

*Ekkehard Winterfeldt und Jutta Margrit Nelke*

Additionen an die Dreifachbindung, VIII<sup>1)</sup>

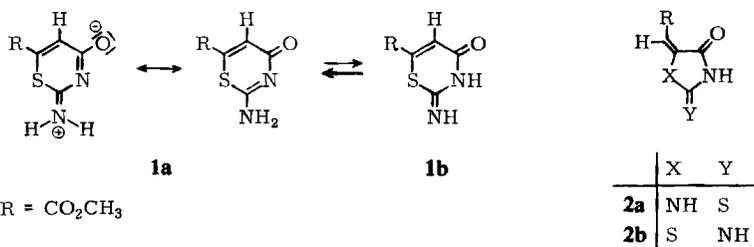
## Struktur und Reaktionen des Adduktes aus Thioharnstoff und Acetylendicarbonester

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Es wird über eine glatt verlaufende Ringöffnung in der Thiazinreihe berichtet. Konstitution und Enamin-Imin-Tautomerie der untersuchten Aminothiazine werden mit Hilfe spektroskopischer Methoden geklärt.

Da wir planten, die Donatorwirkung des Schwefels bei Additionen an aktivierte Dreifachbindungen zu untersuchen<sup>2)</sup>, stellten wir aus Thioharnstoff und Acetylendicarbonester die Verbindung **1** als Modells substanz dar, die schon früher von einer russischen<sup>3)</sup> und einer japanischen<sup>4)</sup> Arbeitsgruppe beschrieben worden ist.



Aus der Literatur war jedoch zu Beginn unserer Untersuchungen keine absolute Klarheit über die Struktur zu gewinnen. Während *Iwanami* die Struktur **2a** vorschlägt, geben die russischen Autoren **2b** an. Die Tatsache aber, daß auch Propiolester unter Methanol-Abspaltung eine Verbindung vom Typ **1** liefert (H statt CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), deren IR-Spektrum große Ähnlichkeit mit dem Addukt aus Acetylendicarbonester zeigt, deutet auf die Struktur **1** auch für diese Substanz. Inzwischen wurde die Struktur **1** von *Lown* und *Ma* in überzeugender Weise gesichert<sup>5)</sup>, so daß wir hier nur über darüber hinausgehende Untersuchungen berichten werden. Saure Methanolyse von **1** liefert **3**, während saure Hydrolyse und anschließende Behandlung mit Diazomethan zu **4**

<sup>1)</sup> VII. Mittel.: *E. Winterfeldt, W. Krohn und H. Preuss*, Chem. Ber. **99**, 2572 (1966).

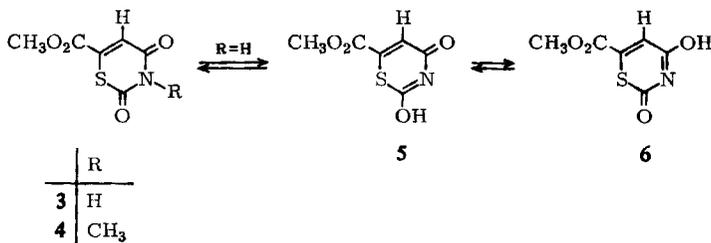
<sup>2)</sup> *E. Winterfeldt*, Chem. Ber. **100**, 3679 (1967), nachstehend.

<sup>3)</sup> *L. K. Mushkalo und G. Ya. Yangol*, Ukrain. Chem. J. **21**, 732 (1955); C. A. **50**, 16731 c (1956).

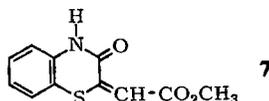
<sup>4)</sup> *Y. Iwanami, H. Saaki und H. Sakata*, J. chem. Soc. Japan **85**, 704 (1964).

<sup>5)</sup> *J. W. Lown und J. C. N. Ma*, Canad. J. Chem. **45**, 939 (1967).

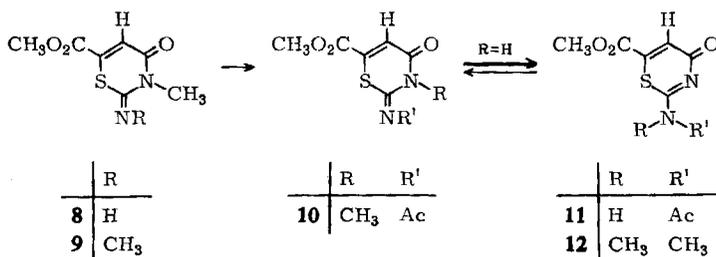
führt, in dessen Kernresonanzspektrum als charakteristische Signale das Singulett der N-CH<sub>3</sub>-Gruppe ( $\tau = 6.8$  [3]) und das des olefinischen Protons ( $\tau = 2.95$  [1]) aufzutreten. Zum Strukturbeweis entschwefelte man **4** mit Raney-Nickel und erhielt nach Destillation *N*-Methyl-succinimid.



In guter Übereinstimmung mit der Struktur **1** für das Addukt mit Thioharnstoff steht übrigens auch die kürzlich publizierte Struktur **7** für das Hauptprodukt aus *o*-Amino-thiophenol und Acetylendicarbonester<sup>6)</sup>. Auch hier nimmt also im Primärschritt der Schwefel die Rolle des Donators.



Nützlich für die Untersuchung des Enamin-Imin-Gleichgewichtes sind die Methylierungsprodukte **8** und **9**, die in einfacher Weise durch Erhitzen mit Methyljodid in Dimethylsulfoxid gewonnen werden, sowie das *N*-Acetat **10**. Alle drei Verbindungen zeigen ein olefinisches Proton bei niedrigem Feld, wie bei der Fumaresterkonfiguration der Doppelbindung zu erwarten.



Die spektralen Daten dieser Verbindungen lassen nun auch eine Klärung der Frage der Enamin-Imin-Tautomerie in diesen Verbindungen zu. Beim Übergang von **1** nach **8** verschiebt sich nämlich das UV-Maximum um etwa 30 m $\mu$  ins Langwellige; außerdem verschwindet eine intensive IR-Bande, die in der Verbindung **1** bei 1560/cm auftritt und die wir der sehr polaren CN-Doppelbindung zuordnen. Eine solche Bande tritt auch bei vinylogenen Amidinen oder Urethanen auf, und dieses System liegt hier in der Gruppierung H<sub>2</sub>N-C=N-C=O ebenfalls vor.

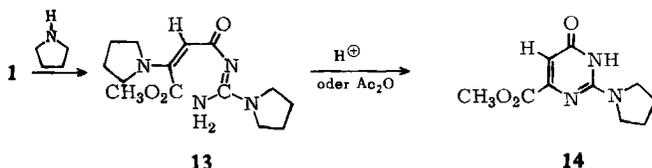
Die Dimethylverbindung **9** zeigt völlig analoge spektrale Daten. Die Tatsache aber, daß **9** im NMR-Spektrum ein 6-Protonen-Singulett bei  $\tau = 6.7$  aufweist — ein etwas

<sup>6)</sup> S. M. Kalbag, M. D. Nair, P. Rajagopalan und C. N. Talaty, Tetrahedron [London] **23**, 1911 (1967).

unerwarteter Befund, der eher auf **12** als auf **9** deutet — veranlaßte uns, eine saure Methanolyse durchzuführen. Diese lieferte aus **8** und **9** in guter Ausbeute **4**, dessen Struktur durch Abbau gesichert ist. Zusätzlich haben wir uns überzeugt, daß **3** unter den Bedingungen der Reaktion nicht methyliert wird.

Damit ist also die Enamin-Struktur für **1** und die Imin-Form für die Methylierungsprodukte **8** und **9** gesichert, die Identität der Methylsignale von **9** ist offenbar rein zufälliger Art. Dieses Ergebnis steht in bester Übereinstimmung mit einer kürzlich publizierten NMR-Analyse von Aminothiazolidinonen, für die die Autoren eine Formulierung analog **1a** vorschlagen<sup>7)</sup>, also die dipolare mesomere Grenzform der Enamin-Struktur. Die charakteristischen Daten, die neben den NMR-Signalen herangezogen werden können, sind das längerwellige UV-Maximum der Imin-Tautomeren und das Auftreten der intensiven IR-Bande bei 1550–1560/cm in der Enamin-Form. Diese Bande tritt auch bei den beiden *N*-Acetylderivaten **10** und **11** auf; da **11** zusätzlich ein Signal bei 6.5 [1] aufweist — nach *Cherbuliez*<sup>8)</sup> also ein Proton, das nicht am Ringstickstoff steht — weisen wir diesen Substanzen die Strukturen **10** und **11** zu.

Bei der Schwerlöslichkeit von **1** war es interessant festzustellen, daß sich die Verbindung sehr rasch und glatt in sekundären Aminen löst. Eine genauere Untersuchung mit Pyrrolidin als Base zeigt jedoch, daß eine momentane, sehr glatt und quantitativ ablaufende Reaktion einsetzt. Dampft man sofort nach dem Auflösen das Amin i. Vak. ab, so erhält man eine gut kristallisierende Verbindung, der auf Grund der spektralen und analytischen Daten die Konstitution **13** zukommt.



**13** enthält keinen Schwefel mehr, die Lage des olefinischen Protons bei 5.65  $\tau$  [1] ist gut mit der Aminomaleinester-Struktur vereinbar<sup>9)</sup>, außerdem tritt neben dem Methylestersignal (6.4  $\tau$  [3]) und den Signalen für die Pyrrolidinringe ein breites 2-Protonen-Signal bei 2.47  $\tau$  auf, das den Protonen der NH<sub>2</sub>-Gruppe zugeordnet wird.

Auch die IR-Daten stehen in bester Übereinstimmung mit dieser Struktur (s. Versuchsteil). Diese Ringöffnung läuft mit überraschender Leichtigkeit ab; während wir noch mit dieser Reaktion beschäftigt waren, wurde über ähnliche, glatt ablaufende Ringöffnungsreaktionen an Oxazolen<sup>10)</sup> und an Nitrothiazolen<sup>11)</sup> berichtet. Bei der Behandlung mit Säuren oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid cyclisiert **13** glatt unter Verlust eines Pyrrolidinringes zu **14**.

Nicht ganz zweifelsfrei auszuschließen ist jedoch die tautomere Form, obwohl bei dieser die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zu erwarten wäre<sup>12)</sup>.

7) *W. Reeve und M. Nees*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 647 (1967).

8) *E. Cherbuliez, Br. Baehler, O. Espejo, S. Jaccard, H. Jindra und J. Rabinowitz*, Helv. chim. Acta **49**, 2408 (1966); **50**, 331 (1967).

9) *E. Winterfeldt und H. Preuss*, Chem. Ber. **99**, 450 (1966).

10) *M. F. Saettone und A. Marsili*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 6009.

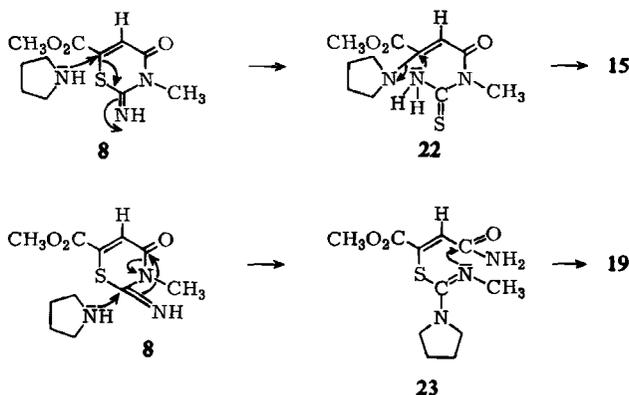
11) *A. O. Ilvespää*, 1. Deutsches Symposium über heterocyclische Chemie, Stuttgart, 1966.

12) *R. Huisgen, K. Herbig, A. Siegl und H. Huber*, Chem. Ber. **99**, 2526 (1966).



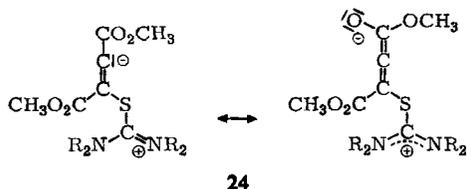
vorsichtige Behandlung mit Natriummethylat liefert **17**, dessen Iminform aus den spektralen Daten nach den oben erwähnten Kriterien abgelesen werden kann. **17** läßt sich leicht kristallin und rein aus dem Reaktionsansatz isolieren, wenn man sofort nach dem Abdampfen des Pyrrolidins mit Essigester versetzt. **17** erweist sich nach UV- und IR-Spektrum sowie dünnstichtchromatographischem Verhalten als identisch mit dem Produkt aus der Methylatbehandlung von **16**. Erhitzen mit Acetanhydrid überführt **17** erwartungsgemäß wiederum in **16**. Da **15** und **16** die Hauptprodukte der Reaktion sind, ist zu schließen, daß bei der Monomethylverbindung **8** der Angriff an der Imingruppe langsamer erfolgt als bei der Enaminform in **1** und daß daher die Aminolyse der Estergruppe bereits erheblich konkurrieren kann.

Die Bildung von **15** kann über **22** und anschließende Recyclisierung verstanden werden, und zur Entstehung von **19** wird Angriff an der Imingruppe unter Öffnung der Lactamgruppe zu **23** mit anschließender Cyclisierung unter Wasserabspaltung und Demethylierung diskutiert.



Dieses Ergebnis zeigt, daß mit einer glatten und einsinnig verlaufenden Ringöffnung nur bei den unsubstituierten Aminothiazinen zu rechnen ist. Ein Versuch, die Dimethylverbindung **9** in diese Reaktion einzusetzen, lieferte keine definierten Reaktionsprodukte.

Für den Angriff des Thioharnstoffs auf die Dreifachbindung folgt jedenfalls aus den oben erwähnten Ergebnissen, daß auf dem Wege zu **1** mit einem Primärkomplex der allgemeinen Struktur **24** zu rechnen ist, der sich für  $R = H$  nachträglich über Proto-



tropie und Cyclisierung stabilisiert. Die Bildung dieses Primärkomplexes sollte aber von den Resten  $R$  unabhängig sein, d. h. auch substituierte Thioharnstoffe sollten **24** liefern. Über entsprechende Versuche mit Tetramethylthioharnstoff berichten wir in der folgenden Mitteilung.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *ERP-Sondervermögen* danken wir für die wirksame Unterstützung dieser Arbeiten. Der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigs-hafen, sei für bereitgestellte Chemikalien und Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für großzügige Förderung dieser Arbeiten gedankt.

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Chloroform oder in KBr (Preßlinge) mit dem Beckman IR-4-Spektrophotometer und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DK I aufgenommen. Die Schmelzpunkte ermittelte man mit der Koflerbank. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

*Addition von Thioharnstoff an Acetylendicarbonsäure-dimethylester:* 2.0 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* löste man in 50 ccm Methanol und versetzte mit einer Lösung von 1.3 g *Thioharnstoff*. Nach wenigen Minuten schieden sich Kristalle ab. Nach 5 Stdn. im Eisschrank saugte man ab und erhielt 2.5 g (98%) **1** vom Schmp. 278° (Zers.).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 278 (12100), 305 m $\mu$  (Schulter). IR: C=O 1715, 1680, C=C 1620, C=N— 1560, NH<sub>2</sub> bzw. NH 3310/cm.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (186.2) Ber. C 38.70 H 3.25 N 15.04 S 17.22  
Gef. C 38.41 H 3.26 N 15.06 S 17.09

*Methanolyse von 1:* Erhitzte man 1.0 g **1** in gesätt. *methanolischer Salzsäure* 4 Stdn. auf dem Wasserbad, so erhielt man nach Abtrennen des Ammoniumchlorids 800 mg (80%) **3** vom Schmp. 166° (aus Äther).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 298 m $\mu$  (7850). IR: C=O 1750, 1700, 1670, C=C 1620/cm. NMR: olefin. Proton 3.02  $\tau$  [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.15 [3].

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>S (187.2) Ber. C 38.49 H 2.70 N 7.48 Gef. C 38.39 H 2.74 N 7.30

Das gleiche Produkt erhält man, wenn man 1.0 g **1** 2 Stdn. mit *konz. Salzsäure* auf dem Wasserbad erhitzt, die dabei ausfallende kristalline Säure absaugt und über Nacht mit gesätt. *methanolischer Salzsäure* verestert. Verestert man jedoch in Methanol durch langsames Zutropfen einer ätherischen *Diazomethanlösung* bis zum Neutralpunkt, so erhält man 650 mg **4** (60%); nach Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Äther Schmp. 111°.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 255 (8450), 307 m $\mu$  (7900). IR: C=O 1690, 1735, C=C 1620/cm. NMR: olefin. Proton 2.95  $\tau$  [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.13 [3], N—CH<sub>3</sub> 6.8 [3].

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub>S (201.2) Ber. C 41.79 H 3.51 N 6.96 S 15.93  
Gef. C 41.02 H 3.51 N 6.85 S 15.74

*Raney-Nickel-Entschwefelung von 4:* Zu 100 mg **4** in 5 ccm Methanol gab man 1 g Raney-Nickel und rührte 12 Stdn. bei Raumtemperatur, filtrierte sodann, dampfte ein und erhielt bei der Kugelrohrdestillation i. Vak. 30 mg (54%) *N-Methyl-succinimid*, nach IR-Spektrum und dünnschichtchromatographischem Verhalten identisch mit einer authent. Probe.

*Methylierung von 1:* Aus 1.2 g **1** in 30 ccm Dimethylsulfoxid und 2.1 g *Methyljodid*. Nach 2 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad goß man in 120 ccm Eiswasser und schüttelte mehrfach mit Methylchlorid aus. Den Auszug schüttelte man mit gesätt. Natriumthiosulfatlösung, dann mit gesätt. Kaliumchloridlösung und dampfte i. Vak. ein. Aus Aceton/Äther 900 mg **8** (68%) vom Schmp. 169° (aus Methanol).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 307 m $\mu$  (13400). IR: NH 3430, C=O 1720, 1695, C=C 1610, 1645/cm. NMR: N—H 1.75  $\tau$  [1], olefin. Proton 3.1 [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.17 [3], N—CH<sub>3</sub> 6.68 [3].

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (200.2) Ber. C 42.00 H 4.03 N 14.00 S 16.01  
Gef. C 41.94 H 4.04 N 14.05 S 15.72

Setzte man 500 mg **1** in 3 ccm Dimethylsulfoxid mit 2 g *Methyljodid* um, so erhielt man auf analoge Weise 280 mg **9** (48 %) vom Schmp. 157° (aus Äther).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 307 m $\mu$  (13500). IR: C=O 1710, C=C 1610, 1650/cm. NMR: olefin. Proton 3.1  $\tau$  [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.13 [3], N—CH<sub>3</sub> 6.70 [6].

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S (214.2) Ber. C 44.86 H 4.71 N 13.08 S 14.97  
Gef. C 44.70 H 4.67 N 13.12 S 14.69

*Hydrolyse von 9*: 50 mg **9** wurden in 10 ccm 1 *n* methanolisch-wäßr. HCl (9 ccm *Methanol*/1 ccm *konz. Salzsäure*) 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Äther erhielt man 28 mg **4**, mit dem oben erwähnten Produkt identisch nach UV- und IR-Spektrum sowie dünnschichtchromatographischem Verhalten. In gleicher Weise behandelte man **8** und erhielt ebenfalls **4**.

*Acetylierung von 1*: 250 mg **1** erhitzte man in 10 ccm *Acetanhydrid* 5 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend dampfte man i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Aceton/Äther, wobei man 180 mg (59 %) **11** vom Schmp. 262° (*Zers.*) erhielt.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 280 (14700), 318 m $\mu$  (10800). IR: C=O 1730, 1700, C=C 1625, C=N—1550/cm. NMR: olefin. Proton 3.2  $\tau$  [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.2 [3], CO—CH<sub>3</sub> 7.7 [3], N—H 6.5 [1] (breit).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (228.2) Ber. C 42.10 H 3.54 N 12.28 S 14.05  
Gef. C 41.20 H 3.52 N 12.29 S 14.26

In gleicher Weise setzte man **8** um und erhielt mit 65 % Ausb. **10** vom Schmp. 153° (aus Aceton/Äther).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 312 m $\mu$  (15400). IR: C=O 1720, 1680, C=N—1550/cm. NMR: olefin. Proton 3.05  $\tau$  [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.15 [3], N—CH<sub>3</sub> 6.63 [3], CO—CH<sub>3</sub> 7.63 [3].

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S (242.2) Ber. C 44.65 H 4.17 N 11.57 Gef. C 44.40 H 4.20 N 11.60

*Aminolyse von 1*: 1.0 g **1** löste man langsam bei Raumtemperatur in 20 ccm *Pyrrolidin* (etwa 5 Min.), dampfte dann i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Aceton. Man erhielt 1.3 g **13** (82 %), Schmp. 182° (*Zers.*).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 247 (21300), 286 m $\mu$  (23100). IR: C=O 1670, C=N—1570, NH 3500/cm. NMR: —NH<sub>2</sub> 2.47  $\tau$  [2], olefin. Proton 5.65 [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.40 [3],  $\alpha$ -Pyrrolidin-Protonen 6.60 [8],  $\beta$ -Pyrrolidin-Protonen 8.10 [8].

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (294.3) Ber. C 57.13 H 7.53 N 19.04 Gef. C 56.64 H 7.74 N 19.38

Das gleiche Produkt erhält man auch aus dem *N-Acetat* **11**, offenbar unter vorgeschalteter Aminolyse der Acylgruppe.

*Recyclisierung von 13 zum Pyrimidon 14*: 1.3 g **13** erhitzte man in 15 ccm *Acetanhydrid* 1 Stde. unter Rückfluß, dampfte i. Vak. ein und erhielt (aus Aceton) 800 mg **14** (81 %), Schmp. 178°.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 296 m $\mu$  (22700). IR: NH 3410, C=C 1610, C=O 1660, 1690, C=N—1560/cm. NMR: NH 0.95  $\tau$  [1], olefin. Proton 4.18 [1], CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 6.22 [3],  $\alpha$ -Pyrrolidin-Protonen 6.30 [4],  $\beta$ -Pyrrolidin-Protonen 7.90 [4].

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (223.2) Ber. C 53.81 H 5.87 N 18.82 Gef. C 53.83 H 5.95 N 19.12

*Aminolyse von 8*: 1.00 g **8** löste man in 20 ccm *Pyrrolidin*, beließ 10 Min. bei Raumtemperatur, dampfte i. Vak. ein, nahm in 20 ccm *Acetanhydrid* auf, kochte 1 Stde. unter Rück-

fluß, verdampfte i. Vak., nahm in 5 ccm Aceton auf und saugte nach mehrstündigem Aufbewahren im Eisschrank 270 mg **15** ab, Schmp. 188°.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 346 (20000), 390  $m\mu$  (7950). IR: NH 3400, C=O 1690, 1740, C=C 1660/cm. NMR: NH  $-0.1 \tau$  [1], olefin. Proton 4.14 [1],  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  6.18 [3], N- $\text{CH}_3$  6.67 [3].

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (200.2) Ber. C 42.00 H 4.03 N 14.00 S 16.01  
Gef. C 41.50 H 4.01 N 14.67 S 15.81

Die zurückbleibende Mutterlauge engte man vorsichtig auf dem Wasserbad ein und spritzte mit Äther bis zur beginnenden Trübung an. Nach mehrstd. Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt, und nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton erhielt man 80 mg **19**, Schmp. 190°.

UV:  $\lambda_{\max}(\epsilon)$  269 (7200), 309  $m\mu$  (5900). IR: NH 3350 (breit), C=O 1690, 1735, C=C 1640, C=N— 1500/cm. NMR: NH  $-0.25 \tau$  [1], olefin. Proton 3.77 [1],  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  6.30 [3],  $\alpha$ -Pyrrolidin-Protonen 6.30 [4],  $\beta$ -Pyrrolidin-Protonen 8.00 [4].

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (239.3) Ber. C 50.19 H 5.47 N 17.56 S 13.40  
Gef. C 49.63 H 5.44 N 17.70 S 12.86

Die vereinigten Mutterlaugen dampfte man zur Trockne, filtrierte mit Äther über die zwanzigfache Menge Kieselgel, dampfte das Eluat ein, nahm in wenig Äther auf, beließ 2 Stdn. im Eisschrank und saugte 180 mg **16** ab, Schmp. 135°.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 329  $m\mu$  (15500). IR: C=O 1715, 1665, C=C 1630, C=N— 1520/cm. NMR: olefin. Proton 2.78  $\tau$  [1],  $\alpha$ -Pyrrolidin-Protonen 6.4 [4], N- $\text{CH}_3$  6.68 [3], CO- $\text{CH}_3$  7.68 [3],  $\beta$ -Pyrrolidin-Protonen 8.00 [4].

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$  (281.3) Ber. C 51.23 H 5.37 N 14.94 S 11.40  
Gef. C 51.43 H 5.61 N 15.24 S 11.39

Ließ man 50 mg **16** 15 Stdn. in einer Lösung von 100 mg *Natrium* in 10 ccm *Methanol* stehen, goß dann in Wasser und schüttelte mehrfach mit Methylenchlorid aus, so erhielt man nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. 30 mg **17**, Schmp. 249° (aus Aceton).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 270 (Schulter), 317  $m\mu$  (12700). IR: NH 3310, C=O 1710, C=C und C=N— 1610/cm. NMR: olefin. Proton 2.85  $\tau$  [1],  $\alpha$ -Pyrrolidin-Protonen 6.40 [4], N- $\text{CH}_3$  6.7 [3],  $\beta$ -Pyrrolidin-Protonen 8.00 [4].

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$  (239.3) Ber. C 50.18 H 5.47 N 17.56 Gef. C 50.25 H 5.40 N 17.59

Die gleiche Verbindung erhält man, wenn man nach der Aminolyse das Pyrrolidin i. Vak. abdampft und den Rückstand in Essigester aufnimmt. Das dann auskristallisierende Produkt erweist sich nach UV- und IR-Spektrum sowie dünnschichtchromatographischem Verhalten als identisch mit **17**.

*Hydrolyse von 19*: 200 mg **19** erhitzte man in 5 ccm *konz. Salzsäure* 5 Stdn. auf dem Wasserbad, kühlte mit Eiswasser und saugte die Kristalle ab, Ausb. 63% **20**, Schmp. 287° u. Zers. (aus Aceton).

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 267 (12700), 323  $m\mu$  (3500). IR: C=O 1715, 1735, C=C 1640, C=N— 1500/cm. NMR: olefin. Proton 3.3  $\tau$  [1],  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  6.12 [3].

$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (186.2) Ber. C 38.70 H 3.25 N 15.04 Gef. C 39.13 H 3.27 N 15.31

Behandelte man **20** in Methylenchlorid mit äther. *Diazomethanlösung* bis zur Erreichung des Neutralpunktes, so erhielt man **21**, Schmp. 135° (aus Äther), Ausb. 90%.

UV:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 234 (7000), 316  $m\mu$  (6700). IR: C=O 1730, 1680, C=C 1650, C=N— 1500/cm. NMR: olefin. Proton 3.1  $\tau$  [1],  $\text{OCH}_3$  6.08 [3],  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  6.48 [3], N- $\text{CH}_3$  7.32 [3].

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (214.2) Ber. C 44.86 H 4.71 N 13.08 Gef. C 44.61 H 4.74 N 13.06