 (m), 1407 (m), 1340 (vs), 1316 (w), 1280 (w), 1237 (w), 1218 (s), 1164 (m), 1108 (w), 1068 (w), 1035 (m), 1016 (m), 998 (w), 967 (w), 927 (m), 886 (w), 862 (m), 851 (m), 819 (w), 736 (w), 705 (s), 625 (w), 565 (w), 514 (w), 495 (s), 455 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 366 (10, [M+H]<sup>+</sup>), 383 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

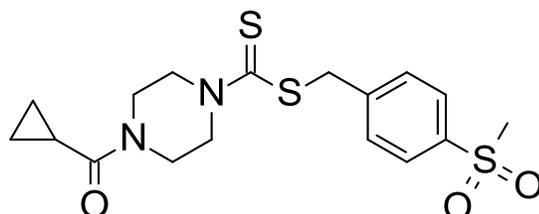
ber.: 365.0868                      gef.: 365.0862

**EA:**

ber.:	C: 52.58	H: 5.24	N: 11.50
gef.:	C: 52.88	H: 5.30	N: 11.65

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (374)**

**Schl32299**



$M_r = 398.56 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{22}N_2O_3S_3$

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 498 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:4) ergab 346 mg von **374** (43.4%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.17$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:4).

**Fp.:** 192 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.84 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 4.68 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.36-4.15 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 4.04-3.89 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 3.83-3.72 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 3.64-3.39 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CHH-N}$ ), 3.16 (*s*, 3H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_3$ ), 1.96-1.87 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 0.75-0.67 (*m*, 4H,  $\text{CH}_{2(\text{Cyclopropyl})}\text{-CH}_{2(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 143.6 ( $\underline{\text{C}}-\text{SO}_2\text{Me}$ ), 140.2 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.5 ( $\text{C}-\text{SO}_2\text{Me}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\text{SO}_2\text{Me}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 127.6 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 51.4 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 44.1 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 11.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})-\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 7.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Cyclopropyl})$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3029 (w), 2996 (w), 2917 (w), 1622 (s), 1596 (w), 1516 (w), 1464 (s), 1434 (m), 1408 (w), 1319 (s), 1292 (s), 1278 (w), 1255 (s), 1238 (m), 1217 (w), 1161 (w), 1141 (vs), 1114 (w), 1087 (m), 1026 (s), 1001 (s), 921 (m), 874 (s), 763 (vs), 734 (m), 625 (w), 545 (s), 518 (vs), 510 (vs), 457 (m), 409 (w).

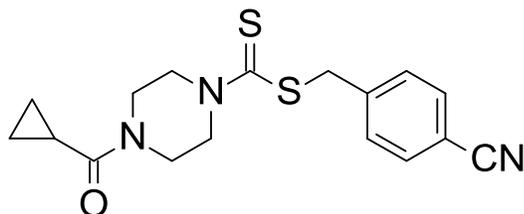
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 416 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$   
ber.: 398.0792                      gef.: 398.0785

**EA:** ber.: C: 51.23      H: 5.56      N: 7.03  
gef.: C: 51.25      H: 5.61      N: 7.14

Darstellung von ((4-Cyanophenyl)methyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**375**)

Schl32300

M<sub>r</sub> = 345.48 g/molC<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 392 mg 4-(Brommethyl)benzonitril (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 641 mg von **375** (92.8%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.22 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 128 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.58 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.49 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 4.64 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.29 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 4.10-3.89 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.86-3.70 (*m*, 4H, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 1.74-1.65 (*m*, 1H, CH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 1.04-0.96 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 0.84-0.77 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.2 (C=S), 172.6 (C=O), 142.3 (C-CH-CH-C-CN), 132.4 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.1

(C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 118.8 (C-CN), 111.4 (C-CN), 54.4  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 40.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 11.2  
(CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)-CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)), 8.0 (CH(Cyclopropyl)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3051 (w), 3008 (w), 2856 (w), 1628 (s), 1606 (m), 1505 (w),  
1472 (s), 1433 (s), 1416 (vs), 1367 (w), 1282 (m), 1248 (w), 1219 (vs),  
1159 (s), 1055 (w), 1027 (m), 1013 (m), 995 (vs), 927 (s), 892 (w),  
873 (m), 860 (m), 841 (m), 824 (m), 756 (w), 736 (w), 724 (w), 694 (w),  
635 (w), 601 (w), 556 (s), 534 (w), 521 (m), 447 (w), 419 (w).

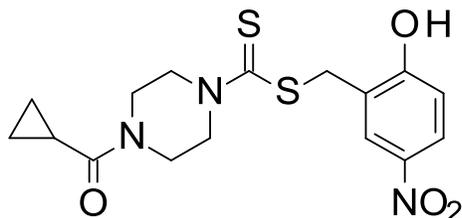
**MS (ESI+):** m/z (%) = 363 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 345.0970                      gef.: 345.0961

**EA:** ber.: C: 59.10      H: 5.54      N: 12.16  
gef.: C: 59.26      H: 5.66      N: 12.05

**Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (376)**

Schl32301



Mr = 381.47 g/mol

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 464 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:4) ergab 631 mg von **376** (82.9%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.29 (Cyclohexan/ EtOAc 1:4).

**Fp.:** 168 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.25 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.02 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 6.95 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.1 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 4.52 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.33-4.14 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 4.02-3.81 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.75-3.50 (*m*, 4H, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 1.95-1.84 (*m*, 1H, CH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 0.75-0.63 (*m*, 4H, CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)-CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.6 (C=S), 171.9 (C=O), 163.5 (C-OH), 139.9 (C-NO<sub>2</sub>), 126.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 125.8 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 115.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 56.6

## Experimenteller Teil

### Dithiocarbamat-Derivate

(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 44.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 10.9  
(CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)-CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)), 7.8 (CH(Cyclopropyl)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3013 (w), 2866 (w), 2731 (w), 1617 (m), 1576 (w), 1521 (m), 1470 (w), 1422 (w), 1390 (w), 1331 (vs), 1289 (vs), 1240 (s), 1216 (vs), 1159 (w), 1139 (w), 1121 (w), 1081 (m), 1032 (w), 1012 (m), 994 (s), 907 (w), 863 (w), 830 (s), 799 (w), 752 (m), 742 (w), 690 (w), 659 (w), 637 (w), 601 (w), 563 (w), 526 (m), 474 (w), 451 (w), 433 (w), 409 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 382 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 381.0817                      gef.: 381.0830

**EA:** ber.: C: 50.38      H: 5.02      N: 11.02  
gef.: C: 50.31      H: 5.01      N: 11.38

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (251)**

Schl32302



$M_r = 326.52 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{26}N_2OS_2$

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 0.28 mL Brommethylcyclohexan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 561 mg von **251** (85.9%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.41$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 102 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.46-4.25 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 4.20-3.91 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.80-3.69 (*m*, 4H, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 3.20 (*d*,  $^3J = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 2.02-1.94 (*m*, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.87-1.77 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.72-1.56 (*m*, 4H, CHH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.26-1.11 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.01-0.92 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 0.81-0.73 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 60.5 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N), 44.5 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH), 37.2 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 32.9

(2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.3 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 11.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 8.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3083 (w), 3014 (w), 2921 (m), 1628 (s), 1457 (s), 1438 (m), 1410 (vs), 1362 (w), 1345 (w), 1280 (m), 1239 (m), 1218 (vs), 1206 (s), 1163 (s), 1091 (m), 1060 (s), 1048 (s), 1027 (w), 1014 (w), 1001 (w), 963 (w), 925 (s), 893 (w), 869 (w), 822 (w), 791 (w), 735 (w), 639 (w), 559 (w), 551 (w), 511 (m), 474 (w), 447 (w), 401 (w).

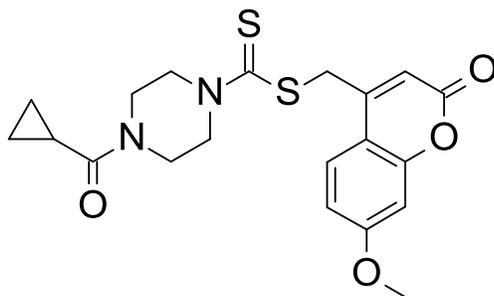
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 327 (10,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 344 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+):**  $m/z$  für  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{OS}_2$   
ber.: 326.1487                      gef.: 326.1483

**EA:**  
ber.: C: 58.85      H: 8.03      N: 8.58  
gef.: C: 59.10      H: 8.05      N: 8.52

**Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (377)**

**Schl32303**



$M_r = 418.53 \text{ g/mol}$

$C_{20}H_{22}N_2O_4S_2$

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 538 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:4) ergab 588 mg von **377** (70.3%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.12$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:4).

**Fp.:** 202 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.60 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.87 (*dd*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ ,  $^2J = 2.5 \text{ Hz}$ , 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.84-6.80 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.40 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.50-4.34 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 4.10-3.93 (*m*, 2H, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.81-3.71 (*m*, 4H, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, C(=O)-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 1.73-1.63 (*m*, 1H, CH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 1.05-0.94 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>), 0.86-0.76 (*m*, 2H, CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>-CHH<sub>(Cyclopropyl)</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 163.0 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.0 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 155.7 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}$ ), 150.1 ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}$ ), 125.6 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 112.9 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 112.7 ( $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 101.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 55.9 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 44.5 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 37.5 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 11.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})-\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 8.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Cyclopropyl})$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3104 (w), 3002 (w), 1704 (s), 1638 (m), 1611 (vs), 1557 (w), 1511 (w), 1467 (s), 1422 (w), 1393 (m), 1378 (w), 1332 (w), 1294 (w), 1278 (m), 1264 (m), 1242 (s), 1213 (w), 1143 (vs), 1065 (w), 1028 (w), 1014 (m), 992 (m), 975 (w), 906 (m), 889 (vs), 869 (m), 836 (w), 801 (w), 741 (w), 696 (w), 573 (m), 566 (m), 541 (m), 454 (w), 421 (w).

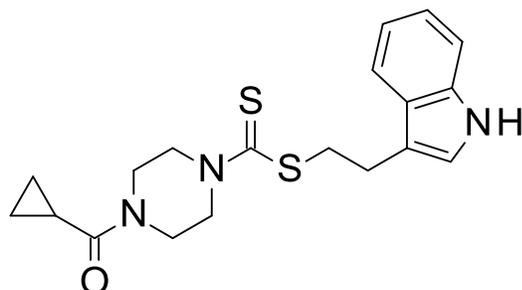
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 419 (25,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 436 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$   
ber.: 418.1021                      gef.: 418.1016

**EA:**  
ber.: C: 57.39      H: 5.30      N: 6.69  
gef.: C: 57.28      H: 5.36      N: 6.61

**Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-4-(cyclopropylcarbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (253)**

**Schl32304**



$M_r = 373.54 \text{ g/mol}$

$C_{19}H_{23}N_3OS_2$

Gemäß **AAV10** wurden 381 mg Cyclopropyl(piperazin-1-yl)methanon (2.0 mmol, 1.0 eq), 424 mg Natriumcarbonat (4.0 mmol, 2.0 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 448 mg 3-(2-Bromethyl)indol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 712 mg von **253** (95.3%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.20$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 150 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.16 (*sbr*, 1H, *NH*), 7.73 (*d*,  $^3J = 7.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{-C-C-CH}$ ), 7.35 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H, *N-C-CH*), 7.22-7.10 (*m*, 2H,  $\text{C-CH-CH-CH-CH}$ ), 7.07 (*s*, 1H,  $\text{C-CH-NH}$ ), 4.51-4.29 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 4.16-3.90 (*m*, 2H,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CHH-CH}_2\text{-N}$ ), 3.82-3.70 (*m*, 4H,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{C(=O)-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 3.67 (*t*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 3.19 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}$ ), 1.75-1.66 (*m*, 1H,  $\text{CH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 1.07-0.99 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}\text{-CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ), 0.86-0.77 (*m*, 2H,  $\text{CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}\text{-CHH}_{(\text{Cyclopropyl})}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 172.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.3 ( $\text{NH}-\underline{\text{C}}-\text{CH}$ ), 127.4 ( $\text{NH}-\text{C}-\underline{\text{C}}$ ), 122.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{NH}$ ), 122.1 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 119.5 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 119.1 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 114.6 ( $\text{NH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}$ ), 111.3 ( $\text{NH}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 63.3 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}$ ), 37.7 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 25.0 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 11.2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})-\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 8.0 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{Cyclopropyl})$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3063 (w), 3002 (w), 2915 (w), 1628 (m), 1459 (w), 1423 (s), 1387 (w), 1353 (w), 1280 (w), 1238 (w), 1220 (vs), 1205 (m), 1163 (w), 1137 (w), 1118 (w), 1100 (w), 1065 (s), 1032 (w), 1005 (w), 956 (m), 919 (w), 867 (w), 814 (w), 797 (w), 777 (w), 760 (vs), 742 (m), 729 (m), 674 (w), 639 (w), 579 (w), 563 (w), 511 (m), 464 (w), 425 (m), 405 (w).

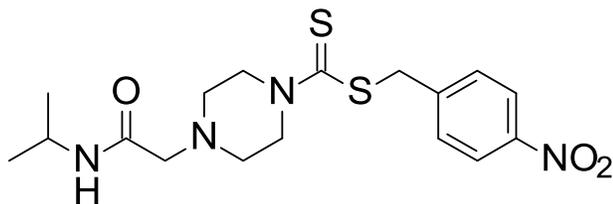
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 374 (50,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 391 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}_2$   
ber.: 373.1283                      gef.: 373.1269

**EA:**  
ber.: C: 61.09      H: 6.21      N: 11.25  
gef.: C: 61.28      H: 6.25      N: 11.25

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)l-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (243)**

Schl32305

M<sub>r</sub> = 396.53 g/molC<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 708 mg von **243** (89.3%) in Form eines braungelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.60 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 124 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-(NO<sub>2</sub>), C-CH-CH-C-(NO<sub>2</sub>)), 7.54 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, C-CH-CH-C-(NO<sub>2</sub>), C-CH-CH-C-(NO<sub>2</sub>)), 6.75 (*sbr*, 1H, NH), 4.67 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.44-4.22 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.16-4.08 (*m*, 1H, NH-CH), 4.06-3.84 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.03 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.70-2.54 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.8 (C=S), 168.1 (C=O), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 61.2 (N-CH<sub>2</sub>-C), 52.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>,

N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 41.0 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 22.9 (CH-CH<sub>3</sub>, CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3304 (w), 3071 (w), 2975 (w), 2955 (w), 1648 (s), 1603 (w), 1544 (m), 1517 (vs), 1474 (s), 1463 (s), 1427 (s), 1382 (w), 1365 (w), 1346 (m), 1289 (w), 1265 (vs), 1208 (m), 1149 (w), 1105 (m), 1085 (m), 1054 (m), 1033 (m), 983 (w), 964 (w), 868 (m), 860 (m), 770 (w), 723 (w), 648 (w), 602 (m), 565 (w), 531 (w), 497 (w), 422 (w).

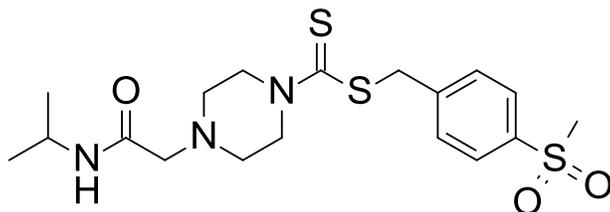
**MS (ESI+):** m/z (%) = 397 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 396.1290                      gef.: 396.1309

**EA:** ber.: C: 51.49      H: 6.10      N: 14.13  
gef.: C: 51.58      H: 6.09      N: 14.02

**Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (378)**

Schl32306



Mr = 429.62 g/mol

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 498 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 761 mg von **378** (88.6%) in Form eines braunen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.51 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 64 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.85 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.57 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 6.73 (*sbr*, 1H, NH), 4.65 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.47-4.21 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.14-4.01 (*m*, 1H, NH-CH), 3.99-3.82 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.02 (*s*, 3H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.01 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.67-2.55 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.15 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.9 (C=S), 168.1 (C=O), 142.2 (C-SO<sub>2</sub>Me), 139.5 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.3 (C-SO<sub>2</sub>Me-CH-CH,

C-SO<sub>2</sub>Me-CH-CH), 127.7 (C-CH-CH, C-CH-CH), 61.3 (N-CH<sub>2</sub>-C), 52.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 45.9 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 44.6 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 41.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 22.9 (CH-CH<sub>3</sub>, CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3342 (w), 2972 (w), 2924 (w), 2823 (w), 1656 (s), 1597 (w), 1520 (m), 1467 (w), 1424 (s), 1366 (w), 1300 (vs), 1261 (w), 1225 (s), 1184 (w), 1144 (vs), 1089 (m), 996 (m), 958 (s), 923 (w), 857 (w), 802 (w), 765 (s), 698 (w), 640 (m), 595 (w), 521 (vs), 475 (w), 419 (w).

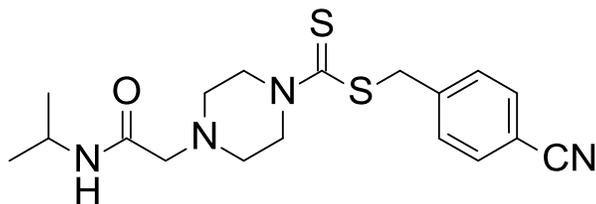
**MS (ESI+):** m/z (%) = 430 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 429.1215                      gef.: 429.1242

**EA:** ber.: C: 50.32      H: 6.33      N: 9.78  
gef.: C: 50.08      H: 6.51      N: 9.95

**Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (379)**

**Schl32307**



$M_r = 376.54 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{OS}_2$

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 392 mg 4-(Brommethyl)benzonnitril (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/MeOH 95:5) ergab 705 mg von **379** (93.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.63$  (DCM/MeOH 95:5).

**Fp.:** 102 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.58 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.48 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 6.74 (*sbr*, 1H, NH), 4.62 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.43-4.21 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.14-4.05 (*m*, 1H, NH-CH), 4.02-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.02 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.65-2.51 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.16 (*d*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 168.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 142.3 ( $\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 132.4 ( $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ ,  $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{CN}$ ), 130.1 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$ ), 118.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 111.3 ( $\underline{\text{C}}-\text{CN}$ ), 61.2

(N-CH<sub>2</sub>-C), 52.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 45.9  
(N-CH-CH<sub>3</sub>), 41.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 22.9 (CH-CH<sub>3</sub>, CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3269 (m), 3082 (w), 2974 (w), 1645 (vs), 1606 (w), 1553 (m),  
1501 (w), 1465 (s), 1434 (s), 1423 (s), 1386 (w), 1365 (w), 1299 (m),  
1250 (m), 1219 (vs), 1171 (m), 1140 (s), 1131 (s), 1056 (w), 1043 (w),  
1012 (s), 993 (s), 917 (m), 854 (m), 826 (w), 756 (w), 733 (m), 659 (w),  
621 (w), 556 (m), 549 (m), 535 (w), 487 (w), 433 (w).

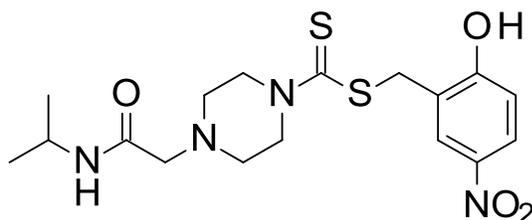
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 377 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 376.1392                      gef.: 376.1406

**EA:**                      ber.:    C: 57.42        H: 6.42        N: 14.88  
                            gef.:    C: 57.60        H: 6.46        N: 14.73

**Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)-piperazin-1-dithiocarboxylat (380)**

Schl32308



$M_r = 412.53 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{24}N_4O_4S_2$

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 464 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 709 mg von **380** (85.9%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.34$  (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 192 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.23 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.01 (*d*,  $^3J = 7.6$  Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 7.53 (*sbr*, 1H, NH), 7.00 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 4.50 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.30-4.16 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.02-3.78 (*m*, 3H, NH-CH, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 2.92 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.54-2.44 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.03 (*d*,  $^3J = 6.6$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 168.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 162.8 ( $\underline{\text{C}}-\text{OH}$ ), 139.6 ( $\underline{\text{C}}-\text{NO}_2$ ), 126.8 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}$ ), 125.7 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{NO}_2)$ ), 124.4 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ ), 115.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH- $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}$ ),

60.7 (N-CH<sub>2</sub>-C), 52.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 46.1 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 35.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 22.9 (CH-CH<sub>3</sub>, CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3395 (w), 2982 (w), 2921 (w), 1637 (m), 1612 (w), 1587 (w), 1548 (m), 1515 (w), 1489 (m), 1473 (s), 1384 (w), 1366 (m), 1331 (w), 1286 (vs), 1221 (vs), 1192 (s), 1161 (s), 1150 (w), 1102 (s), 1080 (w), 1051 (s), 1035 (m), 1013 (m), 970 (s), 909 (w), 859 (m), 830 (s), 813 (m), 797 (m), 753 (m), 638 (m), 573 (w), 545 (s), 450 (w), 436 (m), 412 (w).

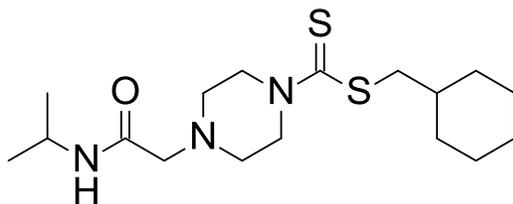
**MS (ESI+):** m/z (%) = 413 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 412.1239                      gef.: 412.1250

**EA:** ber.: C: 49.50      H: 5.86      N: 13.58  
gef.: C: 49.44      H: 6.06      N: 13.56

**Darstellung von (Cyclohexylmethyl)-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (252)**

Schl32309



Mr = 353.58 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 0.28 mL Brommethylcyclohexan (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 616 mg von **252** (86.2%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.62 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 63 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 6.81 (*sbr*, 1H, NH), 4.44-4.22 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.12-4.03 (*m*, 1H, NH-CH), 4.00-3.87 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.43-3.38 (*m*, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 3.17 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 2.98 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.60-2.52 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.84-1.76 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.70-1.54 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.22-1.14 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.13 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>), 1.05-0.92 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 198.5 (C=S), 168.6 (C=O), 61.2 (N-CH<sub>2</sub>-C), 52.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 50.6 (N-CH-CH<sub>3</sub>), 44.5

(S-CH<sub>2</sub>-CH), 37.2 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 32.9 (2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 26.3  
(2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 25.9 (CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 22.8 (CH-CH<sub>3</sub>, CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3310 (w), 3272 (w), 3078 (w), 1669 (m), 1648 (s), 1531 (m),  
1478 (m), 1460 (m), 1448 (vs), 1424 (w), 1386 (w), 1337 (w), 1307 (w),  
1287 (w), 1264 (w), 1217 (s), 1185 (w), 1172 (w), 1147 (s), 1134 (s),  
1102 (w), 1056 (w), 1027 (m), 1013 (m), 996 (s), 975 (s), 940 (w), 917 (w),  
894 (w), 804 (w), 726 (m), 656 (w), 613 (w), 549 (w), 477 (w), 419 (w).

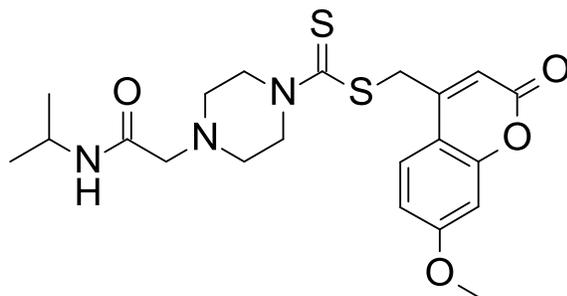
**MS (ESI+):** m/z (%) = 358 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 357.1909                      gef.: 357.1951

**EA:** ber.: C: 57.10      H: 8.74      N: 11.75  
gef.: C: 56.97      H: 8.70      N: 11.58

**Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl-4-(isopropylaminocarbonylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (381)**

Schl32310



Mr = 449.59 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 538 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 739 mg von **381** (82.2%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.45 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 70 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.60 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.86 (*dd*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.83-6.78 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.74 (*sbr*, 1H, NH), 6.39 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.46-4.22 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.16-4.08 (*m*, 1H, NH-CH), 4.05-3.89 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.04 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.70-2.56 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 1.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 192.0 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 168.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 163.0 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.0 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 159.2 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}$ ), 155.7 ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}$ ), 125.6 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 112.9 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 112.6 ( $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 101.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 61.2 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 55.9 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 52.8 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{CH}_2$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{CH}_2$ ), 41.0 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 37.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 22.9 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ,  $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3331 (w), 3070 (w), 2969 (w), 1714 (s), 1660 (m), 1609 (vs), 1555 (w), 1512 (m), 1463 (w), 1423 (s), 1384 (m), 1363 (w), 1285 (m), 1263 (m), 1227 (s), 1207 (s), 1186 (w), 1132 (vs), 1054 (m), 1022 (s), 986 (s), 972 (w), 923 (w), 887 (w), 835 (m), 800 (w), 766 (w), 741 (w), 696 (w), 639 (w), 611 (w), 592 (w), 566 (w), 485 (w), 450 (m), 419 (w).

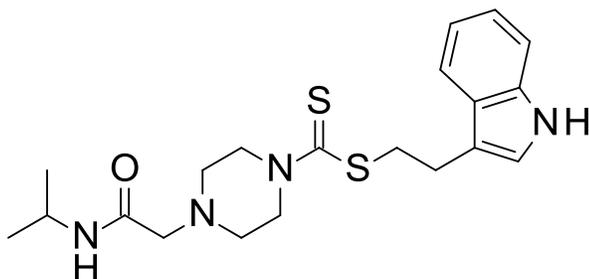
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 450 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$   
ber.: 449.1443                      gef.: 449.1399

**EA:**                      ber.:    C: 56.10        H: 6.05        N: 9.35  
                            gef.:    C: 55.74        H: 6.24        N: 9.01

Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)-4-[2-(isopropylamino)-2-oxoethyl]-piperazin-1-dithiocarboxylat (**254**)

Schl32311

M<sub>r</sub> = 404.59 g/molC<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 373 mg *N*-Isopropyl-2-(piperazin-1-yl)acetamid (2.0 mmol, 1.0 eq), 637 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.5 eq), 0.22 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 448 mg 3-(2-Bromethyl)indol (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 95:5) ergab 757 mg von **254** (93.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.73 (DCM/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 156 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.22 (*sbr*, 1H, *NH*), 7.71 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-C-C-*CH*), 7.35 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, N-C-*CH*), 7.22-7.10 (*m*, 2H, C-*CH-CH-CH-CH*), 7.06 (*s*, 1H, C-*CH-NH*), 6.81 (*sbr*, 1H, C(=O)-*NH*), 4.50-4.25 (*m*, 2H, N-*CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*, N-*CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*), 4.17-4.07 (*m*, 1H, *NH-CH*), 4.05-3.81 (*m*, 2H, N-*CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*, N-*CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*), 3.65 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, S-*CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C*), 3.17 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 2H, S-*CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C*), 3.02 (*s*, 2H, N-*CH<sub>2</sub>-C(=O)*), 2.68-2.50 (*m*, 4H, N-*CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*, N-*CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>*), 1.18 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 6H, *CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>*).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 168.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.3 ( $\text{NH}-\underline{\text{C}}-\text{CH}$ ), 127.4 ( $\text{NH}-\text{C}-\underline{\text{C}}$ ), 122.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{NH}$ ), 122.1 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 119.5 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 119.1 ( $\text{NH}-\text{C}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 114.5 ( $\text{NH}-\text{CH}-\underline{\text{C}}$ ), 111.3 ( $\text{NH}-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 61.2 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 52.9 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{CH}_2$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{CH}_2$ ), 41.1 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ ), 41.0 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 37.7 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2$ ), 25.0 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 22.9 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3351 (w), 3252 (w), 3056 (w), 1661 (s), 1576 (m), 1518 (m), 1461 (s), 1389 (w), 1361 (w), 1339 (w), 1330 (w), 1303 (w), 1286 (s), 1232 (s), 1187 (w), 1133 (s), 1099 (w), 1035 (w), 1020 (m), 1008 (m), 994 (m), 971 (m), 952 (w), 920 (w), 862 (w), 844 (w), 774 (vs), 744 (s), 710 (m), 680 (m), 616 (w), 588 (w), 550 (w), 475 (w), 456 (m), 426 (vs).

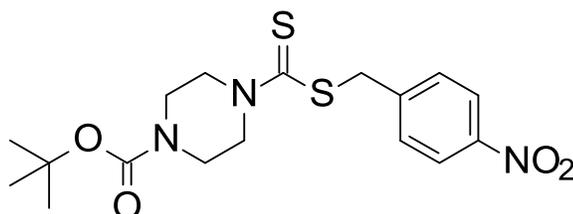
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 405 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}_2$   
ber.: 404.1705                      gef.: 404.1705

**EA:**  
ber.: C: 59.37      H: 6.98      N: 13.85  
gef.: C: 59.67      H: 7.16      N: 13.57

Darstellung von *tert*-Butyl-4-[(4-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (**244**)

Schl32312



$M_r = 397.51 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{23}N_3O_4S_2$

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 864 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 1392 mg von **244** (87.5%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 78 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.38-4.20 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 4.01-3.79 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.59-3.49 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 1.46 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 154.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.5 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 80.8 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$ ), 50.9 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Boc}$ ,

N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 50.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.4 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2981 (w), 2938 (w), 1695 (s), 1600 (w), 1492 (s), 1452 (w), 1426 (w), 1409 (m), 1365 (vs), 1282 (vs), 1268 (m), 1158 (vs), 1120 (vs), 1080 (vs), 1057 (m), 1035 (m), 1010 (m), 993 (m), 935 (s), 892 (w), 859 (s), 815 (w), 804 (m), 758 (m), 723 (w), 686 (w), 669 (w), 632 (w), 550 (w), 500 (w), 484 (w), 460 (w), 434 (w), 419 (w).

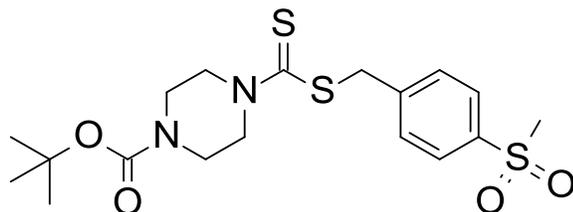
**MS (ESI+):** m/z (%) = 398 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 397.1130                      gef.: 397.1113

**EA:** ber.: C: 51.36      H: 5.83      N: 10.57  
gef.: C: 51.36      H: 5.92      N: 10.74

**Darstellung von *tert*-Butyl-4-[(4-methylsulfonylphenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (382)**

Schl32313

 $M_r = 430.60 \text{ g/mol}$  $C_{18}H_{26}N_2O_4S_3$ 

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 810 mg (4-(Brommethyl)phenyl)methylsulfon (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 1592 mg von **382** (92.5%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.15$  (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 124 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.85 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 7.57 (*d*,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C-SO}_2\text{Me}$ ), 4.66 (*s*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-C}$ ), 4.42-4.19 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-CH}_3$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-CH}_3$ ), 4.02-3.81 (*m*, 2H,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Boc}$ ,  $\text{N-CHH-CH}_2\text{-N-Boc}$ ), 3.58-3.49 (*m*, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-Boc}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-Boc}$ ), 3.02 (*s*, 3H,  $\text{SO}_2\text{-CH}_3$ ), 1.45 (*s*, 9H,  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{C-CH}_3$ ,  $\text{C-CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 154.5 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 143.3 ( $\text{C-SO}_2\text{Me}$ ), 139.5 ( $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH}$ ), 130.3 ( $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ,  $\text{C-SO}_2\text{Me-CH-CH}$ ), 127.6 ( $\text{C-CH-CH}$ ,  $\text{C-CH-CH}$ ),

80.8 (O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 60.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 60.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 44.6 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 40.7 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.4 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980 (w), 2932 (w), 2090 (w), 1691 (s), 1597 (w), 1469 (w), 1421 (s), 1365 (w), 1318 (w), 1297 (s), 1283 (s), 1249 (m), 1219 (vs), 1160 (s), 1142 (vs), 1123 (s), 1086 (m), 1019 (m), 993 (m), 972 (w), 949 (m), 934 (m), 861 (w), 816 (w), 795 (w), 775 (s), 730 (w), 691 (w), 637 (w), 553 (m), 533 (m), 515 (s), 475 (w), 437 (w).

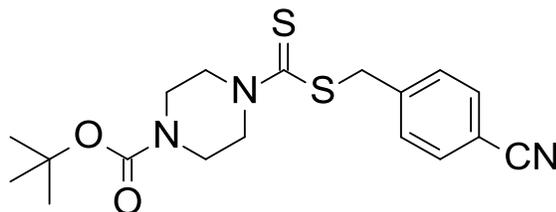
**MS (ESI+):** m/z (%) = 431 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 430.1055                      gef.: 430.0983

**EA:** ber.: C: 50.21      H: 6.09      N: 6.51  
gef.: C: 49.89      H: 6.10      N: 6.52

Darstellung von *tert*-Butyl-4-[(4-cyanphenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (**383**)

Schl32314

M<sub>r</sub> = 377.52 g/molC<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 784 mg 4-(Brommethyl)benzotrinitril (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 1367 mg von **383** (90.5%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.14 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 106 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.57 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.48 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 4.63 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.40-4.19 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.03-3.79 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.58-3.47 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 1.45 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.9 (C=S), 168.3 (C=O), 142.3 (C-CH-CH-C-CN), 132.4 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.1 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 118.8 (C-CN), 111.3 (C-CN), 80.8

(O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 53.1  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 40.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.4 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2970 (w), 2934 (w), 2229 (w), 2113 (w), 2055 (w), 1691 (vs), 1681 (vs), 1606 (w), 1503 (w), 1456 (w), 1401 (vs), 1366 (s), 1283 (m), 1230 (vs), 1161 (vs), 1124 (vs), 1083 (w), 1029 (w), 992 (m), 940 (s), 893 (w), 868 (m), 852 (s), 770 (m), 739 (w), 720 (w), 666 (w), 646 (w), 554 (s), 540 (m), 504 (w), 477 (w), 435 (w), 415 (w).

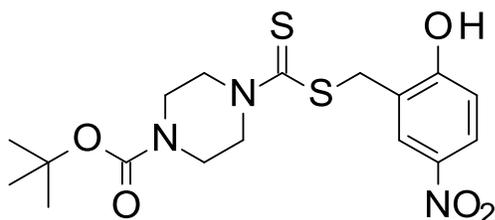
**MS (ESI+):** m/z (%) = 378 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 377.1232                      gef.: 377.1221

**EA:** ber.: C: 57.27      H: 6.14      N: 11.13  
gef.: C: 57.31      H: 6.21      N: 11.12

Darstellung von *tert*-Butyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (**248**)

Schl32315



Mr = 413.51 g/mol

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 928 mg 2-(Brommethyl)-4-nitrophenol (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 1211 mg von **248** (73.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.48 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 121 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 11.43 (*s*, 1H, OH), 8.24 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.02 (*dd*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, <sup>4</sup>J = 3.0 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 6.96 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 4.51 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.29-4.09 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.00-3.78 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.47-3.36 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 1.37 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.6 (C=S), 162.6 (C-OH), 154.2 (C=O), 139.7 (C-NO<sub>2</sub>), 126.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 125.7 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 115.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 79.9 (O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.6

(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 53.1 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 35.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.6 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3140 (w), 2979 (w), 2920 (w), 1652 (s), 1619 (w), 1595 (w), 1525 (w), 1499 (m), 1459 (m), 1435 (s), 1421 (w), 1392 (w), 1370 (w), 1337 (vs), 1279 (vs), 1225 (vs), 1157 (vs), 1136 (s), 1078 (m), 1045 (m), 1020 (s), 992 (s), 931 (m), 917 (m), 854 (m), 828 (s), 815 (w), 763 (m), 685 (w), 639 (m), 587 (w), 542 (m), 503 (w), 480 (w), 435 (w), 411 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 414 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 413.1079                      gef.: 413.1075

**EA:** ber.: C: 49.38      H: 5.61      N: 10.16  
gef.: C: 49.21      H: 5.48      N: 10.10

Darstellung von *tert*-Butyl-4-(cyclohexylmethylsulfanylthiocarbonyl)-piperazin-1-carboxylat (**384**)

Schl32316


 $M_r = 358.56 \text{ g/mol}$ 
 $C_{17}H_{30}N_2O_2S_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 0.56 mL Brommethylcyclohexan (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 804 mg von **384** (56.1%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.25$  (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 102 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.40-4.19 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.13-3.89 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.57-3.47 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.22 (*d*,  $^3J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.87-1.80 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.74-1.59 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.46 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 1.29-1.11 (*m*, 3H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.05-0.93 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 198.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 154.6 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 80.6 (O- $\underline{\text{C}}$ -(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 57.8 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-Boc, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-Boc), 44.5 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH), 37.3 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 32.9 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 28.5 (3x  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 26.4 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ), 26.1 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{Cyclohexyl})}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2922 (m), 2852 (w), 2175 (w), 2099 (w), 1942 (w), 1684 (vs), 1463 (m), 1421 (vs), 1366 (m), 1283 (s), 1265 (m), 1238 (w), 1223 (vs), 1163 (vs), 1126 (vs), 1076 (w), 1052 (w), 1020 (s), 1002 (vs), 962 (w), 934 (vs), 894 (w), 865 (m), 839 (w), 819 (w), 770 (w), 755 (w), 652 (w), 623 (w), 557 (w), 538 (m), 505 (w), 476 (w), 440 (w).

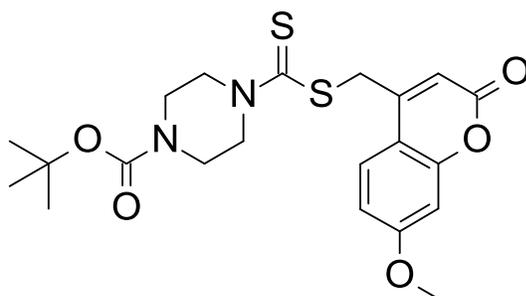
**MS (ESI+):** m/z (%) = 359 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 358.1749                      gef.: 358.1722

**EA:**                      ber.:    C: 56.94        H: 8.43        N: 7.81  
                              gef.:    C: 57.05        H: 8.45        N: 7.85

**Darstellung von *tert*-Butyl-4-[(7-methoxy-2-oxochromen-4-yl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (258)**

Schl32317



Mr = 450.57 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 1076 mg 4-(Brommethyl)-7-methoxychromen-2-on (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 1360 mg von **258** (75.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.25 (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 164 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 7.59 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.86 (*dd*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.82-6.79 (*m*, 1H, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.39 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.38-4.22 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.05-3.87 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.86 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.59-3.47 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 1.46 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 163.0 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{O}$ ), 161.0 ( $\underline{\text{C}}-\text{OMe}$ ), 160.2 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}$ ), 155.7 ( $\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\underline{\text{C}}$ ), 154.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 150.2 ( $\text{C}(=\text{O})-\underline{\text{C}}$ ), 125.6 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 112.9 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 112.6 ( $\text{C}-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 101.2 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{OMe}$ ), 80.8 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}-(\text{CH}_3)_3$ ), 55.9 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 53.9 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Boc}$ ,  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Boc}$ ), 53.5 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{Boc}$ ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{Boc}$ ), 37.5 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 28.4 (3x  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3082 (w), 2979 (w), 2931 (w), 1680 (vs), 1604 (m), 1512 (w), 1468 (w), 1456 (m), 1446 (m), 1421 (m), 1403 (m), 1382 (m), 1367 (m), 1357 (m), 1281 (w), 1265 (m), 1221 (vs), 1161 (vs), 1124 (vs), 1079 (m), 1043 (s), 1023 (vs), 987 (w), 937 (s), 894 (w), 858 (m), 838 (s), 813 (w), 768 (w), 750 (m), 671 (w), 639 (w), 611 (w), 539 (m), 480 (w), 456 (w).

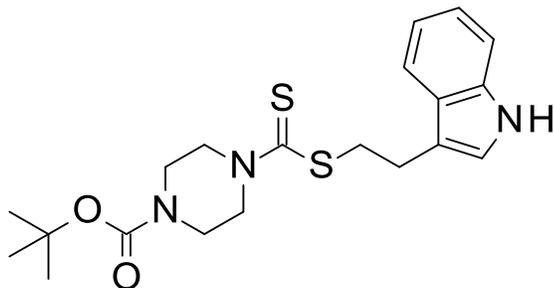
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 451 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$   
ber.: 450.1283                      gef.: 450.1252

**EA:**  
ber.: C: 55.98      H: 5.82      N: 6.22  
gef.: C: 55.78      H: 5.88      N: 6.45

**Darstellung von *tert*-Butyl-4-[2-(1*H*-indol-3-yl)ethylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (385)**

Schl32318

M<sub>r</sub> = 405.58 g/molC<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 745 mg *N*-Boc-Piperazin (4.0 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (8.0 mmol, 2.0 eq), 0.72 mL Kohlenstoffdisulfid (12.0 mmol, 3.0 eq) und 896 mg 3-(2-Bromethyl)indol (4.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 1357 mg von **385** (83.7%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.59 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 142 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.05 (*sbr*, 1H, NH), 7.72 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>-C-C-CH), 7.36 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, N-C-CH), 7.20 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-CH), 7.13 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-CH), 7.08 (*s*, 1H, C-CH-NH), 4.46-4.23 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 4.04-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.66 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 3.58-3.49 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 3.18 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 1.48 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 197.9 (C=S), 154.6 (C=O), 136.3 (NH-C-CH), 127.4 (NH-C-C), 122.2 (C-CH-NH), 122.0 (NH-C-CH-CH),

119.5 (NH-C-CH-CH-CH), 119.1 (NH-C-C-CH), 114.7 (NH-CH-C), 111.2 (NH-C-CH), 80.7 (O-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 49.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-Boc), 37.6 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.5 (3x CH<sub>3</sub>), 25.0 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3434 (w), 3057 (w), 3005 (w), 2979 (w), 2930 (w), 1942 (w), 1667 (vs), 1618 (w), 1550 (w), 1477 (w), 1450 (w), 1416 (vs), 1363 (m), 1338 (w), 1288 (w), 1248 (w), 1223 (m), 1208 (m), 1157 (s), 1119 (m), 1086 (w), 1055 (w), 1031 (m), 995 (m), 937 (s), 870 (w), 817 (w), 774 (w), 734 (vs), 707 (w), 638 (w), 618 (w), 592 (w), 535 (m), 493 (m), 462 (m).

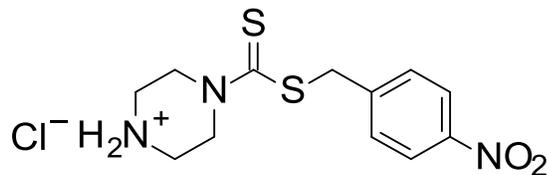
**MS (ESI+):** m/z (%) = 406 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 405.1545                      gef.: 405.1537

**EA:** ber.: C: 59.23      H: 6.71      N: 10.36  
gef.: C: 59.40      H: 6.59      N: 10.47

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (281)**

**Schl32319**



$M_r = 333.86 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{16}ClN_3O_2S_2$

Gemäß **AAV11** wurden 1327 mg *tert*-Butyl-4-[(4-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (**Schl32312**, **244**, 3.33 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 991 mg von **281** (89.1%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 227 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 9.72 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.11 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.20-3.12 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 (C=S), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.4 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 66.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 42.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3061 (w), 2927 (w), 2780 (w), 1595 (w), 1516 (s), 1477 (w), 1414 (m), 1376 (w), 1345 (vs), 1318 (w), 1273 (m), 1252 (m), 1190 (w), 1171 (w), 1143 (w), 1116 (w), 1086 (w), 1036 (w), 993 (m), 915 (m), 890 (s), 863 (m), 804 (w), 752 (w), 728 (m), 680 (w), 635 (w), 622 (w), 551 (w), 495 (w), 468 (w), 415 (s).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 298 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 297.0606

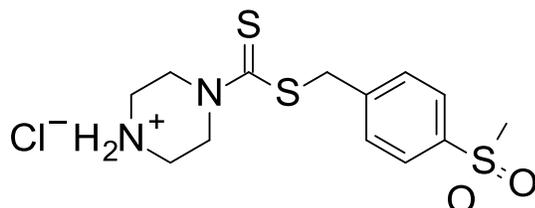
gef.: 297.0633

**EA:** ber.: C: 43.17 H: 4.83 N: 12.59

gef.: C: 43.00 H: 4.62 N: 12.55

Darstellung von ((4-Methylsulfonylphenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**387**)

Schl32320

M<sub>r</sub> = 366.95 g/molC<sub>13</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV11** wurden 1413 mg *tert*-Butyl-4-[(4-methylsulfonylphenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (**Schl32313**, **382**, 3.28 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 1084 mg von **387** (90.0%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 211 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.75 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 7.84 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 7.63 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me, CH<sub>2</sub>-C-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>Me), 4.67 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.12 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.22-3.10 (*m*, 7H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.4 (C=S), 143.3 (C-SO<sub>2</sub>Me), 140.3 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.6 (C-SO<sub>2</sub>Me-CH-CH, C-SO<sub>2</sub>Me-CH-CH), 127.6 (C-CH-CH, C-CH-CH), 66.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 44.1 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 42.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2914 (w), 2785 (w), 2703 (w), 2451 (w), 1598 (w), 1472 (w), 1419 (m), 1364 (w), 1344 (w), 1317 (w), 1293 (s), 1265 (m), 1245 (m), 1198 (w), 1162 (w), 1145 (vs), 1117 (w), 1090 (w), 1038 (w), 1011 (m),

982 (s), 906 (w), 877 (m), 828 (w), 801 (w), 758 (s), 669 (w), 625 (w),  
614 (w), 541 (s), 521 (vs), 475 (w), 459 (w), 418 (w).

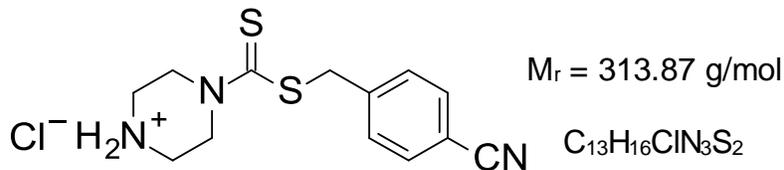
**MS (ESI+):** m/z (%) = 331 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 330.0530                      gef.: 330.0558

**EA:** ber.: C: 42.55      H: 5.22      N: 7.63  
gef.: C: 42.59      H: 5.23      N: 7.71

Darstellung von ((4-Cyanphenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**388**)

Schl32321



Gemäß **AAV11** wurden 1176 mg *tert*-Butyl-4-[(4-cyanphenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (**Schl32314**, **383**, 3.12 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 868 mg von **388** (88.7%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 215 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.68 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 7.76 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 7.57 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 4.65 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.13 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.21-3.16 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.4 (C=S), 143.2 (C-CH-CH-C-CN), 132.8 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 130.7 (C-CH-CH-C-CN, C-CH-CH-C-CN), 119.3 (C-CN), 110.6 (C-CN), 66.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 42.5 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2915 (w), 1789 (w), 1592 (w), 1506 (w), 1463 (w), 1429 (s), 1399 (w), 1385 (w), 1366 (w), 1316 (w), 1304 (w), 1262 (m), 1244 (s), 1187 (w), 1164 (m), 1145 (m), 1119 (w), 1088 (w), 1031 (m), 988 (vs), 962 (w), 937 (w), 905 (w), 874 (vs), 831 (w), 810 (w), 752 (w), 676 (w), 639 (w), 610 (w), 553 (s), 540 (w), 478 (w), 466 (w), 424 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

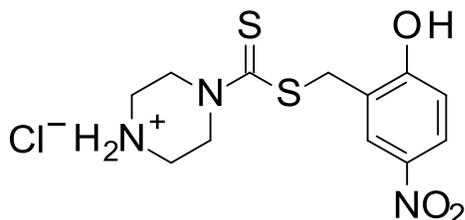
**MS (ESI+):** m/z (%) = 278 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 277.0707                      gef.: 277.0736

**EA:** ber.: C: 49.75      H: 5.14      N: 13.39  
gef.: C: 49.62      H: 5.19      N: 13.48

Darstellung von ((2-Hydroxy-5-nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**389**)

Schl32322


 $M_r = 349.86 \text{ g/mol}$ 
 $C_{12}H_{16}ClN_3O_3S_2$ 

Gemäß **AAV11** wurden 1162 mg *tert*-Butyl-4-[(2-hydroxy-5-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (**Schl32315, 248**, 2.81 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 638 mg von **389** (64.9%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 218 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 11.67 (*sbr*, 1H, OH), 9.55 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.24 (*s*, 1H, C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 8.03 (*dd*, <sup>3</sup>J = 9.0 Hz, <sup>4</sup>J = 2.9 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 7.08 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 1H, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C-OH), 4.52 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.41-4.13 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.21-3.13 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.1 (C=S), 162.8 (C-OH), 139.6 (C-NO<sub>2</sub>), 126.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 125.8 (C-CH-C(NO<sub>2</sub>)), 124.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 115.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 42.6 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 35.9 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3369 (w), 2981 (w), 1594 (w), 1524 (w), 1487 (w), 1464 (w), 1431 (m), 1362 (w), 1342 (vs), 1298 (vs), 1259 (m), 1244 (s), 1188 (w),

1161 (w), 1138 (w), 1079 (w), 1019 (m), 989 (w), 938 (w), 899 (w),  
836 (w), 747 (m), 700 (w), 607 (w), 550 (w), 527 (w), 469 (w), 435 (m).

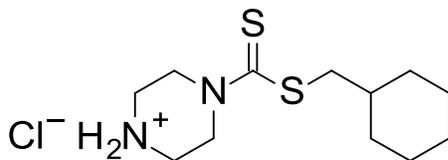
**MS (ESI+):** m/z (%) = 314 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 313.0555                      gef.: 313.0580

**EA:** ber.: C: 41.20      H: 4.61      N: 12.01  
gef.: C: 41.19      H: 4.63      N: 12.07

## Darstellung von (Cyclohexylmethyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (390)

Schl32323



Mr = 294.91 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV11** wurden 618 mg *tert*-Butyl-4-(Cyclohexylmethylsulfanylthiocarbonyl)-piperazin-1-carboxylat (**Schl32316**, **384**, 1.72 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 143 mg von **390** (28.2%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 218 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.67 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 4.40-4.14 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.28 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH), 3.20-3.09 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1.79-1.69 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.67-1.49 (*m*, 3H CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>, S-CH<sub>2</sub>-CH), 1.21-1.08 (*m*, 4H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 1.04-0.88 (*m*, 2H, CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 198.0 (C=S), 44.0 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 42.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 37.2 (S-CH<sub>2</sub>-CH), 32.7 (2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 26.3 (2x CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>), 26.0 (CH<sub>(Cyclohexyl)</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3087 (w), 3009 (m), 2921 (w), 1546 (w), 1474 (w), 1463 (w), 1448 (m), 1403 (w), 1357 (w), 1332 (w), 1308 (w), 1295 (w), 1259 (s), 1251 (w), 1231 (w), 1189 (w), 1141 (m), 1078 (w), 1030 (w), 1012 (m), 1002 (m), 981 (vs), 933 (w), 894 (w), 877 (m), 851 (w), 813 (w), 765 (w), 736 (w), 557 (w), 538 (m), 487 (w), 436 (m), 422 (m), 407 (m).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

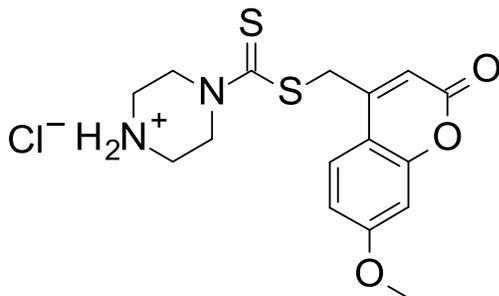
**MS (ESI+):** m/z (%) = 259 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 258.1224                      gef.: 258.1236

**EA:** ber.: C: 48.87      H: 7.86      N: 9.50  
gef.: C: 48.76      H: 7.89      N: 9.67

Darstellung von ((7-Methoxy-2-oxochromen-4-yl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**259**)

Schl32324



Mr = 386.92 g/mol

C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV11** wurden 1162 mg *tert*-Butyl-4-[(7-methoxy-2-oxochromen-4-yl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-carboxylat (**Schl32317**, **258**, 2.58 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 838 mg von **259** (84.0%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 237 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.66 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 7.76 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 7.01-6.90 (*m*, 2H, C-CH-CH-C-O-CH<sub>3</sub>, C-CH-C-O-CH<sub>3</sub>), 6.38 (*s*, 1H, C-CH-C=O), 4.78 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.13 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 3.83 (*s*, 3H, O-CH<sub>3</sub>), 3.23-3.15 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.5 (C=S), 163.1 (C(=O)-O), 160.5 (C-OMe), 159.2 (S-CH<sub>2</sub>-C), 155.6 (C(=O)-O-C), 151.5 (C(=O)-C), 126.7 (C-CH-CH-C-OMe), 112.9 (C-CH-C(=O)), 112.2 (C-CH-CH-C-OMe), 101.6 (C-CH-C-OMe), 56.6 (O-CH<sub>3</sub>), 42.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 37.1 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3064 (w), 3004 (w), 2909 (w), 1715 (vs), 1605 (s), 1567 (w), 1510 (w), 1469 (w), 1443 (w), 1414 (m), 1383 (m), 1359 (w), 1344 (m), 1315 (w), 1298 (w), 1191 (w), 1150 (s), 1133 (vs), 1080 (w), 1046 (w), 1027 (m), 1009 (vs), 988 (w), 893 (m), 857 (w), 842 (vs), 815 (w), 769 (w), 704 (w), 669 (w), 614 (w), 590 (w), 486 (w), 470 (m), 437 (w), 411 (w).

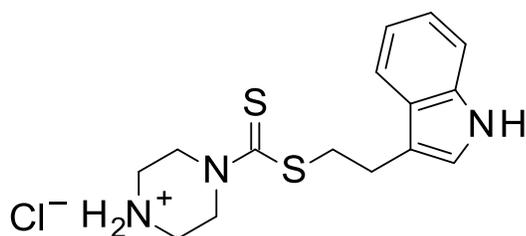
**MS (ESI+):** m/z (%) = 351 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 350.0759                      gef.: 350.0730

**EA:**                      ber.:    C: 49.67        H: 4.95        N: 7.24  
                              gef.:    C: 49.40        H: 4.99        N: 7.47

**Darstellung von (2-(1*H*-Indol-3-yl)ethyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (255)**

**Schl32325**



$M_r = 341.92 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{20}ClN_3S_2$

Gemäß **AAV11** wurden 1263 mg *tert*-Butyl-4-[2-(1*H*-indol-3-yl)ethylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carboxylat (**Schl32318, 385**, 3.11 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 1023 mg von **255** (96.1%) in Form eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 240 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.90 (*sbr*, 1H, NH), 9.72 (*sbr*, 2H,  $NH_2^+$ ), 7.59 (*d*,  $^3J = 7.7 \text{ Hz}$ , 1H,  $CH_2-C-C-CH$ ), 7.32 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 1H, N-C- $CH$ ), 7.17 (*s*, 1H, C- $CH-NH$ ), 7.04 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, C- $CH-CH-CH-CH$ ), 6.96 (*t*,  $^3J = 7.0 \text{ Hz}$ , 1H, C- $CH-CH-CH-CH$ ), 4.48-4.16 (*m*, 4H, N- $CH_2-CH_2-NH_2^+$ , N- $CH_2-CH_2-NH_2^+$ ), 3.54 (*t*,  $^3J = 7.5 \text{ Hz}$ , 2H, S- $CH_2-CH_2-C$ ), 3.21-3.11 (*m*, 4H, N- $CH_2-CH_2-NH_2^+$ , N- $CH_2-CH_2-NH_2^+$ ), 3.04 (*t*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, S- $CH_2-CH_2-C$ ).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.8 ( $\underline{C=S}$ ), 136.8 (NH- $\underline{C-CH}$ ), 127.5 (NH-C- $\underline{C}$ ), 123.5 (C- $\underline{CH-NH}$ ), 121.5 (NH-C- $\underline{CH-CH}$ ), 118.9 (NH-C- $\underline{CH-CH-CH}$ ), 118.8 (NH-C-C- $\underline{CH}$ ), 113.0 (NH- $\underline{CH-C}$ ), 112.0 (NH-C- $\underline{CH}$ ), 66.9 (N- $\underline{CH_2-CH_2-NH_2^+}$ , N- $\underline{CH_2-CH_2-NH_2^+}$ ), 37.8 (S- $\underline{CH_2-CH_2}$ ), 25.0 (S- $\underline{CH_2-CH_2}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3258 (w), 2922 (w), 2784 (w), 1597 (w), 1491 (w), 1458 (w), 1445 (s), 1407 (w), 1390 (w), 1367 (w), 1316 (w), 1301 (w), 1264 (m),

## Experimenteller Teil

---

### Dithiocarbamat-Derivate

1239 (vs), 1183 (w), 1172 (s), 1134 (w), 1095 (w), 1028 (m), 993 (vs),  
962 (w), 903 (w), 871 (w), 860 (w), 817 (w), 779 (w), 758 (vs), 704 (w),  
655 (m), 613 (w), 581 (w), 563 (w), 549 (w), 465 (w), 429 (vs).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 306 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 305.1020                      gef.: 305.1052

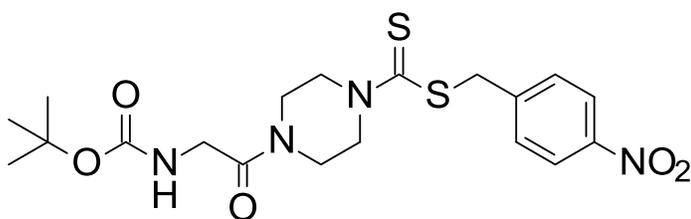
**EA:**                      ber.:    C: 52.69        H: 5.90        N: 12.29  
                            gef.:    C: 52.69        H: 5.93        N: 12.27

## 5.9 Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylats

### 5.9.1 *N*-Boc-geschützte Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylats

#### Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)acetyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**261**)

Schl32336



$M_r = 454.56 \text{ g/mol}$

$C_{19}H_{26}N_4O_5S_2$

Gemäß **AAV4** wurden 263 mg *Boc*-Gly-OH (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 606 mg von **261** (89.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.30$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 58 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.15 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.43 (*sbr*, 1H, NH), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.47-4.27 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.23-4.01 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.97 (*s*, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.75 (*t*,  $^3J = 5.2$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)),

N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.55 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)),  
N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 1.43 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.3 (C=S), 167.6 (C(=O)-N), 155.9 (O-C(=O)-NH), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.2 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 80.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 43.5 (NH-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 42.4 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.2 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 28.4 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 3327 (w), 3077 (w), 2977 (w), 2931 (w), 1707 (w), 1651 (m), 1600 (w), 1518 (m), 1460 (w), 1414 (w), 1365 (w), 1342 (s), 1282 (w), 1244 (w), 1216 (s), 1158 (vs), 1109 (w), 1049 (w), 994 (m), 961 (m), 859 (m), 801 (w), 762 (w), 687 (w), 550 (w), 490 (w).

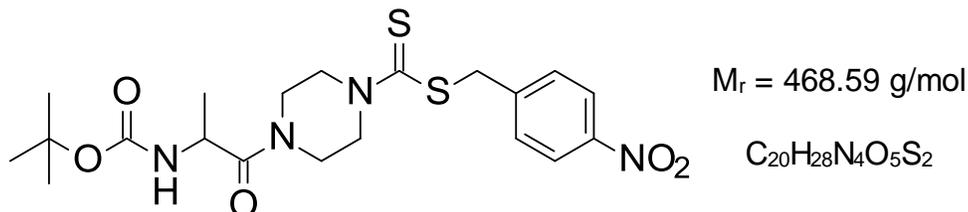
**MS (ESI+):** m/z (%) = 472 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 454.1345                      gef.: 454.1321

**EA:** ber.: C: 50.20      H: 5.77      N: 12.33  
gef.: C: 50.30      H: 5.79      N: 12.03

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)propanoyl]-piperazin-1-dithiocarboxylat (262)**

**Schl32337**



Gemäß **AAV4** wurden 284 mg *Boc*-Ala-OH (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 648 mg von **262** (92.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.28$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 143 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.15 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.37 (*sbr*, 1H, NH), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.61 (*q*,  $^3J = 7.1$  Hz, 1H, NH-CH-C(=O)), 4.39-4.21 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.18-4.01 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.95-3.85 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.63-3.51 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 1.42 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>), 1.30 (*d*,  $^3J = 6.9$  Hz, 3H, CH-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 171.9 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-N}$ ), 155.2 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-NH}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.3 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 123.8 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 80.0 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.1 ( $\text{NH-}\underline{\text{C}}\text{H-C}(=\text{O})$ ), 44.5 (2x  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C}(=\text{O})$ ), 41.4 (2x  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-C}(=\text{O})$ ), 40.6 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 28.4 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 19.2 (3x  $\text{CH-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3503 (w), 2980 (w), 1689 (m), 1653 (s), 1606 (w), 1524 (vs), 1462 (m), 1426 (s), 1383 (w), 1365 (vs), 1314 (w), 1275 (w), 1239 (s), 1219 (w), 1160 (vs), 1107 (w), 1065 (m), 1010 (s), 991 (s), 950 (w), 900 (w), 860 (s), 784 (w), 710 (m), 639 (w), 563 (w), 529 (w), 492 (m).

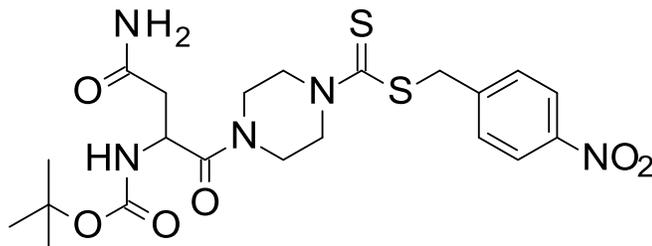
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 486 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$   
ber.: 468.1501                      gef.: 468.1498

**EA:** ber.: C: 51.26      H: 6.02      N: 11.96  
gef.: C: 50.91      H: 6.09      N: 11.75

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-carbamoyl]-piperazin-1-dithiocarboxylat (263)**

Schl32338



Mr = 511.61 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV4** wurden 406 mg *Boc*-Asn-OH (1.75 mmol, 1.0 eq), 590 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.75 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (6.13 mmol, 3.5 eq), 395 mg HOBt (2.63 mmol, 1.5 eq) und 560 mg EDC·HCl (2.63 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 371 mg von **263** (41.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.29 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 77 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.41 (*sbr*, 1H, NH), 4.92 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1H, NH-CH-C(=O)), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.51-4.33 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.27-4.01 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.83-3.64 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 2.80-2.74 (*m*, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C(=O)NH<sub>2</sub>), 1.43 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.3 (C=S), 167.9 (C(=O)-N), 154.6 (O-C(=O)-NH), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.2 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2

(C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 116.5  
(C(=O)NH<sub>2</sub>), 81.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 46.9 (NH-CH-C(=O)), 44.9  
(2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.9 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6  
(S-CH<sub>2</sub>-C), 28.3 (3x CH<sub>3</sub>), 22.0 (CH-CH<sub>2</sub>-C(=O)NH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3310 (w), 2979 (w), 2932 (w), 1706 (m), 1646 (s), 1600 (w),  
1519 (vs), 1456 (m), 1416 (vs), 1367 (m), 1344 (vs), 1282 (m), 1249 (w),  
1218 (vs), 1157 (vs), 1109 (w), 1046 (w), 1011 (m), 995 (s), 972 (m),  
943 (w), 859 (m), 803 (w), 722 (w), 686 (w), 622 (w), 526 (w), 493 (w).

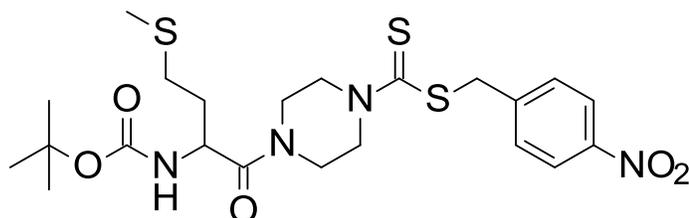
**MS (ESI+):** m/z (%) = 512 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 511.1559                      gef.: 511.1553

**EA:** ber.: C: 49.30      H: 5.71      N: 13.69  
gef.: C: 49.25      H: 5.60      N: 13.83

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-4-methylsulfanylbutanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (264)**

**Schl32339**



$M_r = 528.71 \text{ g/mol}$

$C_{22}H_{32}N_4O_5S_3$

Gemäß **AAV4** wurden 374 mg *Boc*-Met-OH (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 700 mg von **264** (88.2%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.38$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 49 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.16 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.28 (*sbr*, 1H, NH), 4.85-4.74 (*m*, 1H, NH-CH-C(=O)), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.47-4.27 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.23-4.01 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.91-3.75 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 2.56-2.50 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 2.09 (*s*, 1H, S-CH<sub>3</sub>), 1.96-1.77 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.42 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 171.1 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{N}$ ), 155.6 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{NH}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.3 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 80.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 48.9 ( $\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 44.6 (2x  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 41.5 (2x  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 40.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 32.9 ( $\text{S}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ), 30.3 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 28.4 (3x  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 15.8 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3311 (w), 2977 (w), 2919 (w), 1703 (w), 1641 (s), 1600 (w), 1519 (s), 1416 (vs), 1366 (m), 1343 (vs), 1279 (m), 1217 (vs), 1158 (vs), 1109 (w), 1046 (w), 1011 (s), 994 (s), 961 (m), 859 (s), 802 (w), 746 (w), 721 (m), 621 (w), 550 (w), 516 (m), 490 (m), 411 (w).

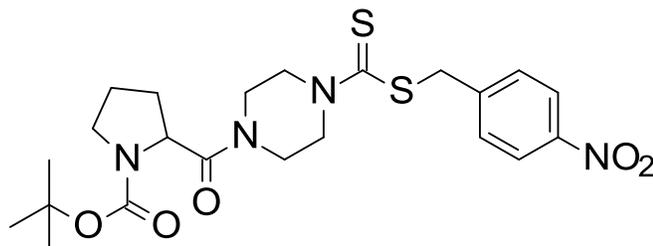
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 529 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$   
ber.: 528.1535                      gef.: 528.1514

**EA:** ber.: C: 49.98      H: 6.10      N: 10.60  
gef.: C: 49.98      H: 6.18      N: 10.76

**Darstellung von *tert*-Butyl-2-[4-[(4-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carbonyl]pyrrolidin-1-carboxylat (265)**

Schl32340



Mr = 494.63 g/mol

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV4** wurden 371 mg *Boc*-Pro-OH (1.75 mmol, 1.0 eq), 590 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.75 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (6.13 mmol, 3.5 eq), 395 mg HOBt (2.63 mmol, 1.5 eq) und 560 mg EDC·HCl (2.63 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 733 mg von **265** (84.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.11 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 139 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.15 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.67-4.62 (*m*, 1H, N-CH-C(=O)), 4.59-4.41 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.36-4.11 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.99-3.81 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.75-3.60 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.58-3.48 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 2.22-2.04 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.90-1.77 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 1.43 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 171.7 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{N}$ ), 154.6 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{NH}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.4 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 79.9 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 56.8 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 46.9 (2x  $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 44.6 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 41.4 (2x  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 40.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 29.9 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}$ ), 28.6 (3x  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 24.5 ( $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2970 (w), 2892 (w), 1689 (vs), 1651 (s), 1599 (w), 1516 (m), 1455 (w), 1423 (s), 1403 (vs), 1351 (w), 1282 (vs), 1245 (w), 1211 (vs), 1189 (w), 1162 (s), 1082 (m), 1027 (w), 996 (s), 978 (m), 920 (w), 876 (w), 855 (m), 757 (w), 725 (m), 643 (w), 592 (w), 518 (w), 467 (w).

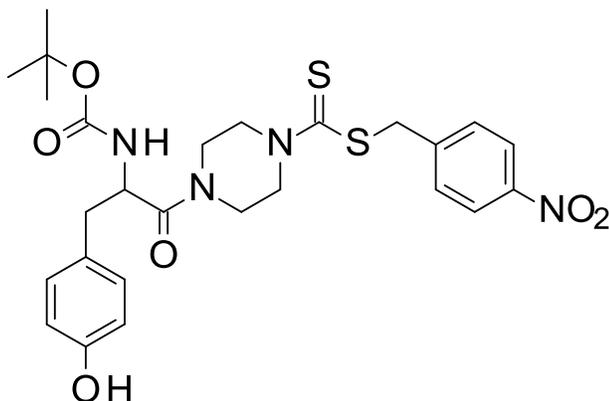
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 512 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$   
ber.: 494.1658                      gef.: 494.1632

**EA:** ber.: C: 53.42      H: 6.11      N: 11.33  
gef.: C: 53.42      H: 6.11      N: 11.24

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**266**)

Schl32341

M<sub>r</sub> = 560.68 g/molC<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV4** wurden 492 mg *Boc*-Tyr-OH (1.75 mmol, 1.0 eq), 590 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.75 mmol, 1.0 eq), 1.11 mL Triethylamin (6.13 mmol, 3.5 eq), 395 mg HOBt (2.63 mmol, 1.5 eq) und 560 mg EDC·HCl (2.63 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:3) ergab 795 mg von **266** (81.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.49 (Cyclohexan/ EtOAc 2:3).

**Fp.:** 97 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.13 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.52 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.02 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, OH-C-CH-CH-C, HO-C-CH-CH-C), 6.74 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, HO-C-CH-CH-C, HO-C-CH-CH-C), 5.42 (*sbr*, 1H, NH), 4.79-4.70 (*m*, 1H, NH-CH-C(=O)), 4.63 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.00-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.71-3.53 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.44-3.23 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)).

N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.19-3.00 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)),  
 N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 2.91-2.83 (*m*, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C), 1.41 (*s*, 9H,  
 C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.8 (C=S), 171.2 (C(=O)-N), 155.5  
 (O-C(=O)-NH), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.3 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.7  
 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 130.2 (CH-CH-C-OH,  
 CH-CH-C-OH), 127.6 (C-OH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 121.7  
 (CH-CH<sub>2</sub>-C), 115.7 (CH-C-OH, CH-C-OH), 80.5 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51.4  
 (NH-CH-C(=O)), 44.5 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.2  
 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 39.5 (CH-CH<sub>2</sub>-C), 28.4  
 (3x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):** ν (cm<sup>-1</sup>) = 2977 (*w*), 2932 (*w*), 1763 (*w*), 1703 (*w*), 1638 (*w*), 1598 (*w*),  
 1516 (*s*), 1450 (*w*), 1416 (*m*), 1366 (*w*), 1344 (*vs*), 1278 (*w*), 1217 (*s*),  
 1158 (*vs*), 1105 (*w*), 1045 (*w*), 1011 (*m*), 995 (*m*), 859 (*w*), 802 (*w*),  
 721 (*w*), 686 (*w*), 622 (*w*), 537 (*m*), 491 (*w*).

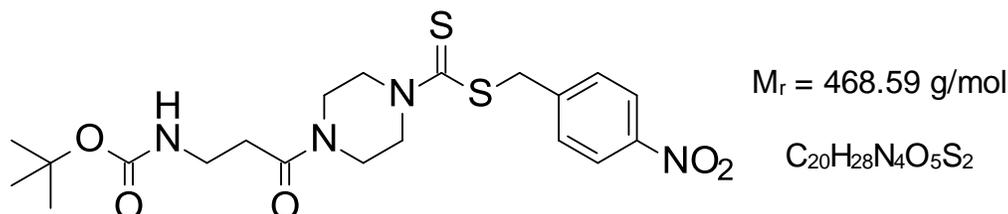
**MS (ESI-):** m/z (%) = 559 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI<sup>+</sup>):** m/z für C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>  
 ber.: 560.1763                      gef.: 560.1726

**EA:** ber.: C: 55.70      H: 5.75      N: 9.99  
 gef.: C: 56.04      H: 5.90      N: 9.69

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[3-(*tert*-butoxycarbonylamino)propanoyl]-piperazin-1-dithiocarboxylat (267)**

**Schl32342**



Gemäß **AAV4** wurden 284 mg *Boc*- $\beta$ -Ala-OH (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:3) ergab 650 mg von **267** (92.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.34$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:3).

**Fp.:** 49 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.16 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.20 (*sbr*, 1H, NH), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.47-4.29 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.13-3.95 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.74 (*t*,  $^3J = 5.2$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.58 (*t*,  $^3J = 5.0$  Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.43 (*t*,  $^3J = 5.6$  Hz, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.53 (*t*,  $^3J = 5.7$  Hz, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 1.42 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 170.6 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-N}$ ), 156.1 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-NH}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.3 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 123.8 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 79.5 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 44.3 (2x  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 40.7 (2x  $\text{N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 40.6 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 36.3 ( $\text{NH-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-C(=O)}$ ), 33.6 ( $\text{NH-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C(=O)}$ ), 28.5 (3x  $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2977 (w), 2932 (w), 1703 (m), 1639 (s), 1600 (w), 1518 (s), 1458 (w), 1415 (vs), 1365 (m), 1343 (vs), 1279 (s), 1244 (m), 1216 (vs), 1160 (vs), 1108 (w), 1070 (w), 1012 (s), 994 (vs), 859 (m), 802 (w), 758 (w), 687 (w), 622 (w), 524 (m), 491 (w), 411 (w).

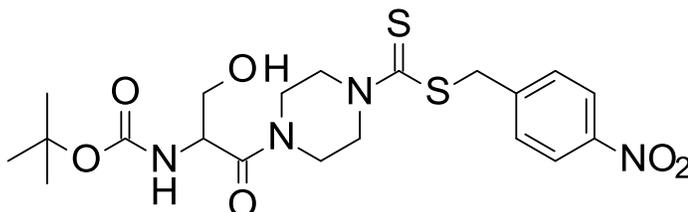
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 469 (40,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 486 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$   
ber.: 468.1501                      gef.: 468.1501

**EA:** ber.: C: 51.26      H: 6.02      N: 11.96  
gef.: C: 51.14      H: 6.06      N: 11.80

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-hydroxypropanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (268)**

Schl32354

M<sub>r</sub> = 484.59 g/molC<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV4** wurden 308 mg *Boc*-Ser-OH (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 524 mg von **268** (72.1%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.11 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 161 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.60 (*sbr*, 1H, NH), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.64-4.60 (*m*, 1H, NH-CH-C(=O)), 4.49-4.25 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.21-3.95 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.88 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-OH), 3.72 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.68 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.4 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 2.46 (*sbr*, 1H, OH), 1.43 (*s*, 9H, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>, C-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 170.4 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{N}$ ), 155.7 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}(=\text{O})-\text{NH}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.3 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 80.8 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 64.1 ( $\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{OH}$ ), 51.1 ( $\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}(=\text{O})$ ), 44.7 ( $2\times \text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 41.6 ( $2\times \text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{C}(=\text{O})$ ), 40.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 28.4 ( $3\times \underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2720 (w), 2454 (w), 1646 (s), 1609 (w), 1537 (m), 1459 (m), 1423 (m), 1398 (w), 1346 (vs), 1314 (w), 1280 (m), 1215 (s), 1161 (m), 1107 (w), 1017 (m), 993 (s), 936 (w), 863 (m), 800 (w), 705 (m), 625 (w), 550 (w), 508 (w), 492 (m).

**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 485 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 502 (50,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

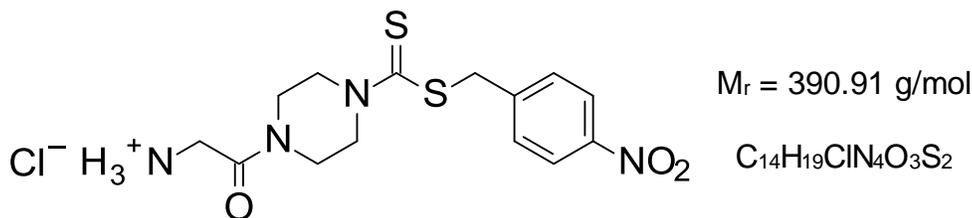
**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$   
ber.: 484.1450                      gef.: 484.1447

**EA:** ber.: C: 49.57      H: 5.82      N: 11.56  
gef.: C: 49.61      H: 5.78      N: 11.47

**5.9.2 Hydrochloride der Aminosäure-Derivate des ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylats**

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-aminoacetyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (269)**

**Schl32343**



Gemäß **AAV11** wurden 350 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-acetyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32336**, **261**, 0.77 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 286 mg von **269** (94.9%) in Form eines blassgelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 243 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.28 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.33-4.16 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.09-3.90 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.84 (*s*, 2H, CH<sub>2</sub>-C(=O)), 3.62 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.56 (*t*, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.1 (C=S), 165.6 (C(=O)-NH), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH,

C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 66.9 (CH<sub>2</sub>-C(=O)), 43.3 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.3 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3003 (w), 2886 (w), 2709 (w), 2628 (w), 1707 (w), 1651 (vs), 1600 (m), 1518 (m), 1460 (w), 1414 (w), 1365 (w), 1342 (s), 1282 (w), 1244 (w), 1216 (s), 1158 (vs), 1109 (w), 1049 (w), 994 (m), 961 (m), 924 (vs), 859 (m), 801 (w), 762 (w), 687 (w), 550 (w), 490 (w).

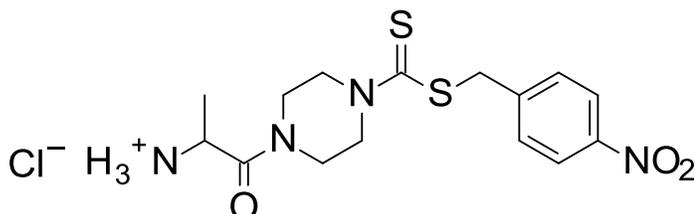
**MS (ESI+):** m/z (%) = 355 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 354.0820                      gef.: 354.0821

**EA:** ber.: C: 43.02      H: 4.90      N: 14.33  
gef.: C: 42.95      H: 4.83      N: 14.37

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-aminopropanoyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**270**)

Schl32344

 $M_r = 404.94 \text{ g/mol}$  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ClN}_4\text{O}_3\text{S}_2$ 

Gemäß **AAV11** wurden 468 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-propanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32337**, **262**, 1.00 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 360 mg von **270** (88.9%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 265 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.31 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.32 (*q*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 1H, CH-C(=O)), 4.19-4.00 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.98-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.75-3.66 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.63-3.47 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 1.31 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 3H, CH-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 (C=S), 169.0 (C(=O)-N), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 46.5 (CH-C(=O)), 44.0 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.7 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.5 (S-CH<sub>2</sub>-C), 16.7 (CH-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3003 (w), 2886 (w), 2709 (w), 2628 (w), 1707 (w), 1651 (vs), 1600 (m), 1518 (m), 1460 (w), 1414 (w), 1365 (w), 1342 (s), 1282 (w), 1244 (w), 1216 (s), 1158 (vs), 1109 (w), 1049 (w), 994 (m), 961 (m), 924 (vs), 859 (m), 801 (w), 762 (w), 687 (w), 550 (w), 490 (w).

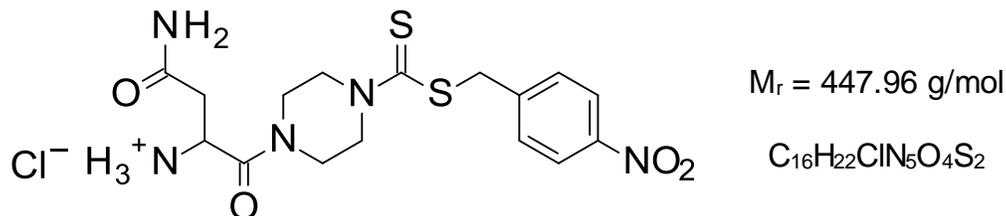
**MS (ESI+):** m/z (%) = 369 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 368.0977                      gef.: 368.0986

**EA:** ber.: C: 44.49      H: 5.23      N: 13.84  
gef.: C: 44.19      H: 5.26      N: 13.74

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-amino-3-carbamoylpropanoyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (271)**

Schl32345



Gemäß **AAV11** wurden 349 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-carbamoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32338**, **263**, 0.68 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 251 mg von **271** (82.3%) in Form eines blassgelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 115 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.82 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.55-4.47 (*m*, 1H, CH-C(=O)), 4.40-4.29 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.25-4.11 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.90-3.79 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.77-3.60 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.52 (*sbr*, 2H, C(=O)-NH<sub>2</sub>), 3.20-3.04 (*m*, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C(=O)NH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.3 (C=S), 166.0 (C(=O)-N), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 116.6 (C(=O)NH<sub>2</sub>), 45.9 (CH-C(=O)), 44.4 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 42.1 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.4 (S-CH<sub>2</sub>-C), 19.8 (CH-CH<sub>2</sub>-C(=O)NH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960 (w), 2842 (w), 1726 (w), 1652 (s), 1599 (s), 1515 (s), 1469 (vs), 1417 (w), 1344 (vs), 1282 (m), 1217 (s), 1161 (w), 1109 (m), 1015 (s), 996 (s), 950 (w), 871 (m), 860 (m), 820 (w), 802 (w), 757 (w), 714 (m), 688 (w), 623 (w), 522 (s), 492 (w).

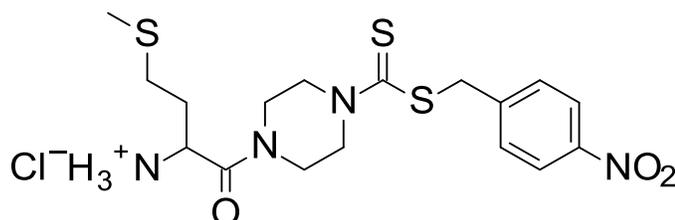
**MS (ESI+):** m/z (%) = 412 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 411.1035                      gef.: 411.1031

**EA:** ber.: C: 42.90      H: 4.95      N: 15.63  
gef.: C: 42.75      H: 5.05      N: 15.66

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-amino-4-methylsulfanylbutanoyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (272)**

**Schl32346**



$M_r = 465.05 \text{ g/mol}$

$C_{17}H_{25}ClN_4O_3S_3$

Gemäß **AAV11** wurden 354 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-4-methylsulfanylbutanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32339**, **264**, 0.67 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 271 mg von **272** (86.9%) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 137 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.39 (*sbr*, 3H,  $\text{NH}_3^+$ ), 8.15 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 4.73 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.40-4.33 (*m*, 1H, CH-C(=O)), 4.17-4.00 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-C(=O), N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-C(=O)), 3.98-3.81 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-C(=O), N-CHH- $\text{CH}_2$ -N-C(=O)), 3.77-3.53 (*m*, 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-C(=O), N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N-C(=O)), 2.63-2.48 (*m*, 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -CH), 2.03 (*s*, 1H, S- $\text{CH}_3$ ), 1.98-1.89 (*m*, 2H, S- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 167.9 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-N}$ ), 147.2 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.7 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.9 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 124.0 (C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ , C- $\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 49.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H-C(=O)}$ ), 44.1 (2x N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 41.7 (2x N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 40.0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 30.7 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 28.7 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 14.9 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2916 (w), 2853 (w), 1650 (m), 1598 (w), 1516 (s), 1469 (m), 1416 (s), 1343 (vs), 1279 (m), 1239 (s), 1158 (m), 1107 (w), 1011 (m), 993 (s), 957 (m), 859 (m), 748 (w), 722 (m), 632 (w), 532 (w), 487 (w).

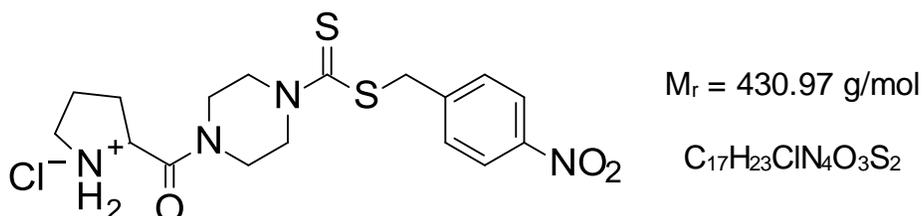
**MS (ESI+):** m/z (%) = 429 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 428.1011                      gef.: 428.1031

**EA:** ber.: C: 43.91      H: 5.42      N: 12.05  
gef.: C: 44.01      H: 5.50      N: 12.09

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(pyrrolidin-2-carbonyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (273)**

Schl32347



Gemäß **AAV11** wurden 574 mg *tert*-Butyl-2-[4-[(4-nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]piperazin-1-carbonyl]pyrrolidin-1-carboxylat (**Schl32340**, **265**, 1.16 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 341 mg von **273** (68.2%) in Form eines blassgelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 231 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.30 (*sbr*, 1H,  $NHH^+$ ), 8.47 (*sbr*, 1H,  $NHH^+$ ), 8.14 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.61-4.53 (*m*, 1H, N-CH-C(=O)), 4.39-4.15 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.10-3.90 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.75-3.68 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.65-3.51 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.27-3.09 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 2.36-2.29 (*m*, 1H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHH-CH), 1.95-1.74 (*m*, 3H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CHH-CH, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.2 ( $\underline{C}=\text{S}$ ), 167.6 ( $\underline{C}(=\text{O})\text{-N}$ ), 147.2 ( $\underline{C}(\text{NO}_2)$ ), 145.7 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{C}\text{-CH-CH}$ ), 130.9 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{C}\text{-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{C}\text{-CH}$ ), 124.0 ( $\text{C-}\underline{C}\text{-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{C}\text{-CH}$ ), 57.9 ( $\text{N-}\underline{C}\text{-C}(=\text{O})$ ), 46.2 (2x  $\text{N-}\underline{C}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-C}(=\text{O})$ ), 44.0 ( $\text{N-}\underline{C}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ),

41.9 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 29.9  
(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 24.2 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2720 (w), 2454 (w), 1646 (s), 1609 (w), 1537 (m), 1459 (m),  
1423 (m), 1398 (w), 1346 (vs), 1314 (w), 1280 (m), 1215 (s), 1161 (m),  
1107 (w), 1017 (m), 993 (s), 936 (w), 863 (m), 800 (w), 705 (m), 625 (w),  
550 (w), 508 (w), 492 (m).

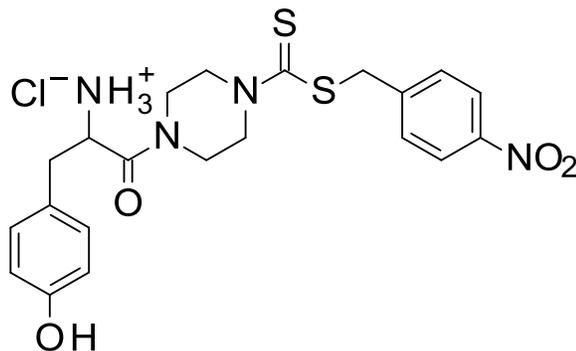
**MS (ESI+):** m/z (%) = 395 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 394.1133                      gef.: 394.1158

**EA:** ber.: C: 47.38      H: 5.38      N: 13.00  
gef.: C: 47.31      H: 5.33      N: 13.07

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)propanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (274)

Schl32348



Mr = 497.03 g/mol

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV11** wurden 537 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-(4-hydroxyphenyl)propanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32341**, **266**, 0.96 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 388 mg von **274** (81.3%) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 146 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.44 (*sbr*, 1H, OH), 8.39 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.63 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 6.99 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, OH-C-CH-CH-C, HO-C-CH-CH-C), 6.69 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2H, HO-C-CH-CH-C, HO-C-CH-CH-C), 4.69 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.49-4.43 (*m*, 1H, CH-C(=O)), 3.60-3.40 (*m*, 8H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.10-2.94 (*m*, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.0 (C=S), 167.9 (C(=O)-N), 157.3 (C-OH), 147.1 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.6 (S-CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 131.2 (CH-CH-C-OH, CH-CH-C-OH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.8 (CH-CH<sub>2</sub>-C), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 115.9 (CH-C-OH, CH-C-OH),

50.7 (CH-C(=O)), 44.2 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.6  
(2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C), 36.6 (CH-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2916 (w), 2853 (w), 1650 (m), 1598 (w), 1516 (s), 1469 (m),  
1416 (s), 1343 (vs), 1279 (m), 1239 (s), 1216 (w), 1158 (m), 1107 (w),  
1011 (m), 993 (s), 957 (m), 859 (m), 802 (w), 748 (w), 722 (m), 632 (w),  
532 (w), 487 (w).

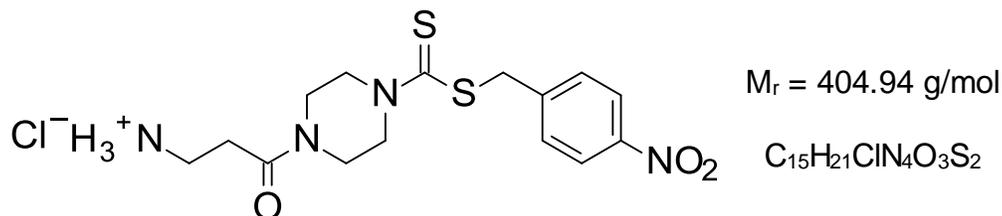
**MS (ESI+):** m/z (%) = 461 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 460.1239                      gef.: 460.1268

**EA:** ber.: C: 50.75      H: 5.07      N: 11.27  
gef.: C: 50.62      H: 5.04      N: 11.19

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(3-aminopropanoyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (275)**

Schl32349



Gemäß **AAV11** wurden 445 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[3-(*tert*-butoxycarbonylamino)-propanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32342**, **267**, 0.95 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 375 mg von **275** (97.4%) in Form eines blassgelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 187 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 6.44 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.31-4.16 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.07-3.87 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.64-3.52 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.00-2.89 (*m*, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.72 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.9 (C=S), 169.2 (C(=O)-N), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 44.0 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.4 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 39.9 (S-CH<sub>2</sub>-C), 35.6 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 30.4 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C(=O)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2906 (w), 2824 (w), 2733 (w), 1739 (m), 1607 (w), 1597 (s), 1525 (w), 1471 (w), 1439 (vs), 1411 (w), 1389 (m), 1359 (vs), 1311 (s), 1265 (w), 1251 (s), 1215 (w), 1156 (m), 1095 (w), 1017 (m), 997 (s), 956 (m), 860 (w), 816 (w), 747 (m), 705 (w), 666 (w), 561 (w), 496 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 369 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

ber.: 368.0977

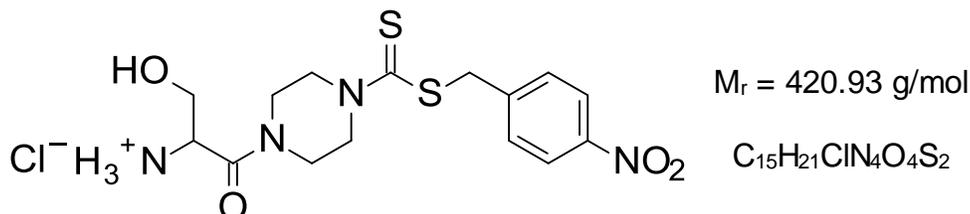
gef.: 368.1005

**EA:**

ber.:	C: 44.49	H: 5.23	N: 13.84
gef.:	C: 44.19	H: 5.26	N: 13.74

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-amino-3-hydroxypropanoyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (276)**

Schl32355



Gemäß **AAV11** wurden 408 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(*tert*-butoxycarbonylamino)-3-hydroxypropanoyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (**Schl32354**, **268**, 0.84 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Es wurden 303 mg von **276** (85.6%) in Form eines farblosen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 148 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.26 (*sbr*, 3H, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.58 (*sbr*, 1H, OH), 4.72 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.40-4.36 (*m*, 1H, CH-C(=O)), 4.31-4.17 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.05-3.88 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.80-3.71 (*m*, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-OH), 3.68-3.51 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 (C=S), 166.6 (C(=O)-N), 147.2 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 60.3 (CH-CH<sub>2</sub>-OH), 52.7 (CH-C(=O)), 41.9 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3002 (w), 2912 (w), 1651 (vs), 1599 (w), 1526 (s), 1498 (m), 1469 (m), 1421 (s), 1385 (vs), 1313 (w), 1285 (m), 1216 (w), 1160 (w), 1063 (s), 1016 (w), 958 (w), 869 (m), 815 (w), 728 (s), 687 (w), 624 (w), 551 (m), 521 (w), 496 (w), 435 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 385 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

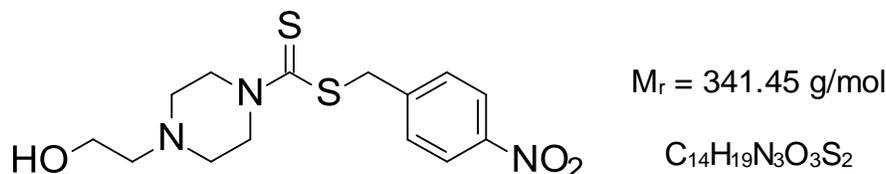
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 384.0926                      gef.: 384.0954

**EA:** ber.: C: 42.80      H: 5.03      N: 13.31  
gef.: C: 42.96      H: 5.15      N: 13.23

### 5.10 Weitere ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-Derivate

#### Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (277)

Schl32327



Gemäß **AAV8** wurden 0.25 mL 2-Piperazin-1-ylethanol (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 660 mg von **277** (95.5%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.51$  (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 169 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.63 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.69 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.45 (*sbr*, 1H, OH), 4.24-4.11 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.93-3.81 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.48 (*t*,  $^3J = 6.0$  Hz, 2H, HO-CH<sub>2</sub>), 3.39-3.23 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 2.41 (*t*,  $^3J = 6.0$  Hz, 2H, HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.2 (C=S), 147.1 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.9 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.8 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0

(C-CH-CH, C-CH-CH), 59.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 58.9 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH),  
53.1 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 50.3 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 46.1  
(S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2978 (w), 2882 (w), 2821 (w), 2740 (w), 2676 (w), 2492 (w),  
1695 (w), 1599 (w), 1516 (s), 1473 (w), 1434 (w), 1416 (m), 1394 (m),  
1346 (s), 1280 (w), 1228 (w), 1191 (s), 1150 (w), 1108 (w), 1051 (w),  
1036 (m), 1012 (w), 995 (s), 933 (w), 861 (w), 803 (m), 780 (w), 759 (m),  
710 (w), 687 (m), 623 (w), 528 (w), 469 (w).

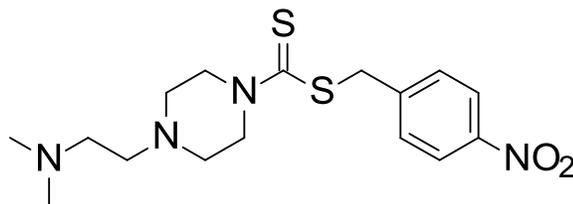
**MS (ESI+):** m/z (%) = 342 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 341.0868                      gef.: 341.0876

**EA:** ber.: C: 49.25      H: 5.61      N: 12.31  
gef.: C: 49.11      H: 5.69      N: 12.37

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-(dimethyl)aminoethyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**278**)

Schl32328



Mr = 368.52 g/mol

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV8** wurden 0.21 mL *N,N*-Dimethyl-2-(piperazin-1-yl)ethanamin (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 642 mg von **278** (87.1%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.55 (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 175 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.63 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.30-4.16 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 4.01-3.83 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 3.20 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.76 (*s*, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.64 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.0 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.53 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 194.3 (C=S), 147.1 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.8 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH),

124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 53.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
 52.3 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub>), 51.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  
 46.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 43.1 (2x N-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3008 (w), 2977 (w), 2949 (w), 2902 (w), 1514 (s), 1473 (s),  
 1429 (s), 1401 (w), 1340 (w), 1289 (s), 1267 (w), 1231 (m), 1217 (m),  
 1174 (s), 1160 (w), 1146 (m), 1107 (w), 1064 (w), 1032 (m), 1002 (m),  
 991 (s), 934 (w), 916 (s), 858 (w), 823 (m), 784 (w), 757 (m), 689 (w),  
 622 (w), 562 (w), 526 (m).

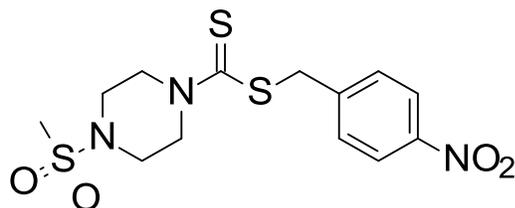
**MS (ESI+):** m/z (%) = 369 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
 ber.: 368.1341                      gef.: 368.1334

**EA:** ber.: C: 52.15      H: 6.56      N: 15.20  
 gef.: C: 52.40      H: 6.67      N: 15.23

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-methylsulfonylpiperazin-1-dithiocarboxylat (286)**

**Schl32329**



$M_r = 375.49 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{17}N_3O_4S_3$

Gemäß **AAV8** wurden 328 mg Methyl(piperazin-1-yl)sulfon (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.84 mL Triethylamin (6.0 mmol, 3.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 3.0 eq) und 432 mg 1-(Brommethyl)-4-nitrobenzen (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 672 mg von **286** (89.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.31$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 182 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 4.71 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.37-4.22 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ , N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 4.13-3.94 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ , N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 2.52 (*t*,  $^3J = 5.1 \text{ Hz}$ , 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ , N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 2.89 (*s*, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 147.1 ( $\text{C}(\text{NO}_2)$ ), 145.6 ( $\text{CH}_2$ - $\text{C}$ -CH-CH), 130.9 ( $\text{C}(\text{NO}_2)$ -CH-CH,  $\text{C}(\text{NO}_2)$ -CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 51.1 (2x N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 49.8 (2x N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2\text{Me}$ ), 45.4 (S- $\text{CH}_2$ -C), 34.9 ( $\text{CH}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3107 (w), 3080 (w), 3010 (w), 1596 (w), 1520 (s), 1490 (w), 1435 (m), 1420 (m), 1369 (w), 1338 (s), 1327 (s), 1320 (s), 1275 (vs), 1226 (w), 1206 (s), 1191 (w), 1176 (vs), 1154 (s), 1140 (m), 1088 (w), 1034 (m), 1003 (m), 968 (m), 927 (s), 894 (w), 858 (s), 801 (w), 777 (vs), 724 (s), 639 (w), 550 (m), 537 (w), 515 (vs), 495 (m), 475 (w), 456 (vs).

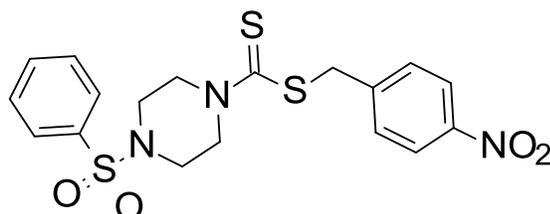
**MS (ESI+):** m/z (%) = 393 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 375.0381                      gef.: 375.0358

**EA:** ber.: C: 41.58      H: 4.56      N: 11.19  
gef.: C: 41.77      H: 4.70      N: 11.06

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(benzonsulfonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (283)**

**Schl32330**



$M_r = 437.56 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{19}N_3O_4S_3$

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 0.24 mL Benzonsulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:1) ergab 421 mg von **283** (77.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.18$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:1).

**Fp.:** 184 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.11 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.74 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, CH-C-SO<sub>2</sub>, CH-C-SO<sub>2</sub>), 7.64 (*t*,  $^3J = 7.5$  Hz, 1H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 7.55 (*t*,  $^3J = 8.6$  Hz, 2H, CH-CH-C-SO<sub>2</sub>, CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 7.49 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.60 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.47-4.25 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph), 4.20-3.92 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph), 3.11 (*t*,  $^3J = 4.9$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Ph).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.1 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 135.2 ( $\underline{\text{C}}-\text{SO}_2$ ), 133.5 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}-\text{SO}_2$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 129.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{SO}_2$ ,

$\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{C}-\text{SO}_2$ ), 127.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{SO}_2$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  
 $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 45.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ), 40.7 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{Ph}$ ,  
 $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{Ph}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1599 (w), 1510 (m), 1467 (w), 1438 (m), 1398 (w), 1385 (vs),  
1366 (w), 1314 (s), 1277 (w), 1237 (m), 1173 (w), 1138 (s), 1118 (w),  
1108 (m), 1073 (w), 1053 (m), 999 (w), 942 (s), 932 (s), 856 (w), 800 (w),  
762 (s), 715 (w), 690 (s), 624 (w), 571 (vs), 498 (w), 479 (m).

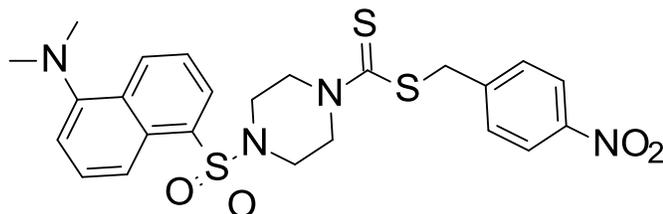
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 455 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$   
ber.: 437.0538                      gef.: 437.0516

**EA:** ber.: C: 49.41      H: 4.38      N: 9.60  
gef.: C: 49.50      H: 4.43      N: 9.57

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[[5-(dimethylamino)-1-naphthyl]sulfonyl]-piperazin-1-dithiocarboxylat (284)**

Schl32331



Mr = 530.68 g/mol

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319, 281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 507 mg Dansylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 534 mg von **284** (80.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.39 (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 205 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.61 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 8.37 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, CH-C-C-SO<sub>2</sub>), 8.20 (*d*, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 1H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 8.11 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*t*, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>, CH-CH-C-C-SO<sub>2</sub>), 7.48 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.20 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, CH-CH-CH-C-C-SO<sub>2</sub>), 4.60 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.41-4.22 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.16-3.94 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.29 (*t*, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Me, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Me), 2.90 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.2 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 132.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 131.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 131.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 130.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}(\text{Naphthyl})$ ), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 128.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 123.8 ( $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ,  $\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{CH}$ ), 123.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 115.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}(\text{Naphthyl})$ ), 45.6 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 45.2 ( $\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{N}-\text{SO}_2$ ), 40.6 ( $\text{S}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1591 (m), 1573 (m), 1514 (m), 1462 (m), 1425 (w), 1399 (w), 1362 (s), 1339 (s), 1328 (s), 1307 (w), 1274 (m), 1253 (m), 1211 (s), 1160 (w), 1114 (vs), 1074 (m), 1026 (w), 993 (m), 930 (s), 858 (w), 822 (w), 799 (m), 785 (vs), 708 (vs), 644 (vs), 618 (w), 582 (m), 561 (m), 546 (vs), 499 (w), 460 (s), 451 (s).

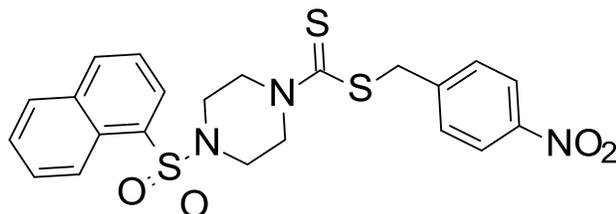
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 531 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_3$   
ber.: 530.1116                      gef.: 530.1113

**EA:**  
ber.: C: 54.32      H: 4.94      N: 10.56  
gef.: C: 54.30      H: 5.05      N: 10.36

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(1-naphthylsulfonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**285**)

Schl32332

M<sub>r</sub> = 487.61 g/molC<sub>22</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 426 mg Naphthalen-1-sulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 2:1) ergab 469 mg von **285** (77.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.31 (Cyclohexan/ EtOAc 2:1).

**Fp.:** 160 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.71 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, CH-C-C-SO<sub>2</sub>), 8.20 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 8.11 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 1H, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 8.09 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.95 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, CH-CH-CH-CH-C-C-SO<sub>2</sub>), 7.69-7.53 (*m*, 2H, CH-CH-CH-CH-C-C-SO<sub>2</sub>, CH-CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 7.47 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.59 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.48-4.24 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.16-3.90 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.28 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Me, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>Me).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.1 (C=S), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.2 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 135.2 (C<sub>t</sub>(Naphthyl)), 134.5 (C-SO<sub>2</sub>), 131.9 (C<sub>q</sub>(Naphthyl)),

## Experimenteller Teil

### Dithiocarbamat-Derivate

131.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 130.2 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ),  
129.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 128.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Naphthyl)), 128.6 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 127.2  
( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 124.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 124.3 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Naphthyl)), 123.8 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  
 $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 45.2 (2x  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-SO}_2$ ), 40.6 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3107 (w), 2985 (w), 2925 (w), 2860 (w), 1605 (w), 1596 (w),  
1520 (s), 1490 (w), 1435 (m), 1420 (m), 1338 (s), 1327 (s), 1320 (s),  
1275 (vs), 1226 (w), 1206 (s), 1191 (w), 1176 (vs), 1154 (s), 1140 (m),  
1088 (w), 1034 (m), 1003 (m), 968 (m), 927 (s), 858 (s), 801 (w), 777 (vs),  
724 (s), 639 (w), 550 (m), 537 (w), 515 (vs), 495 (m), 475 (w), 456 (vs).

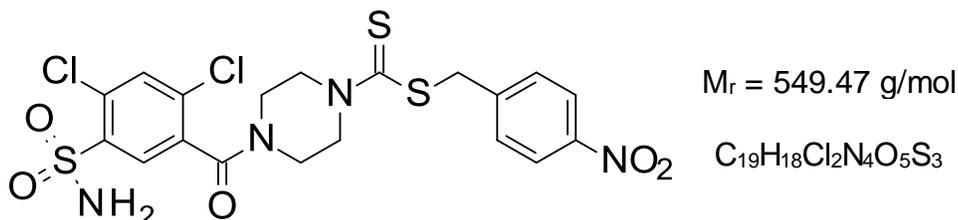
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 488 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+):**  $m/z$  für  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$   
ber.: 487.0694                      gef.: 487.0686

**EA:** ber.: C: 54.19      H: 4.34      N: 8.62  
gef.: C: 54.30      H: 4.48      N: 8.47

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2,4-dichlor-5-sulfamoylbenzoyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (391)**

**Schl32333**



Gemäß **AAV4** wurden 405 mg 2,4-Dichlor-5-sulfamoylbenzoesäure (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:2) ergab 423 mg von **391** (51.3%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.35$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:2).

**Fp.:** 134 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.15 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 8.06 (*s*, 1H, C-CH-C-SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 7.61 (*s*, 1H, Cl-C-CH-C-Cl), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 5.56 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.55-4.28 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.21-3.98 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.95-3.82 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.42-3.33 (*m*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 165.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.2 ( $\text{CH}_2-\underline{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}$ ), 139.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{Cl})-\text{C}-\text{C}(=\text{O})$ ), 135.2 ( $\underline{\text{C}}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ),

134.0 ( $\underline{\text{C}}(\text{Cl})\text{-C-SO}_2\text{-NH}_2$ ), 133.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-C(=O)}$ ), 132.4 ( $\text{Cl-C-}\underline{\text{C}}\text{H-C-Cl}$ ),  
130.2 ( $\text{C(NO}_2\text{)-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C(NO}_2\text{)-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 129.2 ( $\text{C(=O)-C-}\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 123.8  
( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 45.9 ( $2\text{x N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 41.5  
( $2\text{x N-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-C(=O)}$ ), 40.7 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1730 (w), 1631 (m), 1585 (w), 1543 (m), 1470 (w), 1416 (m),  
1342 (s), 1282 (w), 1260 (m), 1219 (w), 1159 (s), 1108 (w), 1042 (w),  
994 (s), 859 (w), 818 (w), 762 (w), 693 (w), 654 (m), 628 (w), 549 (m),  
521 (s), 480 (w), 427 (w).

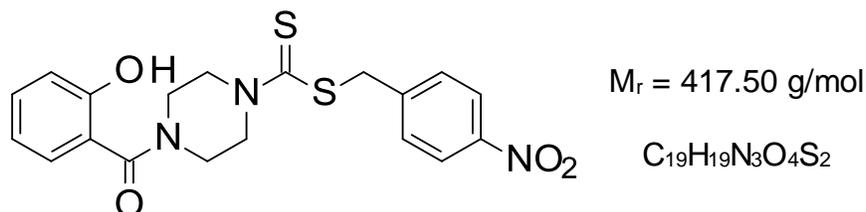
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 550 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$   
ber.: 549.9816                      gef.: 549.9816

**EA:**                      ber.:    C: 41.53            H: 3.30            N: 10.20  
                              gef.:    C: 41.47            H: 3.38            N: 10.03

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(2-hydroxybenzoyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (392)**

**Schl32334**



Gemäß **AAV4** wurden 207 mg Salicylsäure (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 453 mg von **392** (72.4%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.34 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 255 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.17 (*sbr*, 1H, OH), 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.89 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 1H, C-CH-CH-CH-CH-OH), 7.65 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.33-7.18 (*m*, 3H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.67 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.28-4.17 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.11-3.85 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.41-3.26 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.1 (C=S), 166.8 (C=O), 159.1 (C-OH), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.7 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 131.1 (HO-CH-CH-CH-CH-C), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 128.6

Experimenteller Teil

Dithiocarbamat-Derivate

(HO-CH-CH-CH-CH-C), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH),  
121.1 (HO-CH-CH-CH-CH-CH-C), 120.8 (C-C(O)), 117.5  
(HO-CH-CH-CH-CH-C), 46.1 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 39.9 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062 (w), 3019 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1641 (w), 1598 (w),  
1576 (s), 1512 (w), 1475 (vs), 1452 (m), 1425 (w), 1367 (vs), 1325 (w),  
1287 (vs), 1272 (w), 1261 (m), 1243 (m), 1216 (vs), 1153 (w), 1107 (w),  
1064 (w), 996 (vs), 893 (w), 839 (m), 806 (w), 780 (m), 767 (vs), 723 (vs),  
644 (w), 580 (w), 511 (s), 489 (s), 416 (w).

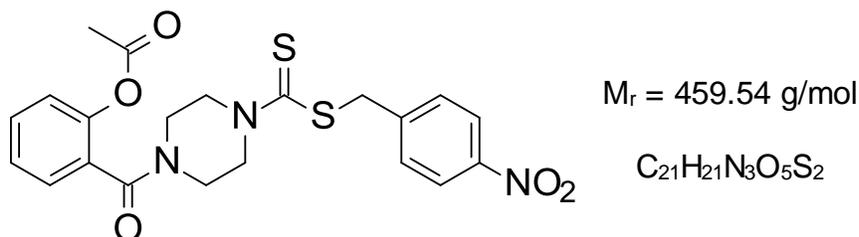
**MS (ESI-):** m/z (%) = 416 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

**HRMS (EI<sup>+</sup>) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 417.0817                      gef.: 417.0803

**EA:** ber.: C: 54.66      H: 4.59      N: 10.06  
gef.: C: 54.52      H: 4.84      N: 10.19

Darstellung von [2-[4-[(4-Nitrophenyl)methylsulfanylthiocarbonyl]-piperazin-1-yl-carbonyl]phenyl]acetat (**393**)

Schl32335



Gemäß **AAV4** wurden 270 mg Acetylsalicylsäure (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 310 mg von **393** (45.0%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.29$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 62 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.51-7.22 (*m*, 4H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.35-4.21 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.18-3.92 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.41-3.31 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.29 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.1 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 169.5 ( $\underline{\text{C}}(\text{=O})\text{-CH}_3$ ), 166.2 ( $\underline{\text{C}}\text{-C(=O)}$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 143.9 ( $\underline{\text{C}}(\text{=O})\text{-CH}_3$ ), 131.1 (O-CH- $\underline{\text{C}}$ H-CH-CH-C), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH),

129.5 (C-C(=O)-N), 128.4 (O-CH-CH-CH-CH-C), 126.7 (O-CH-CH-CH-CH-C), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 123.7 (O-CH-CH-CH-CH-C), 45.9 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.3 (S-CH<sub>2</sub>-C), 21.2 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3062 (w), 3019 (w), 2922 (w), 2856 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1576 (s), 1512 (w), 1475 (vs), 1452 (m), 1425 (w), 1367 (vs), 1325 (w), 1287 (vs), 1272 (w), 1261 (m), 1243 (m), 1216 (vs), 1153 (w), 1107 (w), 1064 (w), 996 (vs), 893 (w), 839 (m), 806 (w), 780 (m), 767 (vs), 723 (vs), 644 (w), 580 (w), 511 (s), 489 (s), 416 (w).

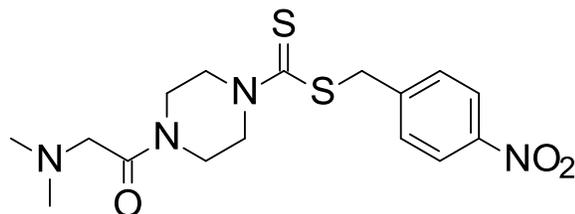
**MS (ESI+):** m/z (%) = 477 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 459.0923                      gef.: 459.0919

**EA:** ber.: C: 54.89      H: 4.61      N: 9.14  
gef.: C: 54.69      H: 4.68      N: 9.23

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-[2-(dimethylamino)acetyl]piperazin-1-dithiocarboxylat (279)**

Schl32351

M<sub>r</sub> = 382.50 g/molC<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV4** wurden 155 mg *N,N*-Dimethylglycin (1.5 mmol, 1.0 eq), 505 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylathydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.5 mmol, 1.0 eq), 1.01 mL Triethylamin (5.25 mmol, 3.5 eq), 338 mg HOBt (2.25 mmol, 1.5 eq) und 479 mg EDC·HCl (2.25 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:4) ergab 425 mg von **279** (74.0%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.23 (Cyclohexan/ EtOAc 1:4).

**Fp.:** 93 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.55 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.68 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.45-4.27 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.16-3.94 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.77 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.2 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.71 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CHH-N-C(=O)), 3.14 (*s*, 2H, N-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 2.27 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 196.0 (C=S), 168.9 (C(=O)-NH), 147.3 (C(NO<sub>2</sub>)), 144.4 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH,

C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.8 (C-CH-CH, C-CH-CH), 62.8 (N-CH<sub>2</sub>-C(=O), 45.5  
(2x CH<sub>3</sub>), 44.6 (2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 41.2  
(2x N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 40.6 (S-CH<sub>2</sub>-C).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2956 (w), 2897 (w), 2860 (w), 1633 (vs), 1608 (w), 1600 (w),  
1517 (s), 1457 (s), 1440 (m), 1422 (vs), 1399 (w), 1338 (vs), 1282 (w),  
1245 (m), 1219 (vs), 1158 (s), 1143 (m), 1107 (m), 1046 (w), 1024 (m),  
1003 (m), 986 (s), 923 (w), 869 (s), 856 (s), 841 (m), 801 (w), 707 (w),  
685 (s), 624 (w), 549 (w), 517 (w), 496 (m), 467 (w).

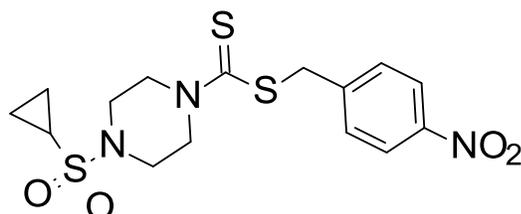
**MS (ESI+):** m/z (%) = 383 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 382.1133                      gef.: 382.1158

**EA:** ber.: C: 50.24      H: 5.80      N: 14.65  
gef.: C: 50.45      H: 5.82      N: 14.44

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-cyclopropylsulfonylpiperazin-1-dithiocarboxylat  
(287)**

**Schl32360**



$M_r = 401.52 \text{ g/mol}$

$C_{15}H_{19}N_3O_4S_3$

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 0.19 mL Cyclopropansulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 379 mg von **287** (75.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.47$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 175 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.15 (*d*,  $^3J = 8.0 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 7.55 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ , C-CH-CH-C- $\text{NO}_2$ ), 4.68 (*s*, 2H, S- $\text{CH}_2$ -C), 4.51-4.30 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ , N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ ), 4.22-3.95 (*m*, 2H, N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ , N-CHH- $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ ), 3.40 (*t*,  $^3J = 4.7 \text{ Hz}$ , 4H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ , N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -N- $\text{SO}_2$ ), 2.28-2.19 (*m*, 1H,  $\text{SO}_2$ -CH), 1.18 (*q*,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2(\text{Cyclopropyl})$ ), 1.01 (*q*,  $^3J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2(\text{Cyclopropyl})$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.3 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 144.2 ( $\text{CH}_2$ - $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.3 ( $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ -CH-CH,  $\text{C}(\text{NO}_2)$ - $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 123.8 (C- $\underline{\text{C}}$ -CH, C- $\underline{\text{C}}$ -CH), 45.7 (S- $\underline{\text{C}}$  $\text{H}_2$ -C), 40.7 (N- $\underline{\text{C}}$  $\text{H}_2$ - $\underline{\text{C}}$  $\text{H}_2$ -N- $\text{SO}_2$ ,

N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl)-CH<sub>2</sub>(Cyclopropyl), 4.7  
(CH(Cyclopropyl)).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2986 (w), 2855 (w), 1517 (s), 1462 (m), 1364 (w), 1339 (vs),  
1327 (m), 1311 (m), 1275 (s), 1229 (m), 1190 (w), 1152 (s), 1112 (m),  
1049 (m), 1032 (m), 934 (s), 889 (s), 858 (m), 801 (w), 740 (vs), 722 (vs),  
639 (w), 572 (m), 542 (s), 496 (w), 463 (s).

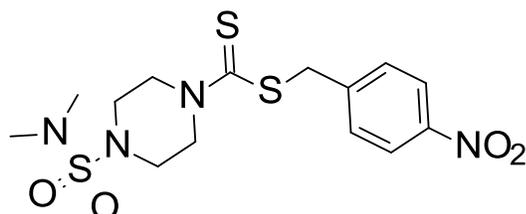
**MS (ESI+):** m/z (%) = 419 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 401.0538                      gef.: 401.0533

**EA:** ber.: C: 44.87      H: 4.77      N: 10.47  
gef.: C: 45.07      H: 4.88      N: 10.32

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(dimethylsulfamoyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**288**)

Schl32361

 $M_r = 404.53 \text{ g/mol}$  $C_{14}H_{20}N_4O_4S_3$ 

Gemäß **AAV12** wurden 590 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.75 mmol, 1.0 eq) und 0.23 mL *N,N*-Dimethylsulfamoylchlorid (2.19 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 550 mg von **288** (77.7%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.40$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 136 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.70 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.37-4.19 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.15-3.84 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.26 (*t*,  $^3J = 5.2 \text{ Hz}$ , 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 2.75 (*s*, 6H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 (C=S), 147.1 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.6 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.0 (C-CH-CH, C-CH-CH), 46.1 (S-CH<sub>2</sub>-C), 41.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 38.4 (2x CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1604 (w), 1516 (w), 1422 (w), 1393 (vs), 1345 (w), 1311 (m), 1244 (w), 1178 (w), 1145 (s), 1104 (w), 1014 (w), 992 (w), 936 (s), 854 (w), 814 (w), 758 (w), 733 (vs), 704 (vs), 664 (m), 574 (w), 521 (s).

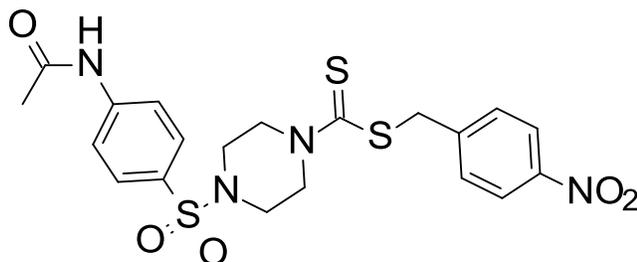
**MS (ESI+):** m/z (%) = 422 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 404.0647                      gef.: 404.0645

**EA:** ber.: C: 41.57      H: 4.98      N: 13.85  
gef.: C: 41.63      H: 4.99      N: 13.70

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(4-acetylamino-phenyl)sulfonylpiperazin-1-dithiocarboxylat (394)**

Schl32362

 $M_r = 494.61 \text{ g/mol}$  $C_{20}H_{22}N_4O_5S_3$ 

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 439 mg 4-Acetylamino-benzensulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 475 mg von **394** (76.9%) in Form eines blaugelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.11$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 204 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 10.34 (*sbr*, 1H, NH), 8.10 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.78 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, CH-C-SO<sub>2</sub>, CH-C-SO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.57 (*d*,  $^3J = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H, CH-CH-C-SO<sub>2</sub>, CH-CH-C-SO<sub>2</sub>), 4.63 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.39-4.20 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.12-3.86 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 2.96 (*t*,  $^3J = 4.6 \text{ Hz}$ , 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 2.06 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 169.7 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})\text{-NH}$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.4 ( $\underline{\text{C}}\text{-NH}$ ), 144.3 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH-CH}$ ), 130.8 (2x  $\underline{\text{C}}\text{H-C-SO}_2$ ), 129.3 ( $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 128.5 ( $\underline{\text{C}}\text{-SO}_2$ ), 124.0 ( $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ,  $\text{C-}\underline{\text{C}}\text{H-CH}$ ), 119.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-SO}_2$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H-CH-C-SO}_2$ ), 45.9 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 40.9 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-SO}_2$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-SO}_2$ ), 24.7 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3306 (w), 2923 (w), 1591 (s), 1512 (w), 1429 (w), 1396 (s), 1342 (w), 1324 (m), 1313 (w), 1275 (m), 1234 (w), 1186 (w), 1166 (s), 1136 (m), 1118 (m), 1054 (w), 995 (m), 941 (s), 924 (s), 829 (m), 758 (w), 736 (s), 696 (s), 632 (s), 610 (vs), 570 (vs), 546 (vs), 493 (w), 456 (m).

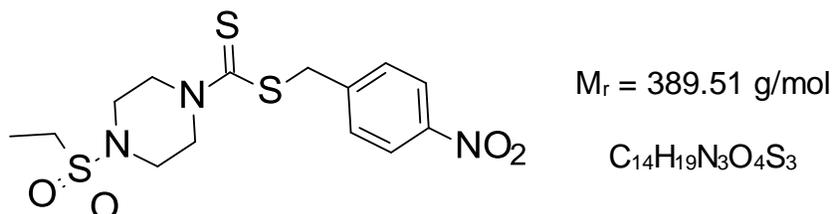
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 512 (100,  $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_3$   
ber.: 494.0752                      gef.: 494.0742

**EA:**  
ber.:    C: 48.57        H: 4.48        N: 11.33  
gef.:    C: 48.78        H: 4.67        N: 11.00

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(ethylsulfonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (289)**

**Schl32363**



Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 0.18 mL Ethansulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 382 mg von **289** (78.4%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.47$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 151 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.9$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.37-4.19 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.14-3.91 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.18 (*t*,  $^3J = 4.9$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.11 (*q*,  $^3J = 7.3$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.18 (*t*,  $^3J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.6 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 124.0 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 50.2 (SO<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 45.2 (S- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-C), 43.3 (N- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 7.9 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 1605 (w), 1597 (w), 1517 (s), 1460 (w), 1424 (m), 1363 (w), 1324 (vs), 1275 (s), 1225 (s), 1176 (w), 1139 (s), 1111 (s), 1084 (m), 998 (m), 931 (s), 858 (m), 800 (w), 749 (vs), 723 (s), 687 (m), 573 (m), 528 (w), 511 (vs), 470 (w), 456 (s).

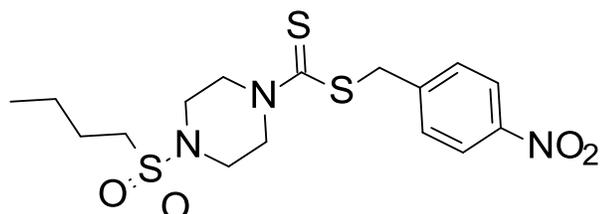
**MS (ESI+):** m/z (%) = 407 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 389.0538                      gef.: 389.0527

**EA:** ber.: C: 43.17      H: 4.92      N: 10.79  
gef.: C: 43.25      H: 4.96      N: 10.74

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(butylsulfonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (290)**

**Schl32364**



$M_r = 417.57 \text{ g/mol}$

$C_{16}H_{23}N_3O_4S_3$

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 0.24 mL Butansulfonylchlorid (1.88 mmol, 1.5 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 397 mg von **290** (76.1%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.57$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 125 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.7 \text{ Hz}$ , 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.39-4.17 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.12-3.89 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.18 (*t*,  $^3J = 4.9 \text{ Hz}$ , 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.03 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.60 (*quin*,  $^3J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35 (*sex*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85 (*t*,  $^3J = 7.3 \text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 124.0 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 48.2 (SO<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>), 45.2 (S- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-C), 40.3

(N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 25.0 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 21.5 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3109 (w), 2942 (w), 1610 (w), 1599 (w), 1539 (s), 1492 (w), 1421 (m), 1347 (w), 1327 (vs), 1300 (s), 1272 (m), 1220 (vs), 1138 (vs), 1108 (m), 1035 (w), 953 (s), 936 (m), 833 (m), 785 (m), 740 (w), 702 (vs), 624 (w), 578 (m), 532 (s), 498 (w), 458 (m).

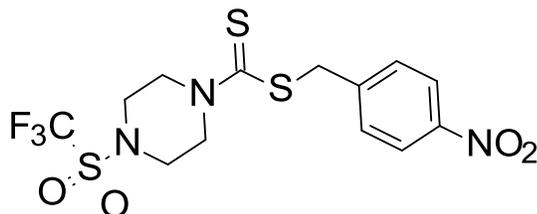
**MS (ESI+):** m/z (%) = 435 (100, [M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 417.0851                      gef.: 417.0849

**EA:** ber.: C: 46.02      H: 5.55      N: 10.06  
gef.: C: 46.17      H: 5.56      N: 10.04

Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-(trifluormethylsulfonyl)piperazin-1-dithiocarboxylat (**291**)

Schl32365

M<sub>r</sub> = 429.46 g/molC<sub>13</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>

Gemäß **AAV12** wurden 421 mg ((4-Nitrophenyl)methyl)piperazin-1-dithiocarboxylat-hydrochlorid (**Schl32319**, **281**, 1.25 mmol, 1.0 eq) und 0.26 mL Trifluormethansulfonylchlorid (2.50 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 276 mg von **291** (51.4%) in Form eines dunkelbraunen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.49 (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 79 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 8.15 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.69 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.66-4.39 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 4.33-4.18 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>), 3.54 (*t*, <sup>3</sup>J = 4.9 Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 195.5 (C=S), 159.7 (*q*, <sup>1</sup>J<sub>C,F</sub> = 259.5 Hz, CF<sub>3</sub>), 147.0 (C(NO<sub>2</sub>)), 145.4 (CH<sub>2</sub>-C-CH-CH), 130.8 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 123.9 (C-CH-CH, C-CH-CH), 45.0 (S-CH<sub>2</sub>-C), 42.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-SO<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2921 (w), 2859 (w), 1599 (w), 1549 (s), 1516 (s), 1465 (w), 1409 (m), 1342 (s), 1272 (m), 1218 (w), 1170 (vs), 1106 (s), 1048 (w), 986 (vs), 954 (w), 932 (s), 876 (m), 800 (m), 706 (m), 655 (m), 621 (w), 589 (m), 516 (w), 462 (w), 438 (w).

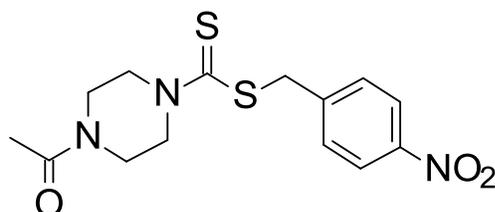
**MS (ESI+):** m/z (%) = 230 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 429.0099                      gef.: 429.0093

**EA:** ber.: C: 36.36      H: 3.29      N: 9.78  
gef.: C: 36.18      H: 3.36      N: 9.71

**Darstellung von ((4-Nitrophenyl)methyl)-4-acetylpiperazin-1-dithiocarboxylat (293)**

**Schl32368**



$M_r = 339.43 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{17}N_3O_3S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 432 mg 4-Nitrobenzylbromid (2.0 mmol, 1.0 eq), 0.24 mL Kohlenstoffdisulfid (4.0 mmol, 2.0 eq) und 256 mg 1-(Piperazin-1-yl)ethanon (2.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 537 mg von **293** (79.1%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.42$  (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 118 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.64 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 4.71 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.35-4.09 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 4.03-3.83 (*m*, 2H, N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CHH-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 3.59-3.51 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O), N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)), 1.99 (*s*, 3H, C(=O)-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 194.9 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 169.2 ( $\underline{\text{C}}(=\text{O})$ ), 147.1 ( $\underline{\text{C}}(\text{NO}_2)$ ), 145.7 (CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ -CH-CH), 130.9 (C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C(NO<sub>2</sub>)- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 124.0 (C- $\underline{\text{C}}$ H-CH, C- $\underline{\text{C}}$ H-CH), 45.0 (S- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-C), 40.3 (N- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-N-C(=O), N- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}$ H<sub>2</sub>-N-C(=O)), 21.7 (C(=O)- $\underline{\text{C}}$ H<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2913 (w), 1688 (s), 1611 (w), 1527 (m), 1517 (m), 1476 (w), 1440 (w), 1363 (s), 1282 (w), 1217 (m), 1161 (m), 1114 (vs), 1046 (w), 1007 (w), 991 (s), 915 (w), 862 (w), 848 (m), 799 (w), 703 (s), 650 (w), 592 (w), 513 (w), 457 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 362 (100, [M+Na]<sup>+</sup>)

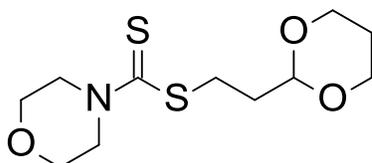
**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 339.0711                      gef.: 339.0700

**EA:** ber.: C: 49.54      H: 5.05      N: 12.38  
gef.: C: 49.63      H: 5.09      N: 12.48

## 5.11 Weitere Verbindungen

### Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)morpholin-4-dithiocarboxylat (**347**)

Schl32020



$M_r = 277.40 \text{ g/mol}$

$C_{11}H_{19}NO_3S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.41 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.52 mL Morpholin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 3:2) ergab 327 mg von **347** (37.2%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.28$  (Cyclohexan/ EtOAc 3:2).

**Fp.:** 80 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.69 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.12-4.05 (*m*, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 4.03-3.96 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.80-3.65 (*m*, 4H,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 3.36-3.32 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 2.11-2.01 (*m*, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ), 2.01-1.94 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 1.35-1.29 (*m*, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 101.1 ( $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H-O}$ ), 67.0 (2x  $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ), 66.6 ( $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 36.7 ( $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{N-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 34.4 ( $\text{S-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 31.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 25.9 ( $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2859 (m), 1422 (s), 1266 (s), 1231 (m), 1118 (vs), 1072 (s), 997 (vs), 922 (m), 871 (s), 844 (s), 638 (m), 541 (s), 405 (m).

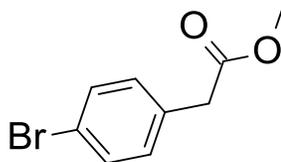
**MS (ESI+):** m/z (%) = 278 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 277.0806                      gef.: 277.0807

**EA:** ber.: C: 47.63      H: 6.90      N: 5.05  
gef.: C: 47.76      H: 6.99      N: 4.99

### Darstellung von Methyl-2-(4-bromphenyl)acetat (**424**)

Schl32034



$M_r = 229.07 \text{ g/mol}$

$\text{C}_9\text{H}_9\text{BrO}_2$

3.0 g (4-Bromphenyl)essigsäure (13.95 mmol, 1.0 eq) wurden in 50 mL Methanol gelöst, mit 2 mL konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt, der verbleibende Rückstand in ca. 100 mL Diethylether aufgenommen, 3 Mal gegen 50 mL gesättigte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ausgeschüttelt und abschließend mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotavapor wurden 2.56 g von **424** (80.0%) in Form eines blaugelben Öls erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.44 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ), 7.15 (*d*,  $^3J = 8.2 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ,  $\text{CH}_2\text{-C-CH-CH-C}$ ), 3.69 (*s*, 3H, O- $\text{CH}_3$ ), 3.57 (*s*, 2H, C- $\text{CH}_2\text{-COOMe}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 171.6 ( $\text{C=O}$ ), 133.0 ( $\text{CH-C-CH}_2$ ), 131.7 (Br-C- $\text{CH}$ , Br-C- $\text{CH}$ ), 131.0 (Br-C-CH- $\text{CH}$ , Br-C-CH- $\text{CH}$ ), 121.2 (Br-C- $\text{CH}$ ), 52.2 (O- $\text{CH}_3$ ), 40.5 ( $\text{CH}_2\text{-COOMe}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3125 (w), 3027 (w), 2951 (w), 1733 (vs), 1628 (w), 1589 (w), 1552 (w), 1511 (w), 1488 (m), 1435 (w), 1407 (w), 1340 (m), 1299 (m), 1253 (m), 1218 (m), 1192 (w), 1159 (s), 1107 (w), 1071 (w), 1050 (m), 1011 (s), 929 (w), 894 (w), 836 (w), 801 (s), 784 (m), 756 (w), 729 (w), 679 (w), 652 (w), 571 (w), 526 (w), 489 (m), 449 (w), 423 (w).

## Experimenteller Teil

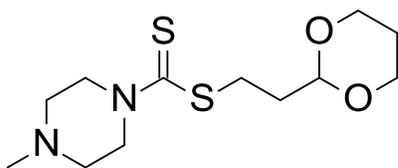
---

### Dithiocarbamat-Derivate

**MS (ESI+):** m/z (%) = 251 (100, [M<sup>79Br</sup>+Na]<sup>+</sup>), 253 (95, [M<sup>81Br</sup>+Na]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub>  
ber.: 227.9786                      gef.: 227. 9791

**EA:** ber.: C: 47.19      H: 3.96      N: 0.00  
gef.: C: 46.70      H: 3.82      N: 0.10

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)-4-methylpiperazin-1-dithiocarboxylat (349)****Schl32141**

Mr = 290.44 g/mol

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 0.34 mL *N*-Methylpiperazin (3.0 mmol, 1.0 eq), 640 mg Kaliumphosphat (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 0.41 mL 2-(2-Brommethyl)-1,3-dioxan (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 575 mg von **349** (66.0%) in Form eines blaugelben Feststoffs.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.53 (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 77 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 4.23-4.11 (*m*, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 4.46-3.82 (*m*, 8H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 3.82-3.70 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 3.42-3.30 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 2.55-2.46 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 2.31 (*s*, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 2.05-1.97 (*m*, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 197.1 (C=S), 101.0 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 67.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 54.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 50.9 (CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 45.7 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 34.3 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 31.8 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 25.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2795 (w), 1428 (m), 1288 (m), 1228 (m), 1142 (s), 1072 (m), 1043 (m), 994 (vs), 920 (m), 874 (m), 844 (m), 767 (w), 640 (w), 542 (w), 426 (m).

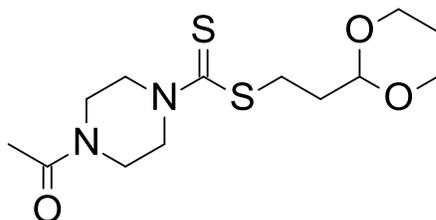
**MS (ESI+):** m/z (%) = 291 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 290.1123                      gef.: 290.1111

**EA:** ber.: C: 49.62      H: 7.63      N: 9.64  
gef.: C: 49.70      H: 7.70      N: 9.57

**Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)-4-acetylpiperazin-1-dithiocarboxylat (350)**

**Schl32147**



$M_r = 318.46 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{22}N_2O_3S_2$

Gemäß **AAV5** wurden 0.41 mL 2-(2-Brommethyl)-1,3-dioxan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.54 mL Kohlenstoffdisulfid (9.0 mmol, 3.0 eq) und 385 mg 1-(Piperazin-1-yl)ethanon (3.0 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 90:10) ergab 931 mg von **350** (95.6%) in Form eines blassgelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.62$  (DCM/ MeOH 90:10).

**Fp.:** 53 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.66-4.52 (*m*, 1H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 4.55-4.33 (*m*, 4H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 4.32-4.11 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>), 3.88-3.60 (*m*, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>), 3.65-3.52 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 3.42-3.31 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH), 2.11 (*s*, 3H, N-C(=O)-CH<sub>3</sub>), 2.05-1.97 (*m*, 2H, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 197.7 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 169.5 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 100.9 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 67.0 (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O), 45.3 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>, N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-N-C(=O)-CH<sub>3</sub>), 40.7 (N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-C(=O)-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -N-C(=O)-CH<sub>3</sub>), 34.2 (S-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH), 31.8 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-CH), 25.8 (O-CH<sub>2</sub>- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -CH<sub>2</sub>-O), 21.5 (N-C(=O)- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2862 (w), 1639 (s), 1413 (s), 1277 (m), 1244 (m), 1208 (vs), 1128 (s), 1073 (m), 985 (s), 962 (s), 914 (s), 875 (m), 845 (m), 767 (w), 639 (w), 587 (w), 516 (m), 474 (w), 416 (w).

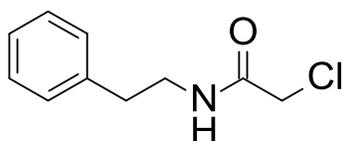
**MS (ESI+):** m/z (%) = 319 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 318.1072                      gef.: 318.1085

**EA:** ber.: C: 49.03      H: 6.96      N: 8.80  
gef.: C: 48.95      H: 6.58      N: 9.01

### Darstellung von 3-Chlor-N-phenethylacetamid (212)

Schl32179



$M_r = 197.66 \text{ g/mol}$

$C_{10}H_{12}ClNO$

2.52 mL Phenethylamin (20.0 mmol, 1.0 eq) und 2016 mg Natriumhydrogencarbonat (24.0 mmol, 1.2 eq) wurden in 50 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 5 Minuten gerührt und mit 1.90 mL Chloracetylchlorid (24.0 mmol, 1.2 eq) versetzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt, 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Wasser beendet, mit Dichlormethan extrahiert (5 x 50 mL), die vereinigten organischen Phasen über  $MgSO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1) ergab 3905 mg von **212** (98.8%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.62$  (DCM/ MeOH/  $NEt_3$  90:10:0.1).

**Fp.:** 68 °C

**$^1H$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.35-7.19 (*m*, 5H,  $CH_{(Phenyl)}$ ), 6.61 (*sbr*, 1H,  $CH_2-NH-C(=O)$ ), 4.02 (*s*, 2H,  $C(=O)-CH_2-Cl$ ), 3.57 (*t*,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H,  $C-CH_2-CH_2-NH$ ), 2.85 (*t*,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $C-CH_2-CH_2-NH$ ).

**$^{13}C$ -NMR:** ( $CDCl_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 165.9 ( $\underline{C}=\underline{O}$ ), 138.4 ( $\underline{C}-CH-CH-CH$ ), 128.9 ( $C-CH-CH-CH$ ,  $C-CH-\underline{C}H-CH$ ), 128.8 ( $C-\underline{C}H-CH-CH$ ,  $C-\underline{C}H-CH-CH$ ), 126.8 ( $C-CH-CH-\underline{C}H$ ), 42.8 ( $C(=O)-\underline{C}H_2-Cl$ ), 41.0 ( $C-CH_2-\underline{C}H_2-NH$ ), 35.6 ( $C-\underline{C}H_2-CH_2-NH$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3830 (w), 3653 (w), 3335 (w), 3084 (w), 2926 (w), 2860 (w), 1644 (m), 1539 (s), 1494 (w), 1451 (w), 1436 (w), 1399 (w), 1364 (w), 1291 (w), 1259 (m), 1185 (w), 1151 (w), 1087 (w), 1039 (w), 1018 (w), 925 (w), 905 (w), 776 (w), 751 (s), 696 (vs), 578 (w), 556 (s), 498 (s), 444 (w), 425 (s), 408 (w).

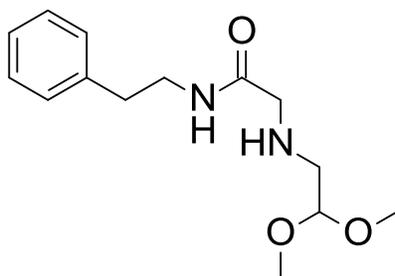
**MS (ESI+):** m/z (%) = 198 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ClNO  
ber.: 197.0607                      gef.: 197.0614

**EA:** ber.: C: 60.76      H: 6.12      N: 7.09  
gef.: C: 60.89      H: 6.14      N: 7.01

**Darstellung von 2-(2,2-Dimethoxyethylamino)-*N*-phenethylethanamid (213)**

**Schl32180**



$M_r = 266.34 \text{ g/mol}$

$C_{14}H_{22}N_2O_3$

3905 mg 3-Chlor-*N*-phenethylacetamid (**Schl32179**, **212**, 19.7 mmol, 1.0 eq) wurden in 50 mL Toluol gelöst, 5 Minuten gerührt und anschließend langsam mit 1.90 mL 2,2-Dimethoxyethanamin (24.0 mmol, 1.2 eq) versetzt, 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und das Filtrat wurde eingedunstet. Es wurden 4900 mg von **213** (93.4%) in Form eines dunkelbraunen Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.33-7.15 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.23 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1H, NH-CH<sub>2</sub>-CH-OMe), 3.51-3.40 (*m*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3.27 (*s*, 6H, O-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 3.18 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-NH), 2.76 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 2.66-2.55 (*m*, 2H, O-CH-CH<sub>2</sub>-NH), 2.19 (*sbr*, 1H, CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 171.4 (C=O), 139.0 (C-CH-CH-CH), 128.8 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.6 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 126.5 (C-CH-CH-CH), 103.5 (NH-CH<sub>2</sub>-CH-O), 54.1 (O-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 52.3 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-NH), 50.9 (NH-CH<sub>2</sub>-CH), 40.1 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 35.6 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3315 (w), 3062 (w), 3026 (w), 1652 (s), 1603 (w), 1525 (m), 1497 (m), 1453 (m), 1363 (w), 1334 (w), 1248 (w), 1192 (w), 1125 (s), 1056 (s), 969 (w), 917 (w), 827 (w), 748 (m), 698 (s), 568 (m), 494 (m).

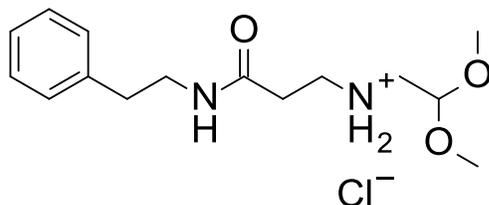
**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ber.: 266.1630                      gef.: 266.1645

**EA:** ber.: C: 63.13      H: 8.33      N: 10.52  
gef.: C: 62.67      H: 8.03      N: 10.27

**Darstellung von 3-(2,2-Dimethoxyethylamino)-*N*-phenethylpropanamidhydrochlorid (425)**

**Schl32181**



$M_r = 302.80 \text{ g/mol}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cl}$

4171 mg 3-(2,2-Dimethoxyethylamino)-*N*-phenethylpropanamid (**Schl32180**, **213**, 15.7 mmol, 1.0 eq) wurden in 50 mL Dichlormethan gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam mit 18.8 mL 1M HCl in Diethylether (18.8 mmol, 1.2 eq) versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt und mit Diethylether und Cyclohexan gewaschen. Es wurden 2593 mg von **425** (54.5%) in Form eines hellbraunen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 143 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 9.00 (*sbr*, 2H, NH<sub>2</sub><sup>+</sup>), 8.56 (*sbr*, 1H, NH), 7.27-7.13 (*m*, 5H, CH<sub>(Phenyl)</sub>), 4.84 (*t*, <sup>3</sup>J = 5.3 Hz, 1H, NH-CH<sub>2</sub>-CH-OMe), 4.01-3.94 (*m*, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3.49 (*t*, <sup>3</sup>J = 6.9 Hz, 2H, C(=O)-CH<sub>2</sub>-NH), 3.40 (*s*, 6H, O-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 3.14 (*q*, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 2.89-2.77 (*m*, 2H, O-CH-CH<sub>2</sub>-NH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 164.6 (C=O), 138.7 (C-CH-CH-CH), 128.9 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 128.6 (C-CH-CH-CH, C-CH-CH-CH), 126.5 (C-CH-CH-CH), 99.6 (NH-CH<sub>2</sub>-CH-O), 54.9 (O-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>3</sub>), 48.8 (C(=O)-CH<sub>2</sub>-NH), 48.6 (NH-CH<sub>2</sub>-CH), 41.3 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 35.4 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3324 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2993 (w), 2760 (m), 1667 (vs), 1560 (s), 1496 (m), 1445 (m), 1365 (w), 1293 (w), 1257 (m), 1191 (w),

1140 (m), 1111 (w), 1071 (vs), 1040 (s), 1009 (w), 966 (vs), 888 (m),  
831 (w), 749 (m), 699 (s), 630 (w), 558 (m), 494 (m), 449 (m).

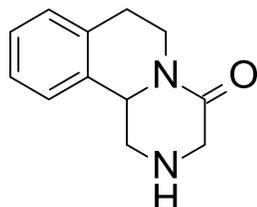
**MS (ESI+):** m/z (%) = 267 (100, [M-Cl]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ber.: 266.1630                      gef.: 266.1645

**EA:**                      ber.:    C: 55.53        H: 7.66        N: 9.25  
                             gef.:    C: 55.83        H: 7.56        N: 9.24

**Darstellung von 1,2,3,6,7,11b-Hexahydropyrazino[2,1-a]isochinolin-4-on (214)**

**Schl32182**



$M_r = 202.25 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{14}N_2O$

20 mL konzentrierte Schwefelsäure wurden auf 0 °C gekühlt, portionsweise mit 2453 mg 3-(2,2-Dimethoxyethylamino)-*N*-phenethylpropanamidhydrochlorid (**Schl32181**, **425**, 8.1 mmol, 1.0 eq) versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 12 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in Eiswasser gegossen, mit 6M NaOH-Lösung auf pH=12 eingestellt und anschließend fünfmal mit Dichlormethan (je 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH/ NEt<sub>3</sub> 90:10:0.1) ergab 486 mg von **214** (30.1%) in Form eines orangen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.27$  (DCM/ MeOH/ NEt<sub>3</sub> 90:10:0.1).

**Fp.:** 114 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.21-7.06 (*m*, 4H, CH<sub>(Aromat)</sub>), 4.83-4.74 (*m*, 1H, N-CH-C), 3.74-3.59 (*m*, 2H, C-CHH-N-C(=O)-CHH), 3.51-3.44 (*m*, 2H, C-CHH-N-C(=O)-CHH), 2.99-2.61 (*m*, 4H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH-CH<sub>2</sub>-NH), 2.59 (*sbr*, 1H, NH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 167.3 (C=O), 134.9 (C-CH), 134.1 (C-CH), 129.5 (CH<sub>(Aromat)</sub>), 127.2 (CH<sub>(Aromat)</sub>), 126.8 (CH<sub>(Aromat)</sub>), 124.8 (CH<sub>(Aromat)</sub>), 56.7 (NH-CH<sub>2</sub>-CH), 49.9 (NH-CH<sub>2</sub>-C(=O)), 49.5 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C), 38.9 (NH-CH<sub>2</sub>-CH), 28.9 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3305 (w), 2910 (w), 1629 (vs), 1428 (m), 1424 (m), 1412 (m), 1359 (w), 1327 (w), 1293 (m), 1273 (w), 1248 (w), 1219 (w), 1190 (w), 1147 (w), 1101 (w), 1039 (w), 971 (w), 856 (w), 757 (s), 722 (vs), 668 (m), 644 (m), 593 (w), 570 (w), 522 (w), 487 (w), 461 (w), 442 (w), 410 (s).

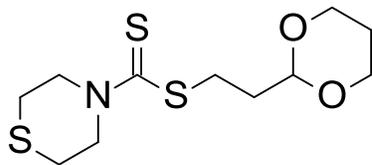
**MS (ESI+):** m/z (%) = 203 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O  
ber.: 202.1106                      gef.: 202.1137

**EA:** ber.: C: 71.26      H: 6.98      N: 13.85  
gef.: C: 70.89      H: 6.86      N: 13.16

Darstellung von (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)thiomorpholin-4-dithiocarboxylat (**357**)

Schl32213

 $M_r = 293.47 \text{ g/mol}$  $C_{11}H_{19}NO_2S_3$ 

Gemäß **AAV5** wurden 0.41 mL 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan (3.0 mmol, 1.0 eq), 0.36 mL Kohlenstoffdisulfid (6.0 mmol, 2.0 eq) und 0.60 mL Thiomorpholin (6.0 mmol, 2.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 312 mg von **357** (35.5%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 84 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 4.60 (*t*,  $^3J=5.2$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 4.49-4.11 (*m*, 6H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 4.09-4.02 (*m*, 2H,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ,  $\text{CH-O-CHH-CH}_2$ ), 3.45-3.32 (*m*, 2H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 2.77-2.61 (*m*, 4H,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 2.13-1.92 (*m*, 3H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 1.39-1.25 (*m*, 1H,  $\text{O-CH}_2\text{-CHH-CH}_2\text{-O}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.9 ( $\text{C}=\text{S}$ ), 100.2 ( $\text{CH}_2\text{-CH-O}$ ), 67.0 (2x  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 56.6 ( $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$ ), 38.2 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 31.8 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ,  $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ ), 27.3 ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 25.8 ( $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2920 (w), 2849 (w), 1442 (m), 1424 (s), 1411 (m), 1397 (m), 1378 (w), 1359 (w), 1284 (m), 1242 (m), 1220 (m), 1186 (s), 1163 (w),

## Experimenteller Teil

---

### Dithiocarbamat-Derivate

1143 (vs), 1122 (s), 1071 (s), 1039 (s), 1020 (s), 1000 (s), 952 (w),  
946 (w), 936 (vs), 922 (vs), 895 (m), 875 (s), 846 (s), 816 (w), 803 (w),  
763 (w), 642 (w), 495 (w), 484 (w), 473 (w), 418 (m), 401 (m).

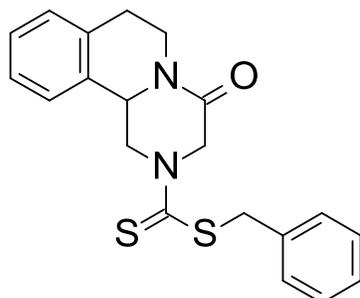
**MS (ESI+):** m/z (%) = 294 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>  
ber.: 293.0578                      gef.: 293.0591

**EA:**                      ber.:    C: 45.02        H: 6.53        N: 4.77  
                            gef.:    C: 45.17        H: 6.62        N: 4.82

**Darstellung von Benzyl-4-oxo-3,6,7,11b-tetrahydro-1H-pyrazino[2,1-a]isochinolin-2-dithiocarboxylat (215)**

Schl32223


 $M_r = 368.52 \text{ g/mol}$ 
 $C_{20}H_{20}N_2OS_2$ 

Gemäß **AAV8** wurden 506 mg 1,2,3,6,7,11b-Hexahydropyrazino[2,1-a]isochinolin-4-on (**Schl32182**, **214**, 2.5 mmol, 1.0 eq), 0.30 mL Kohlenstoffdisulfid (5.0 mmol, 2.0 eq) und 0.30 mL Benzylbromid (2.5 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 4:1) ergab 770 mg von **215** (83.6%) in Form eines gelbbraunen Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.14$  (Cyclohexan/ EtOAc 6:1).

**Fp.:** 135 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 7.42-7.36 (*m*, 2H,  $CH_{(\text{Benzyl})}$ ), 7.34-7.16 (*m*, 7H,  $CH_{(\text{Aromat})}$ ,  $CH_{(\text{Benzyl})}$ ), 5.51-5.42 (*m*, 1H, C-CH-N), 4.75-4.63 (*m*, 1H, N-CHH-C(=O)), 4.56 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.54-4.40 (*m*, 1H, N-CHH-C(=O)), 3.69-3.55 (*m*, 1H, C-CH<sub>2</sub>-CHH-N), 3.50-3.39 (*m*, 1H, C-CH<sub>2</sub>-CHH-N), 2.91-2.71 (*m*, 4H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N, N-CH<sub>2</sub>-CH).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 195.3 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 163.2 ( $\underline{\text{C}}=\text{O}$ ), 136.5 ( $\underline{\text{C}}_q$  (Aromat)), 135.9 ( $\underline{\text{C}}_q$  (Aromat)), 132.3 ( $\underline{\text{C}}_q$  (Aromat)), 129.8 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 129.6 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 129.0 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 128.0 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 127.9 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 127.3 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 126.6 ( $\underline{\text{C}}_t$  (Aromat)), 54.9 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -C(=O)), 53.5 (C- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -N), 41.4

(S-CH<sub>2</sub>-C), 40.9 (N-CH-CH<sub>2</sub>-N), 38.7 (C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N), 28.6  
(C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3023 (w), 2964 (w), 2896 (w), 1645 (vs), 1492 (w), 1444 (w), 1423 (w), 1409 (vs), 1362 (w), 1351 (w), 1327 (w), 1308 (w), 1289 (s), 1252 (w), 1242 (w), 1215 (m), 1185 (w), 1155 (w), 1118 (w), 1078 (w), 1033 (w), 1017 (m), 978 (w), 966 (w), 923 (w), 893 (w), 854 (w), 806 (w), 775 (w), 763 (s), 738 (w), 705 (s), 678 (w), 637 (w), 597 (w), 581 (w), 564 (w), 513 (w), 494 (w), 474 (w), 459 (w), 446 (w), 405 (w).

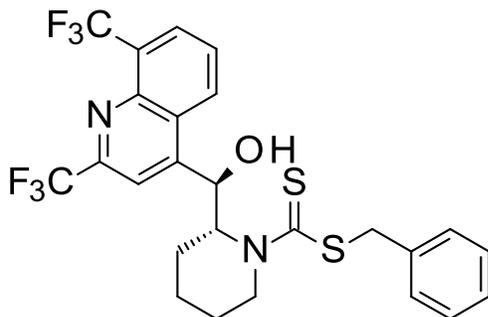
**MS (ESI+):** m/z (%) = 369 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>  
ber.: 368.1017                      gef.: 368.1008

**EA:** ber.: C: 65.18      H: 5.47      N: 7.60  
gef.: C: 65.00      H: 5.32      N: 7.37

**Darstellung von Benzyl-(2*R*)-2-[(*R*)-[2,8-bis(trifluormethyl)-4-chinoly]hydroxymethyl]-piperidin-1-dithiocarboxylat (408)**

Schl32228

M<sub>r</sub> = 544.58 g/molC<sub>25</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>

Gemäß **AAV7** wurden 500 mg Mefloquinhydrochlorid (1.2 mmol, 1.0 eq), 561 mg Kaliumphosphat (2.6 mmol, 1.2 eq), 0.15 mL Kohlenstoffdisulfid (2.4 mmol, 2.0 eq) und 0.14 mL Benzylbromid (1.2 mmol, 1.0 eq) umgesetzt. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 5:1) ergab 210 mg von **408** (32.2%) in Form eines farblosen Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.16 (Cyclohexan/ EtOAc 5:1).

**Fp.:** 210 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.16 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 1H, C(-CF<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-C), 8.32 (*d*, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, C(-CF<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-C), 8.12 (*s*, 1H, C(-CF<sub>3</sub>)-CH-C), 7.92 (*t*, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, C(-CF<sub>3</sub>)-CH-CH-CH-C), 7.28-7.14 (*m*, 5H, CH<sub>(Benzyl)</sub>), 6.49 (*sbr*, 1H, OH), 6.03-5.96 (*m*, 1H, CH-OH), 5.81-5.72 (*m*, 1H, N-CH), 4.33 (*s*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-C), 4.06-3.91 (*m*, 1H, N-CHH-CH<sub>2</sub>), 3.85-3.69 (*m*, 1H, N-CHH-CH<sub>2</sub>), 2.09-1.79 (*m*, 3H, CH-CHH-CHH-CHH-CH<sub>2</sub>-N), 1.58-1.22 (*m*, 3H, CH-CHH-CHH-CHH-CH<sub>2</sub>-N).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $\text{D}_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 196.4 ( $\underline{\text{C}}=\text{S}$ ), 153.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Aromat)), 153.0 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Aromat)), 143.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Aromat)), 136.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Benzyl)), 130.7 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Benzyl)), 130.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Benzyl)), 129.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Aromat)), 129.2 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Aromat)), 128.9 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Aromat)), 128.1 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Benzyl)), 127.8 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Aromat)), 126.8 ( $q$ ,  $^1J_{\text{C,F}} = 225.4$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ), 124.4 ( $\underline{\text{C}}_{\text{q}}$  (Aromat)), 121.7 ( $q$ ,  $^1J_{\text{C,F}} = 251.4$  Hz,  $\underline{\text{C}}\text{F}_3$ ), 116.5 ( $\underline{\text{C}}_{\text{t}}$  (Aromat)), 68.5 ( $\underline{\text{C}}\text{H-OH}$ ), 63.5 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}$ ), 47.7 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 40.0 (S- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}$ ), 23.4 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ), 18.6 (N- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$ ).

**IR (ATR):**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3357 (w), 2964 (w), 2870 (w), 1598 (w), 1515 (w), 1497 (w), 1486 (m), 1422 (w), 1308 (vs), 1248 (w), 1213 (s), 1178 (s), 1145 (vs), 1106 (vs), 1071 (s), 1043 (m), 984 (w), 956 (s), 928 (m), 906 (m), 863 (m), 805 (w), 768 (s), 736 (m), 717 (s), 676 (m), 613 (w), 570 (w), 523 (w), 497 (s), 485 (m), 429 (w).

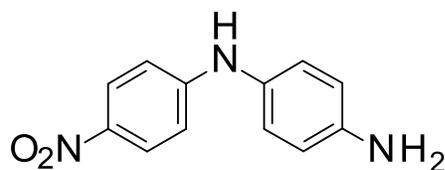
**MS (ESI+):**  $m/z$  (%) = 545 (100,  $[\text{M}+\text{H}]^+$ )

**HRMS (EI+) :**  $m/z$  für  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_2\text{OS}_2$   
ber.: 544.1078                      gef.: 544.1086

**EA:**  
ber.: C: 55.14      H: 4.07      N: 5.14  
gef.: C: 55.01      H: 4.02      N: 5.04

**Darstellung von *N*-(4-Nitrophenyl)benzen-1,4-diamin (426)**

**Schl32371**



$M_r = 229.23 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{11}N_3O_2$

1467 mg 1-Fluor-4-nitrobenzen (10.4 mmol, 1.04 eq), 2163 mg Benzen-1,4-diamin (20.0 mmol, 2.00 eq) und 1060 mg Natriumcarbonat (10.0 mmol, 1.00 eq) wurden in 15 mL Wasser gelöst, unter Rückfluss erhitzt und anschließend mit 80 mL Toluol versetzt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Toluol gewaschen und getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/ EtOAc 1:1) ergab 1875 mg von **426** (81.8%) in Form eines roten Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.19$  (Cyclohexan/ EtOAc 1:1).

**Fp.:** 210 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.83 (*s*, 1H, NH), 7.96 (*d*,  $^3J = 9.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 6.88 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 6.73 (*d*,  $^3J = 9.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NH<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NH<sub>2</sub>), 6.58 (*d*,  $^3J = 8.5$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NH<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NH<sub>2</sub>), 5.03 (*s*, 2H, NH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 153.7 (C-CH-CH-(NO<sub>2</sub>)), 146.9 (C-NO<sub>2</sub>), 136.8 (C-NH<sub>2</sub>), 128.2 C(-NH<sub>2</sub>)-CH-CH-C), 126.9 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 125.3 (CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 115.1 (CH-CH-C-NH<sub>2</sub>, CH-CH-C-NH<sub>2</sub>), 112.2 (CH-CH-C-NH<sub>2</sub>, CH-CH-C-NH<sub>2</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3457 (w), 3372 (w), 1624 (s), 1592 (w), 1523 (m), 1515 (s), 1496 (w), 1464 (w), 1299 (w), 1254 (m), 1176 (m), 1112 (w), 842 (w), 833 (m), 752 (w), 624 (w), 578 (m), 532 (s), 498 (w), 458 (m).

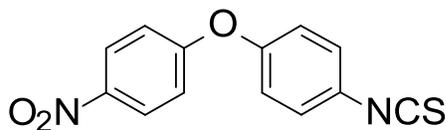
**MS (ESI+):** m/z (%) = 230 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
ber.: 229.0851                      gef.: 229.0857

**EA:** ber.: C: 62.87      H: 4.84      N: 18.33  
gef.: C: 63.08      H: 4.90      N: 18.61

**Darstellung von 1-Isothiocyanato-4-(4-nitrophenoxy)benzen (409)**

Schl32372



$M_r = 272.28 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_8N_2O_3S$

1151 mg 4-(4-Nitrophenoxy)anilin (5.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 14 mL 1,4-Dioxan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 10 Minuten gerührt und anschließend langsam mit 0.71 mL Thiophosgen (9.3 mmol, 1.9 eq), gelöst in 9 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 200 mL Wasser versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 1145 mg von **409** (84.1%) in Form eines braunen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 120 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.22 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.51 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, CH-C-NCS, CH-C-NCS), 7.21 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.14 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 162.6 (C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 154.2 (C-CH-CH-C-NCS), 143.3 (C-NO<sub>2</sub>), 134.4 (NCS), 128.7 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 127.5 (C-NCS), 126.7 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 122.1 (CH-C-NCS, CH-C-NCS), 118.5 (CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3104 (w), 2113 (s), 1611 (w), 1584 (m), 1502 (vs), 1486 (vs), 1373 (w), 1331 (vs), 1254 (s), 1236 (vs), 1194 (s), 1167 (m), 1110 (s),

Experimenteller Teil

Dithiocarbamat-Derivate

---

1019 (w), 925 (m), 874 (m), 841 (vs), 778 (m), 737 (vs), 684 (m), 631 (w),  
513 (s), 490 (s), 432 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 273 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S

ber.: 272.0256

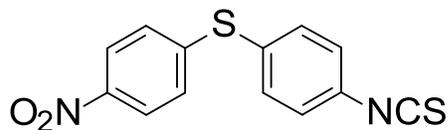
gef.: 272.0257

**EA:**

ber.:	C: 57.35	H: 2.96	N: 10.29
gef.:	C: 57.26	H: 2.91	N: 10.41

**Darstellung von 1-Isothiocyanato-4-[(4-nitrophenyl)sulfanyl]benzen (410)**

Schl32373



$M_r = 288.34 \text{ g/mol}$

$C_{13}H_{10}N_2O_2S_2$

1231 mg 4-[(4-Nitrophenyl)sulfanyl]anilin (5.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 14 mL 1,4-Dioxan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 10 Minuten gerührt und anschließend langsam mit 0.71 mL Thiophosgen (9.3 mmol, 1.9 eq), gelöst in 9 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 200 mL Wasser versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 1292 mg von **410** (89.6%) in Form eines gelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 122 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.11 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.57 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.51 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS), 7.33 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, CH-C-NCS, CH-C-NCS).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 146.7 (C-NO<sub>2</sub>), 146.0 (C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 135.7 (CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS), 135.5 (NCS), 131.7 (C-CH-CH-C-NCS), 130.6 (C-NCS), 128.3 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 128.2 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.9 (CH-C-NCS, CH-C-NCS).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2180 (w), 2093 (s), 1594 (w), 1577 (m), 1503 (vs), 1475 (s), 1400 (w), 1331 (vs), 1316 (s), 1177 (w), 1095 (m), 1078 (m), 1020 (w), 946 (w), 928 (m), 852 (s), 830 (vs), 735 (vs), 677 (m), 556 (w), 492 (m).

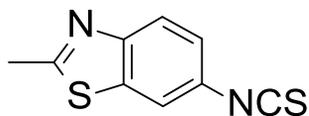
**MS (ESI+):** m/z (%) = 289 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 288.0027                      gef.: 288.0031

**EA:** ber.: C: 54.15      H: 2.80      N: 9.72  
gef.: C: 54.22      H: 2.77      N: 10.00

**Darstellung von 6-Isothiocyanato-2-methyl-1,3-benzothiazol (411)**

**Schl32374**



$M_r = 206.29 \text{ g/mol}$

$C_9H_6N_2S_2$

1000 mg 2-Methyl-1,3-benzothiazol-6-amin (6.1 mmol, 1.0 eq) wurden in 18 mL 1,4-Dioxan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 10 Minuten gerührt und anschließend langsam mit 0.87 mL Thiophosgen (11.1 mmol, 1.9 eq), gelöst in 12 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 500 mL Wasser versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 1146 mg von **411** (91.1%) in Form eines blassgelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 120 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 8.14-8.07 (*m*, 1H, C-CH-C-S), 7.92-7.84 (*m*, 1H, CH-CH-C-NCS) 7.46-7.41 (*m*, 1H, CH-C-NCS), 2.77 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 169.9 (C-CH<sub>3</sub>), 152.4 (N-C-CH), 136.8 (S-C-CH), 134.5 (NCS), 127.1 (C-NCS), 124.8 (CH-C-NCS), 123.4 (CH-CH-C-NCS), 120.2 (C-CH-C-NCS), 20.4 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2274 (*w*), 2098 (*s*), 1590 (*w*), 1571 (*m*), 1513 (*vs*), 1463 (*s*), 1407 (*w*), 1326 (*vs*), 1300 (*s*), 1155 (*w*), 1095 (*m*), 1070 (*m*), 1020 (*w*), 955 (*w*), 915 (*m*), 844 (*s*), 827 (*vs*), 735 (*vs*), 677 (*m*), 556 (*w*), 492 (*m*).

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

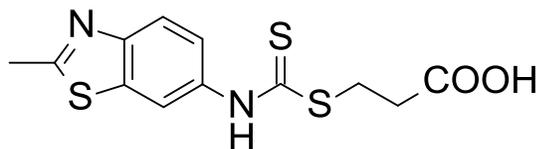
**MS (ESI+):** m/z (%) = 207 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
ber.: 206.9972                      gef.: 206.9988

**EA:** ber.: C: 52.40      H: 2.93      N: 13.58  
gef.: C: 52.62      H: 2.97      N: 13.66

**Darstellung** von **3-[(2-Methyl-1,3-benzothiazol-6-yl)thiocarbamoylsulfanyl]-propansäure (412)**

**Schl32375**



$M_r = 312.43 \text{ g/mol}$

$C_{12}H_{12}N_2O_2S_3$

619 mg 6-Isothiocyanato-2-methyl-1,3-benzothiazol (**Schl32374**, **411**, 3.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 18 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst, mit 414 mg 3-Sulfanylpropansäure (3.9 mmol, 1.3 eq) versetzt und 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 500 mL Wasser versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 113 mg von **412** (12.1%) in Form eines blaugelben Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 173 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 12.22 (*sbr*, 1H, COOH), 9.67 (*sbr*, 1H, NH), 8.47-8.39 (*m*, 1H, C-CH-C-S), 7.92-7.84 (*m*, 1H, CH-CH-C-NCS), 7.66-7.61 (*m*, 1H, CH-C-NCS), 3.22-3.10 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>), 2.91-2.84 (*m*, 2H, S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.75 (*s*, 3H, CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 204.4 (C=S), 177.7 (C=O), 167.7 (C-CH<sub>3</sub>), 149.4 (N-C-CH), 135.5 (S-C-CH), 135.0 (C-NH), 123.1 (CH-C-NH), 122.2 (CH-CH-C-NH), 114.4 (C-CH-C-NH), 33.7 (S-CH<sub>2</sub>), 32.5 (S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 19.5 (CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2980 (*m*), 2934 (*w*), 2894 (*w*), 1709 (*vs*), 1573 (*w*), 1473 (*s*), 1252 (*m*), 1422 (*s*), 1380 (*m*), 1350 (*s*), 1311 (*s*), 1268 (*s*), 1212 (*s*),

Experimenteller Teil

---

Dithiocarbamat-Derivate

1197 (vs), 1141 (s), 1083 (m), 1067 (s), 1003 (m), 980 (s), 911 (s), 878 (s),  
828 (s), 791 (m), 773 (m), 666 (s), 595 (m), 559 (w), 456 (m), 427 (m).

**MS (ESI-):** m/z (%) = 311 (100, [M-H]<sup>-</sup>)

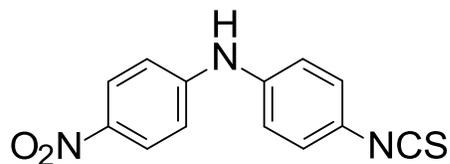
**HRMS (EI+):** m/z für C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

ber.: 312.0061

gef.: 312.0069

**EA:** ber.: C: 46.13 H: 3.87 N: 8.97

gef.: C: 46.52 H: 3.99 N: 9.36

**Darstellung von 4-Isothiocyanato-N-(4-nitrophenyl)anilin (10)****Amoscanat**

Mr = 271.29 g/mol

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S

1875 mg *N*-(4-Nitrophenyl)benzen-1,4-diamin (**Schl32371, 426**, 8.2 mmol, 1.0 eq) wurden in 24 mL 1,4-Dioxan gelöst, auf 0 °C gekühlt, 10 Minuten gerührt und anschließend langsam mit 1.17 mL Thiophosgen (15.3 mmol, 1.9 eq), gelöst in 14 mL 1,4-Dioxan, versetzt. Nach 6 Stunden Reaktionszeit bei 0 °C wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 10 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 500 mL Wasser versetzt, der resultierende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 2136 mg von **10** (96.0%) in Form eines gelbbraunen Feststoffes erhalten.

**Fp.:** 199 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.43 (*s*, 1H, NH), 8.07 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.34 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, CH-C-NCS, CH-C-NCS), 7.22 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS), 7.09 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 150.0 (C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 140.6 (C-CH-CH-C-NCS), 139.4 (C-NO<sub>2</sub>), 133.3 (NCS), 127.8 (CH-C-NCS, CH-C-NCS), 124.8 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.3 (C-NCS), 121.0 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 114.9 (CH-CH-C-NCS, CH-CH-C-NCS).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3396 (m), 2093 (s), 1601 (s), 1585 (w), 1521 (m), 1499 (s), 1476 (s), 1404 (w), 1298 (vs), 1234 (s), 1184 (w), 1126 (w), 1105 (s), 1000 (w), 922 (m), 825 (vs), 747 (s), 693 (w), 660 (m), 527 (w), 442 (m).

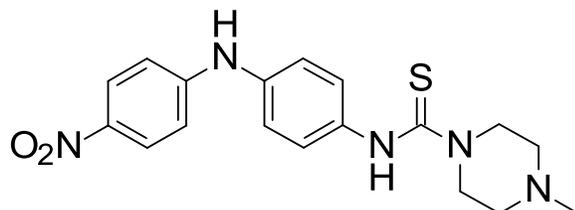
**MS (ESI+):** m/z (%) = 272 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S  
ber.: 271.0415                      gef.: 271.0411

**EA:** ber.: C: 57.55      H: 3.34      N: 15.49  
gef.: C: 57.64      H: 3.39      N: 15.37

**Darstellung von 4-Methyl-N-[4-(4-nitroanilin)phenyl]piperazin-1-thiocarbamid (11)**

**CGP 6140**



$M_r = 371.46 \text{ g/mol}$

$C_{18}H_{21}N_5O_2S$

0.19 mL *N*-Methylpiperazin (1.67 mmol, 1.0 eq) und 0.12 mL Triethylamin (0.83 mmol, 0.5 eq) wurden in 15 mL Dichlormethan gelöst, 5 Minuten gerührt, mit 542 mg 4-Isothiocyanato-*N*-(4-nitrophenyl)anilin (**Amoscanat**, **10**, 2.00 mmol, 1.2 eq), gelöst in 10 mL Dichlormethan, versetzt und 14 Stunden gerührt. Der resultierende Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Dichlormethan gewaschen und getrocknet. Säulenchromatographie an Kieselgel (DCM/ MeOH 60:40) ergab 539 mg von **11** (86.9%) in Form eines braungelben Feststoffes.

**DC:**  $R_f = 0.57$  (DCM/ MeOH 60:40).

**Fp.:** 194 °C

**$^1\text{H-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 400 MHz),  $\delta$  [ppm] = 9.27 (*s*, 1H, NH-C(=S)), 9.24 (*s*, 1H, NH), 8.05 (*d*,  $^3J = 9.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.26 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, CH-C-NH-(C=S), CH-C-NH-C(=S)), 7.14 (*d*,  $^3J = 8.7$  Hz, CH-CH-C-NH-C(=S), CH-CH-C-NH-C(=S)), 6.99 (*d*,  $^3J = 9.2$  Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 3.86 (*t*,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 2.36 (*t*,  $^3J = 4.8$  Hz, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 2.20 (*s*, 3H, N-CH<sub>3</sub>).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (DMSO- $D_6$ , 100 MHz),  $\delta$  [ppm] = 182.0 (NH-C(=S)), 151.6 (C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 138.2 (C-CH-CH-C-NH-C(=S)), 137.3 (C-NO<sub>2</sub>),

136.9 (C-NH-C(=S)), 127.0 (CH-C-NH-C(=S), CH-C-NH-C(=S)), 126.7 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 121.3 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 113.6 (CH-CH-C-NH-C(=S), CH-CH-C-NH-C(=S)), 54.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 48.3 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>), 45.8 (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>3</sub>).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3071 (w), 2936 (w), 1608 (w), 1590 (m), 1517 (s), 1464 (m), 1396 (w), 1364 (w), 1285 (vs), 1258 (w), 1237 (vs), 1177 (m), 1143 (m), 1109 (vs), 1041 (w), 999 (s), 915 (w), 824 (vs), 779 (w), 748 (s), 727 (m), 691 (w), 627 (m), 517 (w), 484 (s).

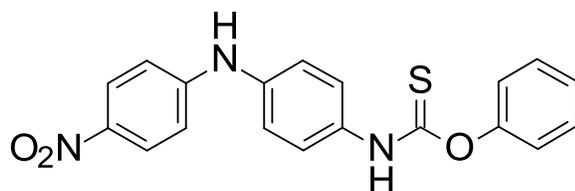
**MS (ESI+):** m/z (%) = 372 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>S  
ber.: 371.1416                      gef.: 371.1429

**EA:** ber.: C: 58.20      H: 5.70      N: 18.85  
gef.: C: 58.01      H: 5.61      N: 18.81

Darstellung von 4-(4-Nitroanilin)phenylcarbamidthio-*O*-säurephenylester (**12**)

## Phenithionat



Mr = 365.40 g/mol

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S

753 mg Phenol (8.0 mmol, 4.0 eq) und 0.28 mL Triethylamin (2.0 mmol, 1.0 eq) wurden in 25 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst, 5 Minuten gerührt, mit 542 mg 4-Isothiocyanato-*N*-(4-nitrophenyl)anilin (**Amoscanat**, **10**, 2.00 mmol, 1.0 eq) versetzt und 36 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt. Säulenchromatographie an Kieselgel (EtOAc/ MeOH 95:5) ergab 143 mg von **12** (19.6%) in Form eines gelben Feststoffes.

**DC:** R<sub>f</sub> = 0.18 (EtOAc/ MeOH 95:5).

**Fp.:** 159 °C

**<sup>1</sup>H-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 400 MHz), δ [ppm] = 9.43 (*s*, 1H, NH), 9.25 (*s*, 1H, NH-C(=S)), 8.07 (*d*, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 7.37 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.9 Hz, 2H, CH-C-NH-(C=S), CH-C-NH-C(=S)), 7.23 (*d*, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H, CH-CH-C-NH-C(=S), CH-CH-C-NH-C(=S)), 7.14-7.06 (*m*, 4H, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>, O-C-CH, O-C-CH), 6.75-6.67 (*m*, 3H, O-C-CH-CH, O-C-CH-CH, O-C-CH-CH).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (DMSO-D<sub>6</sub>, 100 MHz), δ [ppm] = 157.9 (NH-C(=S)), 150.0 (O-C), 140.6 (C-CH-CH-C-NO<sub>2</sub>), 139.4 (C-NO<sub>2</sub>), 133.3 (C-CH-CH-C-NH-C(=S)), 129.9 (O-C-CH-CH, O-C-CH-CH), 127.8 (CH-C-NH-C(=S), CH-C-NH-C(=S)), 126.6 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 124.3

(C-NH-C(=S)), 121.0 (C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH, C(NO<sub>2</sub>)-CH-CH), 119.3 (O-C-CH-CH-CH), 115.8 (CH-CH-C-NH-C(=S), CH-CH-C-NH-C(=S)), 115.0 (O-C-CH, O-C-CH).

**IR (ATR):**  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3110 (w), 3079 (w), 3002 (w), 2981 (w), 1616 (m), 1601 (w), 1509 (s), 1461 (w), 1435 (w), 1421 (m), 1407 (m), 1340 (vs), 1316 (w), 1280 (w), 1237 (w), 1218 (s), 1164 (m), 1108 (w), 1068 (w), 1035 (m), 1016 (m), 998 (w), 967 (w), 927 (m), 886 (w), 862 (m), 851 (m), 819 (w), 736 (w), 705 (s), 625 (w), 565 (w), 514 (w), 495 (s), 455 (w).

**MS (ESI+):** m/z (%) = 366 (100, [M+H]<sup>+</sup>)

**HRMS (EI+) :** m/z für C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S  
ber.: 365.0834                      gef.: 365.0861

**EA:** ber.: C: 62.45      H: 4.14      N: 11.50  
gef.: C: 62.49      H: 4.10      N: 11.40

**ERKLÄRUNG**

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

**Synthese und biologische Testung  
von  
Biarylalkylcarbonsäure-Derivaten  
und  
Dithiocarbamat-Derivaten  
als potentielle anthelmintische Wirkstoffe  
gegen  
*Schistosoma mansoni***

selbständig ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen bedient habe. Alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate sind als solche gekennzeichnet.

Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Marburg, den 17.05.2016

.....  
(Unterschrift mit Vor- und Zuname)

