

Cycloaddition von „Isocyanketen“ an Benzophenonanil und Thioimidsäureester zu β -Lactamen

Inga Hoppe und Ulrich Schöllkopf*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
D-3400 Göttingen, Tammannstr. 2

Eingegangen am 12. Juni 1975

Aus Kalium-isocyanacetat (2) erhält man mit Vilsmeier-Reagens (3) Isocyanacetylchlorid (4). Dessen Umsetzung mit Benzophenonanil (6) oder den Thioimidsäureestern 13 in Gegenwart von Triäthylamin liefert – möglicherweise über Isocyanketen (5) als Zwischenstufe – die Isocyan-substituierten β -Lactame (7a und 14a, b). Bei diesen läßt sich am Isocyan-tragenden Kohlenstoffatom das Wasserstoffatom baseninduziert gegen Elektrophile austauschen. Bei 14a wurde die Isocyangruppe mit *p*-Toluolsulfonsäure-hydrat in die Aminogruppe übergeführt, wobei der β -Lactam-Ring intakt blieb.

Cycloaddition Reaction of "Isocyanoketene" to Benzophenone Anil and Thioimides: Formation of β -Lactames

Potassium cyanoacetate (2) reacts with Vilsmeier reagent (3) to give isocyanacetyl chloride (4). This yields with benzophenone anil (6) or alkyl thioimides (13) in the presence of triethylamine – possibly *via* isocyanoketene (5) – the isocyan-substituted β -lactams 7a and 14a, b. The hydrogen atom at the carbon atom carrying the isocyan group undergoes base-induced exchange for electrophiles. In 14a the isocyan group was converted into the amino group by *p*-toluolsulfonic acid monohydrate without opening of the β -lactam ring.

Die präparative Bedeutung der Ketene beruht u. a. darauf, daß sie nach *Staudinger* mit Olefinen zu Cyclobutanonen, mit Schiffschen Basen zu β -Lactamen reagieren können^{1,2}. Für Synthesen von Strukturvarianten des Penicillins und Cephalosporins sind insbesondere solche Ketene von Interesse, die am Ketenkohlenstoffatom eine maskierte Aminogruppe tragen, welche auf der Stufe des β -Lactams in die Aminogruppe umgewandelt werden kann. Bekannt sind Versuche mit Phthalimido-³ und Azidoketen⁴.

Die Isocyangruppe besitzt als maskierte Aminogruppe mehrere Vorteile; sie ist im alkalischen Medium stabil und sauer so leicht zur Aminogruppe hydrolysierbar, daß der β -Lactamring intakt bleibt⁵. Außerdem erlaubt sie wegen ihres acidifizierenden

¹) D. Seebach in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/4, S. 180 ff, Thieme-Verlag, Stuttgart 1971.

²) J. C. Sheehan und E. J. Corey, *Organic Reactions*, Bd. 9, S. 388, J. Wiley, New York 1957.

³) Vgl. Lit.²), dort S. 400 ff.

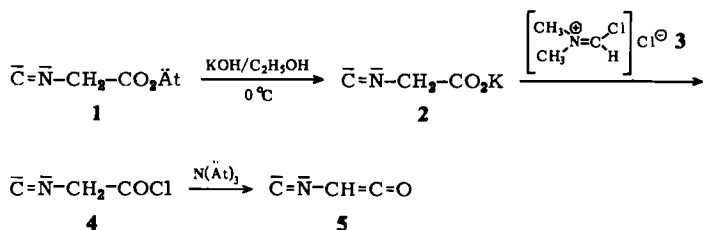
⁴) Vgl. A. K. Bose, G. Spiegelman und M. S. Manhas, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4506 (1968); R. N. Guthikonda, L. D. Cama und B. G. Christensen, ebenda **96**, 7584 (1974).

⁵) Zu Versuchen am 6-Isocyanpenicillinsäure-äthylester s. P. H. Bentley und J. P. Clayton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 278.

Effektes⁶⁾ auf der Stufe des Isocyan- β -lactams (Typ **7a**) die basenkatalysierte Einführung von Elektrophilen und die Epimerisierung am Isocyan-tragenden Kohlenstoffatom⁵⁾. Deshalb bemühen wir uns im Rahmen unserer Versuche mit α -metallierten Isocyaniden um Zugänge zum Isocyaneten (**5**). In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über Umsetzungen von Isocyanacetylchlorid (**4**) mit Triäthylamin in Gegenwart von Schiffschen Basen und Thioimidsäureestern als Keten-Fänger.

Bei den zu β -Lactamen führenden Synthesen aus Schiffschen Basen, Säurechloriden und Aminen ist umstritten, ob wirklich in allen Fällen – oder überhaupt – das Keten als Zwischenstufe durchlaufen wird. Die Cycloaddition könnte bereits auf der Stufe des Säurechlorids beginnen⁷⁾. Dieser Vorbehalt gilt auch für die vorliegende Studie, doch möchten wir der Einfachheit halber Isocyaneten (**5**) als Zwischenstufe formulieren.

Ausgehend von Isocyanessigsäure-äthylester (**1**) erhielten wir mit Kaliumhydroxid in Äthanol bei 0°C Kalium-isocyanacetat (**2**)⁸⁾. Dieses wurde in Methylenechlorid mit frisch vorbereitetem Vilsmeier-Reagens (**3**)⁹⁾ behandelt, wobei eine Lösung des Isocyanacetylchlorids (**4**) resultierte. Um daraus in situ „Isocyaneten (**5**)“ freizusetzen, tropfte man die Lösung bei -60°C zum Gemisch des Azomethins oder Thioimidsäureesters und Triäthylamin.



Zum Nachweis des Isocyanacetylchlorids (**4**) – oder eines ihm äquivalenten Acylierungsreagens aus **2** und **3** – versetzte man in einem Versuch mit Diäthylamin, wobei man *N,N*-Diäthylisocyanacetamid, $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, erhielt.

Ergebnisse der Abfangversuche

Mit Benzophenonanil (**6**) erhielten wir zu ca. 40% ein gelbes Öl, bei dem es sich um ein 1:2-Tautomerengemisch von 3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-2-azetidinon (**7a**) und des Enols **8a** handelt. Beim Aufbewahren kristallisierte das Öl vollständig als **7a**.

Das mit Kalium-*tert*-butylat (in Tetrahydrofuran) aus **7a/8a** erhältliche Kalium-Derivat **7b** lieferte mit Benzylbromid 3-Benzyl-3-isocyan-1,4,4-triphenyl-2-azetidinon (**7c**), mit Methyljodid 3-Isocyan-3-methyl-1,4,4-triphenyl-2-azetidinon (**7d**) und mit Chlortrimethylsilan ein Gemisch aus 3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-3-trimethylsilyl-2-azetidinon (**7e**) und 3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-2-trimethylsilyloxy-2-azetin (**8b**). Die Um-

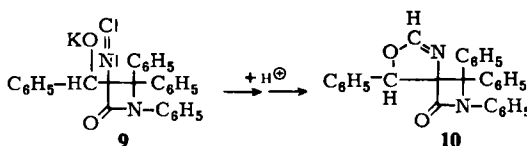
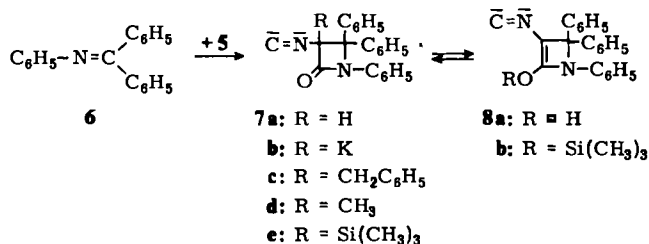
⁶⁾ U. Schöllkopf und F. Gerhart, *Angew. Chem.* **80**, 842 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 805 (1968); Zusammenfassung: D. Hoppe, *Angew. Chem.* **86**, 878 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 789 (1974).

⁷⁾ Vgl. A. K. Bose, Y. H. Chiang und M. S. Manhas, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4091, dort weitere Lit.

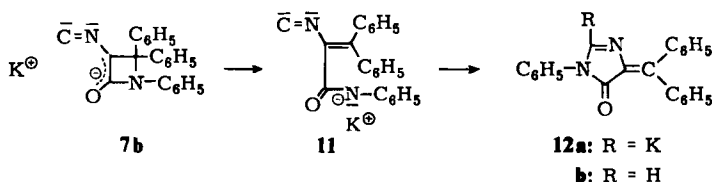
⁸⁾ U. Schöllkopf und D. Hoppe, unveröffentlicht.

⁹⁾ H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid und H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1653 (1959).

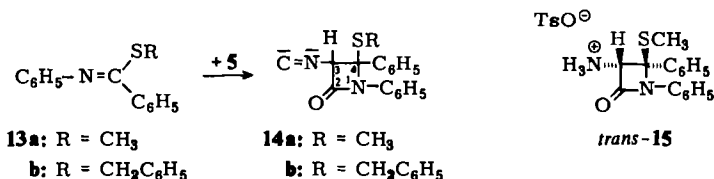
setzung mit Benzaldehyd – in Dimethylformamid als Solvens mit Kaliumcarbonat als Base¹⁰⁾ – ergab über das Addukt **9** 1,4,4,5'-Tetraphenylspiro[azetidin-3,4'-oxazolin]-2-on (**10**).



Mit dem relativ reaktionsträgen Benzophenon setzte sich das Kalium-Derivat **7b** nicht mehr um; als man das Gemisch mehrere Stunden bei Raumtemp. hielt, isolierte man 1-Phenyl-4-(diphenylmethyl)-2-imidazolin-5-on (**12b**). Offenbar erleidet **7b** bei Raumtemp. allmählich electrocyclische Ringöffnung – eine bei β -Lactamen bisher noch nicht beobachtete Reaktion – zum Anion **11** des 2-Isocyan-3,3-diphenylacrylanilids, welches über die Isocyangruppe zu **12a** cyclisiert, das bei der Aufarbeitung in Form von **12b** anfällt.



Mit *N*-(Phenyl)thiobenzimidazole-methylester und -benzylester (**13a, b**) ließ sich **5** in Form von 3-Isocyan-4-methylthio-1,4-diphenyl-2-azetidinon (**14a**) bzw. 4-Benzylthio-3-isocyan-1,4-diphenyl-2-azetidinon (**14b**) abfangen, wenngleich nur zu 18 bzw. 15%.

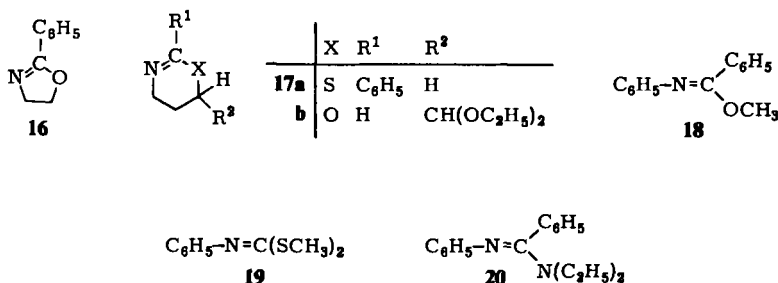


14a, b fielen als 1.3 : 1 bzw. 2 : 1-*trans/cis*-Diastereomergemische an. Die Konfigurationen ließen sich aufgrund des Anisotropieeffektes der 4-Phenylgruppe NMR-spektroskopisch zuordnen. Beim *cis*-Isomeren erfährt nämlich das zur Phenylgruppe *cis*-ständige

¹⁰⁾ Nach dem Vorbild von Lit. ⁵⁾.

3-H eine Abschirmung und absorbiert infolgedessen bei relativ hohem Feld. Im Unterschied zu **7a** läßt sich hier kein Enol nachweisen. Als man *cis/trans*-**14a** mit *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in Methylenechlorid reagieren ließ¹⁰⁾, erhielt man zu 55% das Ammoniumsalz *trans*-**15** des 3-Amino-4-methylthio-1,4-diphenyl-2-azetidinons.

Trotz dieser positiven Resultate konnte das „Isocyaneten“ unsere Erwartungen nicht erfüllen; denn Abfangversuche mit z. B. 2-Phenyl-2-oxazolin (**16**) oder 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-thiazin bzw. 6-(Diäthoxymethyl)-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin (**17a, b**), d. h. mit solchen Verbindungen, deren β -Lactame im Hinblick auf die Chemie der Penicilline oder Cephalosporine von Interesse wären, schlugen fehl. Das gleiche gilt für eine Reihe offenkettiger Imidsäureester, Dithiokohlensäureester oder Amidine wie z. B. **18**, **19** und **20**. Da jedoch bei Abfangversuchen eines Ketens oder Ketenoids¹¹⁾ der Reaktionserfolg entscheidend von der Versuchsführung abhängt, ist nicht ausgeschlossen, daß unter anderen Bedingungen die β -Lactame erhältlich sind.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG und der Dynamit Nobel AG, Troisdorf, für die gewährte Unterstützung.

Experimenteller Teil

Kalium-isocyanacetat (2): Zur Lösung von 6.0 g (0.11 mol) gepulvertem Kaliumhydroxid in 100 ml absol. Äthanol tropfte man bei 0°C unter Stickstoff 11.3 g (0.1 mol) Isocyanessigsäure-äthylester (**1**)¹²⁾ in 12 ml absol. Äthanol hinzu. Man rührte 2 h bei Raumtemp. nach, kühlte auf 0°C, filtrierte schnell, wusch mit je 25 ml eiskaltem Äthanol und Äther nach und trocknete i. Vak. über Phosphorpentoxid. Ausb. 11.5 g (93.5%), Schmp. 205°C (Zers.). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\tau = 6.3$ (t, *J* = 2 Hz, CH₂). – IR (KBr): 2190 (NC), 1620 cm⁻¹ (C=O).

Isocyanetylchlorid (4): Zur Suspension von 2.5 g (20 mmol) feingepulvertem **2** in 40 ml trockenem Methylenechlorid wurden bei –60°C unter N₂ 18 mmol des Vilsmeier-Reagens **3** (frisch hergestellt aus 2.15 g Thionylchlorid und 1.5 g trockenem DMF)⁹⁾ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Man ließ kurz auf –35°C aufwärmen und kühlte die orangefarbenen Lösung wieder auf –60°C. Die so erhaltene Lösung von **4** wurde in die unten beschriebenen Abfangversuche direkt eingesetzt.

¹¹⁾ Darunter verstehen wir eine Spezies, die so reagiert, als ob sie ein Keten wäre.

¹²⁾ Dargestellt aus *N*-Formylglycin-äthylester mit Phosphorylchlorid/Triäthylamin; vgl. U. Schöllkopf, D. Hoppe und R. Jentsch, Chem. Ber. **108**, 1580 (1975).

N,N-Diäthylisocyanacetamid: Um **4** zu charakterisieren, tropfte man zur vorstehend beschriebenen Lösung bei -60°C unter Stickstoff 3.0 g (40 mmol) Diäthylamin in 15 ml trockenem CH_2Cl_2 und rührte 30 min bei dieser Temp. Man destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, versetzte den Rückstand mit 50 ml trockenem Benzol, ließ 1 h bei 0°C stehen, filtrierte und chromatographierte das Rohprodukt an 200 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe I) mit Chloroform (R_F 0.5 im Dünnschichtchromatogramm). Ausb. 2.2 g (79%) gelbrotes Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 5.54$ (s, CH_2), 6.68 (t) und 8.82 (q) ($J = 8$ Hz, C_2H_5). — IR (Film): 2180 (NC), 1670 cm^{-1} (C=O).

3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-2-azetidion (**7a**) und *2-Hydroxy-3-isocyan-1,4,4-triphenyl-2-azetin* (**8a**): 4.2 g (20 mmol) Benzophenonanil (**6**) und 2.0 g (20 mmol) Triäthylamin wurden unter Stickstoff in 60 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und auf -60°C gekühlt. Man fügte tropfenweise die vorstehend beschriebene Lösung von **4** (im kühlbaren Tropftrichter auf -60°C gekühlt) in 2 h hinzu. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, fügte 50 ml trockenes Benzol hinzu, ließ 2–3 h bei 0°C stehen und filtrierte. Chromatographie an 200 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe II) mit Benzol und anschließend Chloroform lieferte 2.5 g (39.1%) 1:2-Tautomerengemisch **7a**/**8a** als gelbes Öl, das bei zwei bis dreitägigem Stehenlassen im Kühlschrank vollständig als **7a** kristallisierte. Schmp. 127°C (Chloroform/Äther 1:2).

7a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.6$ –3.1 (m, Phenyl-H), 4.86 (s, 3-H). — IR (KBr): 2150 (NC), 1770 cm^{-1} (C=O). — MS: $m/e = 324$ (M^+), 257, 205, 178.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 Gef. C 81.49 H 5.00

8a: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5$ –3.0 und 3.2–3.5 (m, Phenyl-H), 6.5 (br, s, OH, tauscht mit D_2O aus). — IR (Film): 2160 (NC), 3400 und 3500 (br., OH) cm^{-1} .

3-Formylamino-1,4,4-triphenyl-2-azetidion (**7a**, NHCHO statt NC): Die Mischung von 0.32 g (1 mmol) **7a** und 0.19 g (1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 10 ml Methylenchlorid wurde ca. 20 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 0.30 g (88%), Schmp. 187°C (Benzol/Äther 1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.2$ (m, CHO, nach Austausch mit D_2O s bei 2.06), 2.38 (m, NH, mit D_2O austauschbar), 2.4–3.2 (m, Phenyl-H), 4.17 (d, $J = 9$ Hz, 3-H, nach Austausch mit D_2O s bei 4.15). — IR (KBr): 3400–3500 (NH), 1760 (C=O Lactam), 1660 cm^{-1} (Amid I).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (342.4) Ber. C 77.17 H 5.30 Gef. C 77.18 H 5.35

3-Benzyl-3-isocyan-1,4,4-triphenyl-2-azetidion (**7c**): Zu 0.23 g (2 mmol) Kalium-*tert*-butylat¹³⁾ in 5 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei -60°C unter Stickstoff 0.65 g (2 mmol) **7a** in 10 ml Tetrahydrofuran¹⁴⁾ und anschließend 0.34 g (2 mmol) Benzylbromid. Man rührte 30 min nach, ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete wie üblich auf: 0.75 g (90%), Schmp. 192°C (Benzol/Äther 1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5$ –3.2 (m, Phenyl-H), 6.95 (br. s, CH_2). — IR (KBr): 2140 (NC), 1770 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (414.5) Ber. C 84.03 H 5.35 Gef. C 83.96 H 5.29

3-Isocyan-3-methyl-1,4,4-triphenyl-2-azetidion (**7d**): Man verfuhr wie vorstehend, jedoch unter Verwendung von 0.28 g (2 mmol) Methyljodid. Ausb. 0.60 g (89%), Schmp. 136°C (Äther/Benzol 10:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.4$ –2.9 (m, Phenyl-H), 8.58 (s, CH_3). — IR (KBr): 2140 (NC), 1770 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (338.4) Ber. C 81.63 H 5.36 Gef. C 81.72 H 5.40

3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-3-trimethylsilyl-2-azetidion (**7e**) und *3-Isocyan-1,4,4-triphenyl-2-trimethylsilyloxy-2-azetin* (**8b**): Man verfuhr, wie bei **7c** beschrieben, jedoch unter Verwendung

¹³⁾ Bezogen von der Fa. Dynamit-Nobel AG, Troisdorf.

¹⁴⁾ Unter diesen Bedingungen wird **7a** quantitativ in das Kalium-Derivat **7b** übergeführt, wie ein H/D-Austausch-Experiment zeigte.

von 0.24 g (2.2 mmol) Chlortrimethylsilan. Man erhielt 0.70 g (97%) Rohprodukt, das neben **7a** (ca. 20%) aus den Isomeren **7e** und **8b** (1:2.5) bestand (NMR-spektroskopisch ermittelt). Die Isomeren konnten nicht rein erhalten werden. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Cyclohexan als Standard): $\tau = 2.6-3.0$ (m, Phenyl-H), 9.93 (OSiMe_3), 10.11 (CSiMe_3). — IR (Film): 2140 und 2110 (NC von **7e** bzw. **8b**), 1775 (C=O), 1255 und 850 (CSiMe_3), 1110 cm^{-1} (OSiMe_3).

1,4,4,5'-Tetraphenylspiro[azetidin-3,4'-oxazolin]-2-on (10): Man rührte die Mischung von 0.65 g (2 mmol) **7a**, 0.21 g (2 mmol) Benzaldehyd und ca. 100 mg K_2CO_3 in 15 ml DMF 24 h bei Raumtemp. unter Stickstoff, fügte 30 ml Chloroform und 30 ml Eiswasser hinzu und extrahierte die wäbr. Phase nochmals mit 25 ml Chloroform. Die vereinigten org. Extrakte wusch man 3 mal mit je 30 ml Eiswasser und trocknete über Natriumsulfat. Ausb. 0.65 g (75.5%), Schmp. 197°C (Essigester/Petroläther 1:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.5-3.1$ (m, Phenyl-H), 2.9 (s, 2'-H), 4.80 (s, 5'-H). — IR (KBr): 1750 (C=O, Lactam), 1620 cm^{-1} (N=C, Oxazolin).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (430.5) Ber. C 80.91 H 5.15 Gef. C 80.82 H 5.08

1-Phenyl-4-(diphenylmethylen)-2-imidazolin-5-on (12b): Man metallierte **7a** mit Kalium-*tert*-butylat, wie bei **7c** beschrieben, im Gemisch mit 2 mmol Benzophenon. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemp. und anschließender Neutralisation mit Eisessig erhielt man nach üblicher Aufarbeitung (neben unumgesetztem **7a** und Benzophenon) zu ca. 40% **12b** mit Schmp. 189 bis 190°C (Essigester). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.00$ (s, 2-H), 2.5–2.8 (m, Phenyl). — IR (KBr): 1720, 1620, 1600 cm^{-1} . — MS: $m/e = 324$ (M^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (324.4) Ber. C 81.46 H 4.97 Gef. C 81.65 H 5.12

3-Isocyan-4-methylthio-1,4-diphenyl-2-azetidinon (14a): Zur Lösung von 4.5 g (20 mmol) *N*-(Phenyl)thiobenzimidazole-methylester (**13a**) und 2.0 g (20 mmol) Triäthylamin in 60 ml trockenem Methylchlorid tropfte man, wie bei **7a** beschrieben, unter Stickstoff bei -60°C die gekühlte Lösung von **4** (vgl. oben) und arbeitete, wie bei **7a** beschrieben, auf. Chromatographie an 200 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe III) mit Benzol und anschließend Chloroform lieferte 1.05 g (18%) **14a** (Isomerengemisch *trans/cis* = 1.3:1). Die Zuordnung der Isomeren erfolgte NMR-spektroskopisch aufgrund des Anisotropieeffektes der Phenylgruppe. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.2-3.0$ (m, Phenyl), 5.22 und 4.88 (je s, 3-H des *cis*- bzw. *trans*-Isomeren), 7.90 und 8.02 (je s, CH_3 des *cis*- bzw. *trans*-Isomeren). — IR (Film): 2115–2125 (NC), 1775 cm^{-1} (CO).

Hydrolyse von 14a zum Ammonium-*p*-toluolsulfonat 15: Die Mischung von 0.60 g (2 mmol) **14a** (Isomerengemisch) und 0.38 g (2 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat in 10 ml Methylchlorid wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Man erhielt 0.50 g (55%) *trans*-**15** mit Schmp. 166°C (Benzol/Äther 5:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.3-3.0$ (m, Phenyl), 4.98 (3-H), 7.70 (s, *p*- CH_3), 8.10 (s, SCH_3). — IR (KBr): 3400–3500 (br., NH), 1760 cm^{-1} (C=O).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{OS}][\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3]$ (456.6) Ber. C 60.50 H 5.30 Gef. C 60.29 H 5.30

4-Benzylthio-3-isocyan-1,4-diphenyl-2-azetidinon (14b): Man verfuhr, wie bei **14a** beschrieben, jedoch unter Verwendung von 6.1 g (20 mmol) *N*-(Phenyl)thiobenzimidazole-benzylester (**13b**). Man erhielt nach Chromatographie an 250 g Aluminiumoxid (neutral, Akt.-Stufe III) mit Benzol 1.15 g (15.5%) **14b** (Isomerengemisch *trans/cis* = 2:1). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 2.2-3.0$ (m, Phenyl), 5.06 und 5.18 (je s, 3-H des *trans*- bzw. *cis*-Isomeren), 6.30 und 6.42 (AB-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 13\text{ Hz}$, CH_2 des *trans*-Isomeren), 5.82 und 6.48 (AB-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 11\text{ Hz}$, CH_2 des *cis*-Isomeren). — IR (Film): 2125 (NC), 1770 cm^{-1} (C=O).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (370.5) Ber. C 74.56 H 4.90 Gef. C 74.78 H 4.82

[255/75]