

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXV¹⁾**Cycloaddukte und Umlagerungsprodukte aus der Umsetzung von Isothiocyanaten mit Keten-acetalen**

Ernst Schaumann *^a, Hans-Günther Bäuch ^{2)a}, Stefan Sieveking ^{3)a}
und Gunadi Adiwidjaja ^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, und

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg^b,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 8. Februar 1982

Aus Isothiocyanaten **1** und Keten-acetalen **2** entstehen Cycloaddukte, die ausgehend von den Sulfonylisothiocyanaten **1a–d** als 2-Iminothietane **5**, ausgehend von Arylisothiocyanaten **1e–h** als 2-Azetidinthione **6** zu formulieren sind. In Folge- und Nebenreaktionen findet Umlagerung zu Malonsäure-Derivaten **4** und zu Thioacrylamiden **7** statt; außerdem entstehen 3-Imino-3*H*-1,2-dithiole **10**. Umsetzungen von **2b,c** mit überschüssigem Phenylisothiocyanat (**1e**) in der Wärme ergeben 2-Thiouracile **12**, **15** und **16**. Die Konstitutionen von **10b** und **12a** konnten durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden.

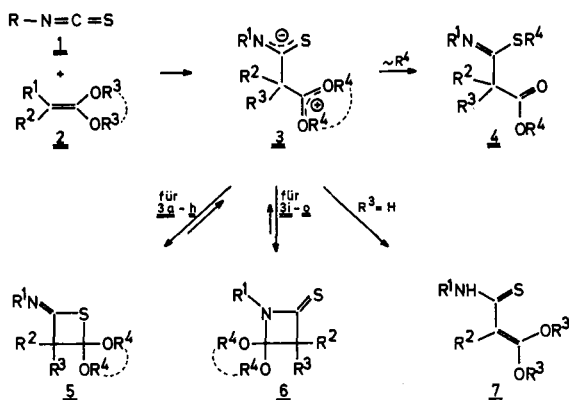
Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXV¹⁾**Cycloadducts and Rearrangement Products from the Reaction of Isothiocyanates with Ketene Acetals**

Isothiocyanates **1** and ketene acetals **2** yield cycloadducts, which starting from sulfonylisothiocyanates **1a–d** have to be formulated as 2-iminothietanes **5**, starting from arylisothiocyanates **1e–h** as 2-azetidethiones **6**. In subsequent or side reactions, rearrangements lead to malonic acid derivatives **4** and thioacrylamides **7**; furthermore, 3-imino-3*H*-1,2-dithiols **10** are generated. Reactions of **2b,c** with excess phenylisothiocyanate (**1e**) on heating afford 2-thiouracils **12**, **15**, and **16**. The constitutions of **10b** and **12a** could be proven by X-ray structural analyses.

1,1-Dialkoxyalkene („Keten-*O,O*-acetale“) **2** sind als elektronenreiche Olefine bereits mit einer Reihe von Heterocumulenen umgesetzt worden, so mit Ketenen⁴⁾, Thioketenen⁵⁾, Sulfenen⁶⁾ und Isocyanaten^{7–10)}. Für die Reaktion von **2** mit Isothiocyanaten **1** gibt es nur einen Bericht über die Bildung von Cycloaddukten, die ohne schlüssige Beweise als β -Thiolactame formuliert wurden¹¹⁾. Da die ¹³C-NMR-Spektroskopie hier eine eindeutige Festlegung erlauben sollte, haben wir diese Umsetzung auf breiter Basis aufgegriffen. Einen besonderen Aspekt bildete die Frage, ob bei der Reaktion von **1** mit **2** wie in der entsprechenden Umsetzung mit Keten-*O,N*-acetalen¹²⁾ Alkylgruppen vom Kation- auf den Anionteil einer dipolaren Zwischenstufe **3** übertragen werden können. Setzt man Isocyanate mit **2** um, tritt eine solche Umlagerung nur im Sonderfall der Ketenmonosilylacetale⁹⁾ ein; sie könnte für Isothiocyanate **1** als Reaktionspartner durch die besondere Nucleophilie des negativ geladenen Schwefels in **3** aber gefördert werden.

1:1-Cycloaddukte 5, 6

Hauptprodukte der Umsetzung von Isothiocyanaten **1** mit den Keten-acetalen **2b-f** sind in der Regel cyclische 1:1-Addukte. ¹H-NMR-Spektren der Ansätze zeigen meist sogar eine fast quantitative Bildung der Cycloaddukte an; die isolierten Ausbeuten sind jedoch nicht immer sehr gut, da die Produkte sehr hydrolyseempfindlich und thermolabil sind und man so auf die direkte Kristallisation aus dem Ansatz angewiesen ist.



	R	R ¹	R ²	R ³	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		
<u>1 a</u>	MeSO ₂	<u>2 a</u>	H	H	Me	<u>4 a</u>	Tos	H	Me	Me
<u>b</u>	PhSO ₂	<u>b</u>	H	Me	Me	<u>b</u>	Tos	Me	Me	Me
<u>c</u>	Tos	<u>c</u>	H	Me	Et	<u>c</u>	Ph	H	H	Et
<u>d</u>	Me ₂ N-SO ₂	<u>d</u>	Me	Me	Me	<u>d</u>	Ph	H	Me	Me
<u>e</u>	Ph	<u>e</u>	Me	Me	CH ₂	<u>e</u>	Ph	H	Me	Et
<u>f</u>	4-EtOOC-C ₆ H ₄	<u>f</u>	Me	Me	Ph	<u>f</u>	4-EtOOC-C ₆ H ₄	H	Me	Me
<u>g</u>	4-NC-C ₆ H ₄									
<u>h</u>	4-O ₂ N-C ₆ H ₄									

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ²	R ³		
<u>3, 5 a</u>	Tos	H	Me	Me	<u>3j, 5a</u>	Ph	H	Me	Me	<u>7a</u>	Tos	H	Me
<u>b</u>	Tos	H	Me	Et	<u>3j, 5b</u>	4-EtOOC-C ₆ H ₄	H	Me	Me	<u>b</u>	Ph	Me	Me
<u>c</u>	MeSO ₂	Me	Me	Me	<u>3k, 5c</u>	Ph	Me	Me	Me	<u>c</u>	Ph	Me	Et
<u>d</u>	PhSO ₂	Me	Me	Me	<u>3l, 5d</u>	Ph	Me	Me	CH ₂	<u>d</u>	4-EtOOC-C ₆ H ₄	Me	Me
<u>e</u>	Tos	Me	Me	Me	<u>3m, 5e</u>	4-NC-C ₆ H ₄	Me	Me	Me	<u>e</u>	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Me	Me
<u>f</u>	Me ₂ N-SO ₂	Me	Me	Me	<u>3n, 5f</u>	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Me	Me	Me	<u>f</u>	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Me	Et
<u>g</u>	Tos	Me	Me	CH ₂	<u>3o, 5g</u>	4-O ₂ N-C ₆ H ₄	Me	Me	CH ₂				
<u>h</u>	Tos	Me	Me	Ph									

In den spektroskopischen Daten unterscheiden sich die ausgehend von Sulfonylisothiocyanaten **1a-d** erhaltenen Cycloaddukte signifikant von den mit Arylisothiocyanaten **1e-h** isolierten Produkten. Erstere zeichnen sich im IR-Spektrum durch starke

Banden um 1600 cm^{-1} aus, die der exocyclischen C=N-Gruppe in Iminothietanen **5** zugeordnet werden müssen (Tab. 3). Im Einklang mit der Konstitution **5** stehen auch die für **5a, g, h** gemessenen ^{13}C -NMR-Spektren mit C=N-Resonanzen um $\delta = 185$ (Tab. 3); denn in diesem Bereich liegen auch die C=N-Signale anderer 2-(Sulfonylimino)thietane¹³. Dagegen weisen die ^{13}C -NMR-Spektren der aus **1e** mit **2d, e** erhaltenen Cycloaddukte ein Signal bei merklich tieferem Feld aus, das entsprechend der β -Thiolactam-Konstitution **6** einem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom zugeordnet werden muß¹⁴. Gleichzeitig fehlt in den IR-Spektren von **6** jeder Hinweis auf eine C=N-Schwingung. Auch *Scarpati* formulierte das aus **1e** und **2d** erhaltene Produkt als Azetidinthion **6c**¹¹; der angegebene Konstitutionsbeleg durch Hydrolyse zum α -(Thiocarbonyl)carbonester vom Typ **8** ist jedoch nicht stichhaltig, da die Iminothietane **5a, b** bei Feuchtigkeitzutritt ebenfalls zu Estern **8** hydrolysieren.

Folge- und Nebenreaktionen

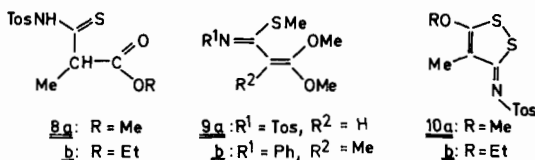
Bemerkenswert ist die Bildung der Cycloaddukte **5a, b, 6a, b**, da hier von Keten-acetalen **2** mit β -Wasserstoff ausgegangen wird und so auf der Stufe des Dipols **3** eine Protonenverschiebung zum Thioacrylamid **7** möglich ist. Tatsächlich sind die aus **2b, c** erhaltenen Vierring-Verbindungen besonders instabil und konnten zum Teil nur spektroskopisch charakterisiert werden. Beim Stehenlassen einer Chloroform-Lösung isomerisieren **6a, b** dann zu den Thioacrylamiden **7b, d**. Die Diethoxy-Verbindung **2c** setzt sich mit **1e** merklich langsamer als **2b** zu einem labilen Cycloaddukt **6** um, das relativ rasch zum Thioamid **7c** weiterreagiert und angesichts der niedrigen Stationärkonzentration spektroskopisch nicht vollständig charakterisiert werden konnte. Ausgehend von 4-Nitrophenylisothiocyanat (**1h**) und **2b** oder **c** werden direkt die Thioamide **7e, f** gebildet, ohne daß ein intermediäres Cycloaddukt **6** nachgewiesen werden könnte. Wahrscheinlich ist die Lebensdauer der Zwischenstufe **3** durch den Elektronenzug der Nitrogruppe auf den Anionteil erhöht und die Umlagerung so leichter möglich als bei Umsetzungen mit **1e, f**. Unmittelbare Bildung des Thioamids **7a** wird auch in der Reaktion von **1c** mit dem β -unsubstituierten Keten-acetal **2a** beobachtet.

Die Folgereaktion des Iminothietans **5a** ist nicht die Protonenwanderung zu **7**, sondern die in Analogie zur Reaktion von Keten-*O, N*-acetalen mit **1**¹²) erwartete Alkylverschiebung vom Kation- auf den Anionteil von **3** zu **4a**. Bei **5e** tritt diese Umlagerung erst in der Wärme ein und ergibt **4b**. Für **5g, h** läßt sie sich selbst durch längeres Erwärmen nicht erreichen.

Auch in den Umsetzungen von **2** mit Arylisothiocyanaten lassen sich Alkylwanderungen erkennen. So geht **6a** in der Wärme in den Thioimidsäureester **4d** über. Dagegen ist in den Umsetzungen mit dem β, β -disubstituierten Keten-acetal **2d** der Nachweis von **4** nur direkt aus dem Reaktionsgemisch möglich^{3, 11}); isoliertes **6c** lagert sich auch bei fünftägigem Erhitzen auf 80°C nicht um. Möglicherweise ist hier die Öffnung zu **3k** energetisch zu ungünstig.

Untersuchungen zum Mechanismus der Umlagerung **3** \rightarrow **4** wurden nicht durchgeführt. Da endocyclische S_N -Reaktionen bei einem sechsgliedrigen Übergangszustand aber nicht möglich sind¹⁵), ist ein intermolekularer Verlauf anzunehmen. Eine Stütze findet dieser Mechanismus in der Isolierung von **9a** als Nebenprodukt der Umsetzung

von **1c** mit **2a**. Hier ist allerdings nicht gesichert, ob das alkylierende Agens ein zweites Molekül **3a** oder aber unumgesetztes **2a** ist.



Als Nebenprodukt der Reaktion von **1c** mit **2b, c** werden Verbindungen isoliert, die sich von den Cycloaddukten **5** formal durch Addition eines Schwefelatoms und Eliminierung von Methanol bzw. Ethanol ableiten. Eine Entscheidung unter den möglichen Konstitutionen zugunsten von 3*H*-1,2-Dithiolen **10** erlaubt die Röntgenstrukturanalyse von **10b** (Abb. 1). Die Ringatome S2, C3, C4 und C5 spannen eine Ebene auf, aus der

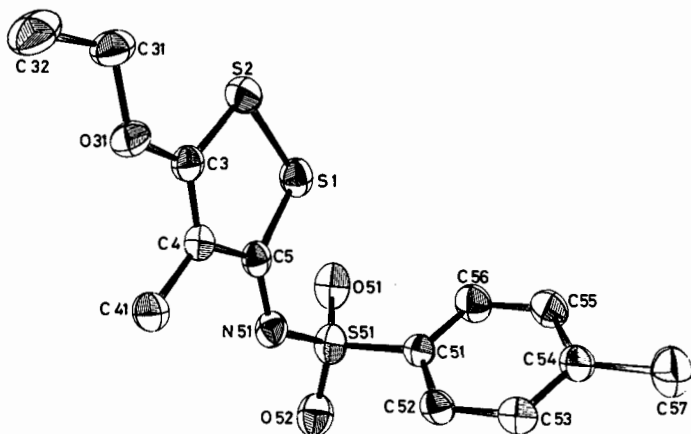


Abb. 1. ORTEP-Plot von **10b** mit Numerierung der Atome

nur S1 um 3.1° ausgelenkt ist; auch die Substituenten O31, C41, N51 und S51 liegen annähernd in dieser Ebene. Die Bindungslängen im Fünfring lassen sich weitgehend im Sinne einer quasiaromatischen Elektronendelokalisation verstehen (Tab. 1)¹⁶. Ein Mechanismus für die Bildung von **10** kann nicht angegeben werden; jedoch ist bekannt, daß 3*H*-1,2-Dithiole allgemein beim Erhitzen von Schwefelverbindungen mit π -Elektronensystemen leicht entstehen¹⁶.

Bildung von 2-Thiouracilen

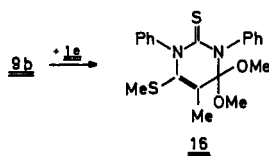
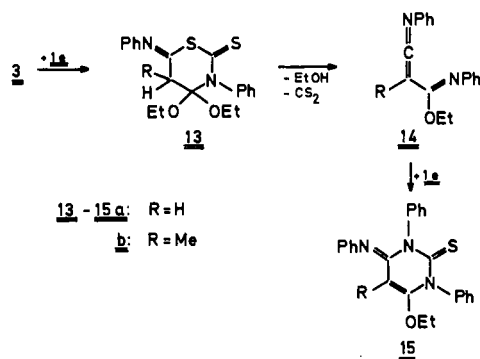
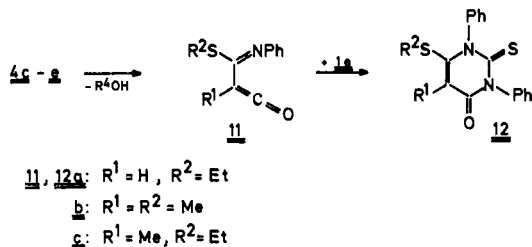
Das durch die Isolierung von Protonen- und Alkyl-Wanderungsprodukten **7** bzw. **4** nahegelegte Auftreten einer dipolaren Zwischenstufe **3** sollte sich durch 1,4-dipolare Cycloadditionen¹⁷ weiter absichern lassen. Als Reaktionspartner kommt insbesondere unumgesetztes Isothiocyanat **1** in Frage. Es wurden daher Umsetzungen mit überschüssigem **1e** in der Wärme durchgeführt. An Stelle von **2** können dabei auch die als Vorstufen dienenden Orthocarbonsäureester eingesetzt werden, da sie beim Erhitzen mit **1e** als Lewis-Säure in situ zu **2** führen¹⁸.

Tab. 1. Bindungslängen und -winkel (mit Standardabweichungen) für die Nicht-Wasserstoffatome in **10b** und **12a** (zur Numerierung der Atome s. Abb. 1 bzw. 2)

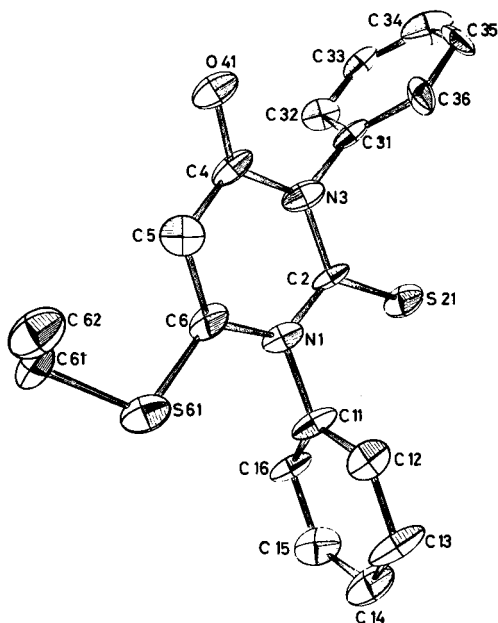
Bindungslängen [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Dithiol 10b			
S 1 - S 2	205.7(1)	S 2 - S 1 - C 5	96.1(1)
S 1 - C 5	177.1(3)	S 1 - S 2 - C 3	94.0(1)
S 2 - C 3	173.6(3)	N 51 - S 51 - O 51	111.8(1)
S 51 - N 51	161.0(2)	N 51 - S 51 - O 52	106.0(1)
S 51 - O 51	143.7(2)	N 51 - S 51 - C 51	105.2(1)
S 51 - O 52	143.6(2)	O 51 - S 51 - O 52	117.9(1)
S 51 - C 51	175.9(3)	O 51 - S 51 - C 51	107.4(1)
N 51 - C 5	131.6(3)	O 52 - S 51 - C 51	107.7(1)
O 31 - C 3	133.5(3)	S 51 - N 51 - C 5	121.6(2)
O 31 - C 31	144.9(4)	C 3 - O 31 - C 31	118.7(3)
C 3 - C 4	135.6(4)	S 2 - C 3 - O 31	120.7(2)
C 4 - C 5	142.0(4)	S 2 - C 3 - C 4	119.0(2)
C 4 - C 41	149.5(4)	O 31 - C 3 - C 4	120.3(3)
C 31 - C 32	148.4(5)	C 3 - C 4 - C 5	116.9(3)
C 51 - C 52	138.1(4)	C 3 - C 4 - C 41	122.7(3)
C 51 - C 56	137.1(4)	C 5 - C 4 - C 41	120.4(3)
C 52 - C 53	138.0(4)	S 1 - C 5 - N 51	125.5(2)
C 53 - C 54	138.1(4)	S 1 - C 5 - C 4	113.8(2)
C 54 - C 55	137.7(4)	N 51 - C 5 - C 4	120.6(3)
C 54 - C 57	149.4(5)	O 31 - C 31 - C 32	107.9(4)
C 55 - C 56	138.6(4)	S 51 - C 51 - C 52	119.9(2)
		S 51 - C 51 - C 56	120.1(2)
		C 52 - C 51 - C 56	120.0(3)
		C 51 - C 52 - C 53	119.7(3)
		C 52 - C 53 - C 54	121.4(3)
		C 53 - C 54 - C 55	117.6(3)
		C 53 - C 54 - C 57	121.0(3)
		C 55 - C 54 - C 57	121.3(3)
		C 54 - C 55 - C 56	121.9(3)
		C 51 - C 56 - C 55	119.3(3)
Thiouracil 12a			
S 21 - C 2	164(2)	C 6 - S 61 - C 61	105(1)
S 61 - C 6	172(2)	C 2 - N 1 - C 6	125(2)
S 61 - C 61	181(2)	C 2 - N 1 - C 11	116(2)
N 1 - C 2	140(2)	C 6 - N 1 - C 11	118(2)
N 1 - C 6	138(2)	C 2 - N 3 - C 4	125(2)
N 1 - C 11	145(2)	C 2 - N 3 - C 31	118(2)
N 3 - C 2	138(2)	C 4 - N 3 - C 31	118(2)
N 3 - C 4	141(2)	S 21 - C 2 - N 1	123(2)
N 3 - C 31	146(2)	S 21 - C 2 - N 3	123(2)
O 41 - C 4	122(2)	N 1 - C 2 - N 3	115(2)
C 4 - C 5	144(3)	N 3 - C 4 - O 41	118(2)
C 5 - C 6	137(2)	N 3 - C 4 - C 5	116(2)
C 11 - C 12	138(2)	O 41 - C 4 - C 5	127(2)
C 11 - C 16	139(3)		
C 12 - C 13	137(3)	O 4 - C 5 - C 6	122(2)
C 13 - C 14	138(3)	S 61 - C 6 - N 1	118(2)
C 14 - C 15	136(3)	S 61 - C 6 - C 5	124(2)
C 15 - C 16	138(3)	N 1 - C 6 - C 5	117(2)
C 31 - C 32	144(3)	N 1 - C 11 - C 12	118(3)
C 31 - C 36	137(3)	N 1 - C 11 - C 16	119(2)
C 32 - C 33	135(3)	C 12 - C 11 - C 16	123(2)
C 33 - C 34	136(3)	C 11 - C 12 - C 13	118(2)
C 34 - C 35	138(3)	C 12 - C 13 - C 14	120(3)
C 35 - C 36	138(3)	C 13 - C 14 - C 15	122(3)
C 61 - C 62	152(3)	C 14 - C 15 - C 16	120(3)
		C 11 - C 16 - C 15	117(2)
		N 3 - C 31 - C 32	116(2)
		N 3 - C 31 - C 36	124(2)
		C 32 - C 31 - C 36	120(2)
		C 31 - C 32 - C 33	116(3)
		C 32 - C 33 - C 34	125(3)
		C 33 - C 34 - C 35	118(3)
		C 34 - C 35 - C 36	120(3)
		C 31 - C 36 - C 35	121(3)
		S 61 - C 61 - C 62	113(2)

Die Untersuchung der Reaktionsgemische führte zu drei unterschiedlichen Produkttypen, die in keinem Fall direkt aus einer 1,4-dipolaren Cycloaddition von **3** an **1e** resultieren. Vielmehr wird das Bild durch Alkylwanderungen und Alkohol-Eliminierungen kompliziert. So weisen die Verbindungen **12**, die formal aus einem 2:1-Addukt durch Alkohol-Abspaltung entstehen, nach Aussage der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) *S*-Alkyl-Gruppen auf, so daß eine *O* \rightarrow *S*-Alkyl-Verschiebung stattgefunden haben muß. Die Verknüpfung der Bausteine **1e** und **2** konnte durch die Röntgenstrukturanalyse von **12a** endgültig geklärt werden (Abb. 2 und Tab. 1). Der Pyrimidinring ist an-

nähernd planar. Auch S21 und O41 liegen in dieser Ebene, während die Benzolringe nahezu senkrecht zu ihr orientiert sind. Die Bildung von **12** läßt sich verstehen, wenn aus **3** durch Methyl- bzw. Ethyl-Verschiebung **4c - e** gebildet werden; von dort führt β -Eliminierung von Methanol bzw. Ethanol zu Iminoketenen **11**, die durch überschüssiges **1e** in einer [4 + 2]-Cycloaddition zu **12** abgefangen werden. Das Produkt **12a** ist offenbar schon früher von *Whitehead* und *Traverso* beim Erhitzen von Orthoessigsäure-ethylester mit **1e** erhalten worden¹⁹); aufgrund der vorliegenden Daten formulierten die Autoren die Verbindung jedoch als 6-Ethoxy-2,4-dithiouracil.



Als weitere Produkte entstehen aus **1e** und **2c** bzw. Orthopropionsäure-ethylester Verbindungen, deren Summenformel einem 3:1-Addukt, vermindert um je ein Molekül Carbondisulfid und Ethanol, entspricht. Der Konstitutionsvorschlag **15** basiert auf dem Auftreten von *O*-Ethyl-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum und auf Tieffeld-Signalen im ¹³C-NMR-Spektrum, die sich den Kohlenstoffatomen einer Thioharnstoff- und einer Imino-Gruppe zuordnen lassen (Tab. 3). Zur Bildung von **15** nehmen wir an, daß aus einem durch 1,4-dipolare Cycloaddition von **3** mit **1e** resultierenden Cycloaddukt **13** zunächst Ethanol eliminiert wird. Retro-Diels-Alder-Reaktion des erhaltenen 3,6-Dihydro-2*H*-1,3-thiazins setzt Carbondisulfid frei und führt zum Imidoylketenimin

Abb. 2. ORTEP-Plot von **12a** mit Numerierung der Atome

14, das über eine [4 + 2]-Cycloaddition an die C=N-Bindung von **1e** **15** ergibt. Die Bildung von Diels-Alder-Addukten aus Imidoylketenimininen ist im Prinzip bekannt²⁰.

Umsetzung von **1e** mit **2b** ergibt keine Verbindung des Typs **15**, sondern führt neben **12b** zu einem Produkt, für das die spektroskopischen Daten die Konstitution **16** nahelegen. Zur Entstehung von **16** ist [4 + 2]-Cycloaddition des durch S-Methylierung von **3i** entstandenen Keten-acetals **9b** mit **1e** plausibel.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Spektrophotometer 257 und 399 der Firma Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 der Firma Varian oder Gerät WH 270 der Firma Bruker (TMS innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät WP 60 oder WH 270 der Firma Bruker.

Die Sulfonylisothiocyanate **1a–d** wurden nach Lit.²¹) dargestellt, die Arylisothiocyanate **1f–h** nach Lit.²²).

Auch die Keten-acetale **2a**²³), **b** und **c**²⁴), **d**¹⁸), **e**²⁵) sowie **2f**²⁶) wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Umsetzung der Sulfonylisothiocyanate 1a–d mit 2. Allgemeine Vorschrift: 2.0–6.0 mmol **1a, b, c** oder **d** wurden bei 10–20°C (für **1c** + **2f**: 60°C) ohne Lösungsmittel bzw. in 5–15 ml Ether (Umsetzungen mit **2a, b, c, e** sowie **1b** + **2d**) mit der äquimolaren Menge **2** vermischt. 63% **5g** und 49% **7a** schieden sich innerhalb weniger min kristallin ab und wurden durch Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether rein erhalten (Tab. 2, 3). In den anderen Fällen wurde nach

2–3 h Petrolether (für **5a, b**), Ether (für **5c, e, f, h**) oder Tetrahydrofuran (für **5d**) zugegeben und die Fällung der Cycloaddukte **5** gegebenenfalls durch Petrolether vervollständigt. Isoliert wurden 30% **5a**, 49% *N*-(4,4-Diethoxy-3-methylthietan-2-yliden)-*p*-toluolsulfonamid (**5b**), 59% **5c**, 57% **5d**, 64% **5e**, 34% **5f** bzw. 38% **5h** (Tab. 2, 3). – **5b** konnte wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysenrein erhalten werden).

Die Mutterlauge der Umsetzung **1c** + **2a** führte bei Zugabe von Petrolether zu 2% **9a**. Aus den Mutterlauge der Fällung von **5a, b** schieden sich nach einigen Tagen bei Raumtemp. 1.4% **10a** bzw. 5% **10b** ab, die sich durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether reinigen ließen (Tab. 2, 3).

Umlagerung von 5a zu 4a: Wurden die an der Luft schnell zerfließenden Kristalle von **5a** unter Ausschluß von weiterer Feuchtigkeit bei Raumtemp. stehengelassen, so bestand das Öl nach 7 Tagen praktisch ausschließlich aus dem Umlagerungsprodukt **4a** (Tab. 2, 3).

5b scheint sich in gleicher Weise umzulagern, wie ein *S*-CH₂-Signal bei $\delta = 2.77$ (in CDCl₃) zeigt. Das Produkt konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden.

Umlagerung von 5e zu 4b: **5e** wurde ohne Lösungsmittel 18 h auf 80 °C erhitzt. Aus Ether/Petrolether kristallisierten 40% **4b** (Tab. 2, 3).

Hydrolyse von 5a, b zu 8a, b: Bereits beim Stehenlassen an der Luft hydrolysieren die Iminothietane **5a, b** zu **8a** bzw. **b**, die durch Umkristallisieren aus Ether/Petrolether in Ausb. von 22 bzw. 33% isoliert wurden (Tab. 2, 3).

Umsetzung von Arylisothiocyanaten 1e–h mit 2 zu 1:1-Addukten. Allgemeine Vorschrift: Äquimolare Mengen **1e, f, g** bzw. **h** und **2** wurden ohne Lösungsmittel 3–4 Tage bei 20 °C oder für 3 Tage (**1e** + **2d**) bzw. 6 h (Umsetzungen von **1g, h** mit **2d**) bei 100 °C gehalten. 36% **6c** wurden durch Sublimation aus dem Ansatz isoliert (Schmp. 68–70 °C; Lit.¹¹) Ausb. 15%, Schmp. 76–77 °C; spektroskopische Daten in Tab. 3).

4,4-Dimethoxy-3-methyl-1-phenyl-2-azetidinthion (6a) bildete sich nahezu quantitativ, konnte aufgrund seiner Zersetzlichkeit aber nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden (Tab. 3). Aus **1e** und **2c** bildete sich nach Aussage des ¹H-NMR-Spektrums (Tab. 3) innerhalb von 5 Tagen praktisch quantitativ öliges 3,3-Diethoxy-2-methyl-*N*-(phenyl)thioacrylamid (**7c**). In den anderen Fällen wurde in Ether aufgenommen und die Produkte durch vorsichtiges Zugeben von Petrolether zur Kristallisation gebracht. So wurden isoliert: 18% **6b**, 59% **6d**, 35% **6e**, 13% **6f**, 41% **6g**, 44% **7e**, 50% **7f** (Tab. 2, 3).

Umlagerung von 6a, b in 4d, f: **6a** lagerte sich bei 80 °C innerhalb von 3 Tagen fast quantitativ in 2-(Methylthio-*N*-phenylcarbimidoyl)propionsäure-methylester (**4d**) um. Das ölige Produkt konnte nicht analysenrein erhalten werden; spektroskopische Daten in Tab. 3.

Ausgehend von **6b** entstand in gleicher Weise 2-[*N*-(4-Ethoxycarbonylphenyl)methylthiocarbimidoyl]propionsäure-methylester (**4f**); das Produkt war so unbeständig, daß neben dem ¹H-NMR-Spektrum keine weiteren Daten erhalten werden konnten (Tab. 3).

Umlagerung von 6a, b in 7b, d: Nach Lösen in – nicht von Säurespuren befreitem – Chloroform lagerten sich **6a, b** innerhalb einiger Tage bei 20 °C in die Thioamide **7b, d** um. Das als Öl anfallende 3,3-Dimethoxy-2-methyl-*N*-(phenyl)thioacrylamid (**7b**) wurde nur ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3); für **7d** s. Tab. 2, 3.

Umsetzung von Phenylisothiocyanat (1e) mit 2b, c bei höherer Temperatur: 0.405 g (30.0 mmol) **1e** wurden mit 0.153 g (15.0 mmol) **2b** 2 Tage bei 100 °C bzw. mit 0.192 g (15.0 mmol) **2c** 3 Tage bei 80 °C gehalten. Ausgehend von **2b** wurde dann in Ether aufgenommen und durch Petrolether 7% **12b** kristallin ausgeschieden (Tab. 2, 3). Bei einem fünffachen Überschuß an **1e** führte die gleiche Verfahrensweise zu 14% **16** (Tab. 2, 3). In der Umsetzung mit **2c** wurde der

Tab. 2. Elementaranalysen und physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S
4a	2-[Methylthio- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)carbamidoyl]propion- säure-methylester	Öl	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (315.4)	Ber. 49.50 Gef. 49.11	5.43 5.46	4.44 4.46	20.33 20.43
4b	2-Methyl-2-[methylthio- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)carbamidoyl]- propionsäure-methylester	89–91	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S ₂ (329.4)	Ber. 51.04 Gef. 51.00	5.81 5.82	4.25 4.29	19.47 19.51
5a	<i>N</i> -(4,4-Dimethoxy-3-methylthietan-2-yliden)- <i>p</i> -toluol- sulfonamid	51–52 (Zers.)	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (315.4)	Ber. 49.50 Gef. 48.41	5.43 5.49	4.44 4.32	20.33 20.34
5c	<i>N</i> -(4,4-Dimethoxy-3,3-dimethylthietan-2-yliden)- methansulfonamid	65–70	C ₈ H ₁₅ NO ₄ S ₂ (253.3)	Ber. 37.93 Gef. 37.64	5.97 6.17	5.53 5.51	25.31 25.45
5d	<i>N</i> -(4,4-Dimethoxy-3,3-dimethylthietan-2-yliden)- benzolsulfonamid	91–94	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (315.4)	Ber. 49.50 Gef. 49.55	5.43 5.38	4.44 4.58	20.33 20.28
5e	<i>N</i> -(4,4-Dimethoxy-3,3-dimethylthietan-2-yliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	59–61	C ₁₄ H ₁₉ NO ₄ S ₂ (329.4)	Ber. 51.04 Gef. 49.27	5.81 5.52	4.25 4.22	19.47 19.09
5f	<i>N</i> -(4,4-Dimethoxy-3,3-dimethylthietan-2-yliden)- <i>N</i> ', <i>N</i> '-dimethylsulfamid	68–71	C ₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ S ₂ (282.4)	Ber. 38.28 Gef. 38.11	6.43 6.42	9.92 9.89	22.71 22.67
5g	<i>N</i> -(3,3'-Dimethylspiro[1,3-dioxolan-2,2'-thietan]- 4'-yliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	49–51	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (327.4)	Ber. 51.36 Gef. 50.71	5.23 5.51	4.28 4.11	19.59 19.96
5h	<i>N</i> -(3,3-Dimethyl-4-diphenoxylthietan-2-yliden)- <i>p</i> -toluolsulfonamid	99–101	C ₂₄ H ₂₃ NO ₄ S ₂ (453.6)	Ber. 63.55 Gef. 63.26	5.11 5.04	3.09 3.10	14.14 14.01
6b	4-(2,2-Dimethoxy-3-methyl-4-thioxoazetidin-1-yl)- benzoesäure-ethylester	50–51	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄ S (309.4)	Ber. 58.23 Gef. 57.93	6.19 6.22	4.53 4.56	10.36 10.54
6d	3,3-Dimethyl-1-phenylspiro[azetidin-2,2'-[1,3]- dioxolan]-4-thion	94–95	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ S (249.3)	Ber. 62.62 Gef. 62.45	6.06 6.15	5.62 5.57	12.86 12.90
6e	4-(2,2-Dimethoxy-3,3-dimethyl-4-thioxoazetidin-1-yl)- benzonnitril	115–117	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (276.4)	Ber. 60.85 Gef. 60.86	5.84 5.84	10.14 10.07	11.60 11.70
6f	4,4-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-2-azetidin- thion	73–75	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₄ S (296.4)	Ber. 52.69 Gef. 52.61	5.44 5.45	9.45 9.39	10.82 10.87
6g	3,3-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)spiro[azetidin-2,2'-[1,3]- dioxolan]-4-thion	115–117	C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (294.3)	Ber. 53.05 Gef. 53.04	4.79 4.83	9.52 9.55	10.84 10.90

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S
7a	3,3-Dimethoxy- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)thioacrylamid	95–96 (geschl. Rohr)	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ S ₂ (301.4)	Ber. 47.82 Gef. 47.32	5.02 4.92	4.65 4.59	21.28 21.43
7d	4-[3,3-Dimethoxy-2-(methylthioacrylamino)benzoesäure- ethylester	72–74	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄ S (309.4)	Ber. 58.23 Gef. 58.15	6.19 6.19	4.53 4.50	10.36 10.10
7e	3,3-Dimethoxy-2-methyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)thioacrylamid	48–50	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₄ S (282.3)	Ber. 51.08 Gef. 50.89	5.00 4.97	9.94 9.92	11.36 11.23
7f	3,3-Diethoxy-2-methyl- <i>N</i> -(4-nitrophenyl)thioacrylamid	78–79	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄ S (310.4)	Ber. 54.18 Gef. 54.24	5.85 5.87	9.03 9.00	10.33 10.30
8a	2-[(<i>p</i> -Tolylsulfonyl)thiocarbamoyl]propionsäure- methylester	95–97	C ₁₂ H ₁₅ NO ₄ S ₂ (301.4)	Ber. 47.82 Gef. 47.32	5.02 5.07	4.65 4.44	21.28 20.33
8b	2-[(<i>p</i> -Tolylsulfonyl)thiocarbamoyl]propionsäure-ethyl- ester	48–49	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (315.4)	Ber. 49.50 Gef. 49.41	5.43 5.50	4.44 4.42	20.33 19.99
9a	3,3-Dimethoxy- <i>N</i> -(<i>p</i> -tolylsulfonyl)thioacrylimidsäure- methylester	87–89	C ₁₃ H ₁₇ NO ₄ S ₂ (315.4)	Ber. 49.50 Gef. 49.88	5.43 5.56	4.44 4.27	20.33 20.29
10a	<i>N</i> -(5-Methoxy-4-methyl-3 <i>H</i> -1,2-dithiol-3-yliden)- <i>p</i> -toluol- sulfonamid	171–172	C ₁₂ H ₁₃ NO ₃ S ₃ (315.4)	Ber. 45.69 Gef. 45.39	4.15 4.22	4.44 4.44	30.50 30.24
10b	<i>N</i> -(5-Ethoxy-4-methyl-3 <i>H</i> -1,2-dithiol-3-yliden)- <i>p</i> -toluol- sulfonamid	180–182 sulfonamid	C ₁₃ H ₁₅ NO ₃ S ₃ (329.5)	Ber. 47.39 Gef. 47.16	4.59 4.57	4.25 4.30	29.20 29.01
12a	6-Ethylthio-1,3-diphenyl-2-thiouracil	150–154	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (340.5)	Ber. 63.50 Gef. 62.44	4.74 4.52	8.23 8.12	18.84 18.32
12b	5-Methyl-6-methylthio-1,3-diphenyl-2-thiouracil	185–186	C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₂ S ₂ (340.5)	Ber. 63.50 Gef. 63.48	4.74 4.72	8.23 8.18	18.84 18.80
12c	6-Ethylthio-5-methyl-1,3-diphenyl-2-thiouracil	208	C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (354.5)	Ber. 64.38 Gef. 64.31	5.12 5.17	7.90 7.83	18.09 18.01
15a	6-Ethoxy-3,4-dihydro-1,3-diphenyl-4-phenyliminopyri- midin-2(1 <i>H</i>)-thion	180–182	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂ (399.5)	Ber. 72.15 Gef. 72.61	5.30 5.34	10.52 10.26	8.03 8.25
15b	6-Ethoxy-3,4-dihydro-5-methyl-1,3-diphenyl-4-phenyl- iminopyrimidin-2(1 <i>H</i>)-thion	217–218	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₂ (413.6)	Ber. 72.61 Gef. 72.50	5.61 5.59	10.16 10.12	7.85 7.75
16	3,4-Dihydro-4,4-dimethoxy-5-methyl-6-methylthio-1,3- diphenylpyrimidin-2(1 <i>H</i>)-thion	174–175	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂ (386.5)	Ber. 62.15 Gef. 62.31	5.74 5.81	7.25 7.37	16.59 16.54

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1} ; in KBr, wenn nicht anders angegeben) sowie $^1\text{H-NMR}$ - (in CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett; die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (in CDCl_3 ; δ -Werte)

- 4a:** IR (Film): 1740 (C=O), 1570 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.54 (d, $J = 7$; HC-CH₃), 2.25 (SCH₃), 2.36 (Tos-CH₃), 3.65 (OCH₃), 4.73 (q, $J = 7$; HCMe), 7.47 (mc; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 186.2 (C=N), 169.4 (C=O), 143.4, 137.8, 129.1, 126.6 (Ar-C), 52.3, 47.1 (C-2 und OCH₃), 21.1 (Tos-CH₃), 15.8 (α -CH₃), 14.1 (SCH₃).
- 4b:** IR: 1565 (C=N), 1745 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.68 (α -CH₃), 2.37 (SCH₃), 2.45 (Tos-CH₃), 3.78 (OCH₃), 7.58 (mc; Ar-H).
- 4d:** IR (Film): 1615 (C=N), 1745 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.35 (d, $J = 7$; HC-CH₃), 2.35 (SCH₃), 3.63 (OCH₃), 6.63–7.40 (m; Ar-H), Signal des Methin-H verdeckt.
- 4f:** $^1\text{H-NMR}$: 1.33 (t, $J = 7$; Et-CH₃), 1.35 (d, $J = 7$; HC-CH₃), 2.38 (SCH₃), 3.68 (OCH₃), 4.30 (q, $J = 7$; Et-CH₂), 7.30 (mc; Ar-H), Signal des Methin-H verdeckt.
- 5a:** $^1\text{H-NMR}$: 1.23 (d, $J = 7$; 3-CH₃), 2.33 (Tos-CH₃), 3.37 (OCH₃), 4.13 (q, $J = 7$; 3-H), 7.39 (mc; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 182.6 (C=N), 144.5, 136.6, 129.8, 129.5 (Ar-C), 114.9 (C-4), 63.5 (C-3), 53.8, 52.9 (OCH₃), 22.7 (Tos-CH₃), 14.2 (3-CH₃).
- 5b:** $^1\text{H-NMR}$: 1.03, 1.06 (je t, $J = 7$; Et-CH₃), 1.29 (d, $J = 7$; 3-CH₃), 2.34 (Tos-CH₃), 3.46 und 3.91 (je q, $J = 7$; Et-CH₂), 3.75 (q, $J = 7$; 3-H), 7.35 (mc; Ar-H).
- 5c:** IR (Nujol): 1600 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.42 (3-CH₃), 2.97 (CH₃SO₂), 3.40 (OCH₃).
- 5d:** IR (Nujol): 1595 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.38 (3-CH₃), 3.42 (OCH₃), 7.58 und ca. 8.0 (mc; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 188.2 (C=N), 139.6–127.2 (Ar-C), 99.5 (C-4), 70.1 (C-3), 54.1 (OCH₃), 21.4 (3-CH₃).
- 5e:** IR: 1605 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.43 (3-CH₃), 2.48 (Tos-CH₃), 3.48 (OCH₃), 7.6 (mc; Ar-H).
- 5f:** IR (Nujol): 1610 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 1.40 (3-CH₃), 2.73 (NCH₃), 3.40 (OCH₃).
- 5g:** IR: 1595 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.32 (3'-CH₃), 2.35 (Tos-CH₃), 4.03 (OCH₂), 7.42 (mc; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 187.8 (C=N), 144.3, 136.7, 129.7, 127.2 (Ar-C), 122.3 (C-2), 72.8 (C-3'), 65.8 (OCH₂), 21.6, 21.3 (Tos-CH₃, 3'-CH₃).
- 5h:** IR: 1610 (C=N). – $^1\text{H-NMR}$: 1.55 (3-CH₃), 2.40 (Tos-CH₃), 7.8 (mc; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 185.9 (C=N), 153.9–117.8 (Ar-C), 112.3 (C-4), 71.0 (C-3), 21.9 (Tos-CH₃ und 3-CH₃).
- 6a:** $^1\text{H-NMR}$: 1.35 (d, $J = 7$; 3-CH₃), 3.40 (q, $J = 7$; 3-H), 3.42 und 3.43 (OCH₃), 7.17–8.10 (m; Ar-H).
- 6b:** IR: 1725 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: 1.35 (d, $J = 7$; 3-CH₃ und t, $J = 7$; Et-CH₃), 3.37 und 3.42 (OCH₃), ca. 3.4 (q, $J = 7$; 3-H), 4.28 (q, $J = 7$; Et-CH₂), 8.07 (mc; Ar-H).
- 6c:** IR: keine C=N-Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.42 (3-CH₃), 3.38 (OCH₃), 7.17–8.0 (m; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 208.7 (C=S), 137.5–122.8 (Ar-C), 115.6 (C-4), 62.1 (C-3), 54.7 (OCH₃), 20.3 (3-CH₃).
- 6d:** IR: keine C=N-Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.25 (3-CH₃), 4.03 (mc; OCH₂) 7.23–7.70 (m; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 208.0 (C=S), 135.6, 128.9, 126.8, 121.5 (Ar-C), 121.2 (C-4), 66.1 (OCH₂), 62.8 (C-3), 19.8 (3-CH₃).
- 6e:** IR: keine C=N-Bande. – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CN}$): 1.53 (3-CH₃), 3.40 (OCH₃), 7.30 (mc; Ar-H).
- 6f:** IR: keine C=N-Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.36 (3-CH₃), 3.38 (OCH₃), 8.11 (Ar-H).
- 6g:** IR: keine C=N-Bande. – $^1\text{H-NMR}$: 1.28 (3-CH₃), 4.20 (mc; OCH₂), 8.03 (mc; Ar-H).
- 7a:** IR: 3280 (NH), 1575 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 2.36 (Tos-CH₃), 3.80 (b; OCH₃), 5.10 (=CH), 7.48 (mc; Ar-H).
- 7b:** $^1\text{H-NMR}$: 2.13 (=C-CH₃), 3.73 (OCH₃), ca. 7.5 (mc; Ar-H).
- 7c:** $^1\text{H-NMR}$: 1.30 (t, $J = 7$; Et-CH₃), 2.10 (=C-CH₃), 3.93 und 4.00 (je q, $J = 7$; Et-CH₂), 7.0–7.63 (m; Ar-H).
- 7d:** IR: 3315 (NH), 1690 (C=O), 1625 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 1.37 (t, $J = 7$; Et-CH₃), 2.12 (=C-CH₃), 3.75 (OCH₃), 4.32 (q; $J = 7$; Et-CH₂), 7.87 (mc; Ar-H).

Tab. 3 (Fortsetzung)

7e:	IR: 3310 (NH), 1590 (C=C). – ¹ H-NMR: 2.10 (=C–CH ₃), 3.85 (OCH ₃), 8.08 (mc; Ar-H).
7f:	IR: 3280 (NH), 1585 (C=C). – ¹ H-NMR: 1.32 (t, J = 7; Et-CH ₃), 2.03 (=C–CH ₃), 4.05 (verbreitertes q, J = 7; Et-CH ₂), 7.95 (mc; Ar-H).
8a:	IR: 3180 (NH), 1745 (C=O). – ¹ H-NMR: 1.43 (d, J = 7; HC–CH ₃), 2.33 (Tos-CH ₃), 3.67 (OCH ₃), ca. 3.7 (q, J = 7; HCMe), 7.48 (mc; Ar-H).
8b:	IR: 3170 (NH), 1735 (C=O). – ¹ H-NMR: 1.18 (t, J = 7; Et-CH ₃), 1.43 (d, J = 7; HC–CH ₃), 2.37 (Tos-CH ₃), 3.80 (q, J = 7; HCMe), 4.07 (q, J = 7; Et-CH ₂), 7.39 (mc; Ar-H).
9a:	IR: 1580 (C=N). – ¹ H-NMR: 2.19 (SCH ₃), 2.32 (Tos-CH ₃), 3.76 (OCH ₃), 5.80 (=CH), 7.43 (mc; Ar-H).
10a:	IR: 1560 (C=C), 1465 (C=N). – ¹ H-NMR: 1.94 (4-CH ₃), 2.40 (Tos-CH ₃), 4.12 (OCH ₃), 7.51 (mc; Ar-H).
10b:	IR: 1560 (C=C), 1450 (C=N). – ¹ H-NMR: 1.47 (t, J = 7; Et-CH ₃), 1.93 (4-CH ₃), 2.37 (Tos-CH ₃), 4.33 (q, J = 7; Et-CH ₂), 7.49 (mc; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 178.1, 177.0 (C=N und C-5), 143.1, 138.6, 129.3, 126.6 (Ar-C), 114.4 (C-4), 70.7 (Et-CH ₂), 21.6 (Tos-CH ₃), 14.9, 12.4 (4-CH ₃ und Et-CH ₃).
12a:	IR: 1685 (C=O). – ¹ H-NMR: 1.33 (t, J = 7; Et-CH ₃), 2.90 (q, J = 7; Et-CH ₂), 6.03 (5-H), 7.22–7.65 (mc; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 179.4 (C=S), 159.2, 158.6 (C=O, C-6), 139.7–127.9 (Ar-C), 99.6 (C-5), 27.5 (Et-CH ₂), 12.2 (Et-CH ₃).
12b:	IR: 1675 (C=O). – ¹ H-NMR: 2.17, 2.30 (5-CH ₃ , SCH ₃), 7.07–7.47 (m; Ar-H).
12c:	IR: 1680 (C=O). – ¹ H-NMR: 1.12 (t, J = 7; Et-CH ₃), 2.27 (5-CH ₃), 2.60 (q, J = 7; Et-CH ₂), 7.42 (mc; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 178.6 (C=S), 160.2 (C=O), 148.7 (C-6), 143.0–127.9 (Ar-C), 122.2 (C-5), 30.6 (Et-CH ₂), 15.3, 14.4 (5-CH ₃ und Et-CH ₃).
15a:	IR: 1640 (C=N). – ¹ H-NMR: 0.95 (t, J = 7; Et-CH ₃), 3.67 (q, J = 7; Et-CH ₂), 5.20 (5-H), 6.67–7.60 (m; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 179.2 (C=S), 156.7 (C=N), 151.0, 149.7 (C-6, C-1 von Ph), 141.8–121.4 (restliche Ar-C und C-5), 65.7 (Et-CH ₂), 13.6 (Et-CH ₃).
15b:	IR: 1640 (C=N), 1625 (C=C). – ¹ H-NMR: 0.78 (t, J = 7; Et-CH ₃), 1.55 (5-CH ₃), 3.68 (q, J = 7; Et-CH ₂), 6.60–7.67 (m; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 178.2 (C=S), 154.2 (C=N), 148.9, 147.9 (C-6 und C-1 von Ph), 142.9–120.0 (andere Ar-C), 99.4 (C-5), 70.5 (Et-CH ₂), 14.5, 12.9 (Et-CH ₃ , 5-CH ₃).
16:	IR: 1635 (C=C). – ¹ H-NMR: 2.08, 2.13 (SCH ₃ , 5-CH ₃), 3.33 (OCH ₃), 7.17–7.50 (m; Ar-H). – ¹³ C-NMR: 180.1 (C=S), 143.4 (C-6), 139.9–128.3 (Ar-C), 118.1, 107.6 (C-5, C-4), 51.3 (OCH ₃), 19.2 (5-CH ₃), 14.2 (SCH ₃).

Ansatz in Dichlormethan aufgenommen und mit Ether 6% **15b** ausgefällt. Aus der Mutterlauge ließen sich mit Petrolether 10% **12c** isolieren (Tab. 2, 3).

Umsetzung von 1e mit Orthocarbonsäureestern: 1.01 g (75.0 mmol) **1e** und 25.0 mmol Orthoessig- bzw. Orthopropionsäure-triethylester wurden 5 Tage bei der Siedetemperatur des Esters gehalten. Anschließend wurde in Dichlormethan bzw. in Ether aufgenommen. Mit Ether bzw. Petrolether ließen sich 17% **15a** bzw. 5% **12c** abtrennen. Als zur Mutterlauge von **15a** Petrolether zugegeben wurde, kristallisierten 11% **12a** (Tab. 2, 3).

Röntgenstrukturanalyse von 10b, 12a).* Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden jeweils aus Dichlormethan/Petrolether gezüchtet, wobei für **12a** keine idealen Einkristalle erhalten werden konnten und die Genauigkeit der Strukturparameter so geringer als bei **10b** ist. Durch Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden die Raumgruppe C2/c für **10b** bzw.

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50154, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$P2_1/c$ für **12a** und die vorläufigen Gitterkonstanten ermittelt, die anhand der am Syntex-Einkristalldiffraktometer $P2_1$ (Mo- K_α -Strahlung, $\vartheta < 22$ bzw. 21°) gemessenen ϑ -Werte verfeinert wurden. Folgende Kristalldaten wurden bestimmt:

10b: $a = 2783.6$ (2) pm	12a: $a = 1255.9$ (3) pm
$b = 752.1$ (1) pm	$b = 580.7$ (2) pm
$c = 1572.7$ (1) pm	$c = 2321.6$ (4) pm
$\beta = 113.50$ (1) $^\circ$	$\beta = 94.89$ (3) $^\circ$
$V = 3.019 \cdot 10^9$ pm 3	$V = 1.687 \cdot 10^9$ pm 3
$Z = 8$	$Z = 4$
$d_{\text{ber}} = 1.46$ g cm $^{-3}$	$d_{\text{ber}} = 1.35$ g cm $^{-3}$

Nach der Auswertung der Intensitätsmessungen, bei der auf eine Absorptionskorrektur verzichtet wurde, standen 1843 (**10b**) bzw. 1063 (**12a**) Strukturamplituden zur Verfügung. Die Kristallstrukturbestimmung erfolgte nach der Direktmethode unter Verwendung des Rechenprogramms MULTAN²⁷. Alle Lagen der Nicht-Wasserstoffatome ließen sich bestimmen. Nach der Verfeinerung²⁸ dieser Atomparameter konnten die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthese²⁸) lokalisiert werden. Die weitere Verfeinerung erfolgte bei **12a** mit der Einschränkung, daß die Methylreste nur als starre Gruppe freigegeben wurden, und konvergierte für **10b** bei einem R -Wert von 0.040 ($R_w = 0.029$) und für **12a** bei $R = 0.10$ ($R_w = 0.07$).

- 1) XXIV. Mitteil.: E. Schaumann, H. Nimmessgern, G. Adiwidjaja und L. Carlsen, Chem. Ber. **115**, 2516 (1982).
- 2) Aus der Dissertation H.-G. Bäuch, Univ. Hamburg 1980.
- 3) Aus der Dissertation S. Sieveking, Univ. Hamburg 1974.
- 4) W. T. Brady und R. D. Watts, J. Org. Chem. **46**, 4047 (1981), und dort zit. Lit.
- 5) Ch. Heibl, Dissertation Univ. München 1977.
- 6) G. Opitz, Angew. Chem. **79**, 161 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 107 (1967).
- 7) F. Effenberger, R. Gleiter und G. Kiefer, Chem. Ber. **99**, 3892 (1966), und dort zit. Lit.
- 8) J. L. Chitwood, P. G. Gott und J. C. Martin, J. Org. Chem. **36**, 2228 (1971).
- 9) S.-I. Inaba, I. Ojima, K. Yoshida und M. Nagai, J. Organomet. Chem. **164**, 123 (1979).
- 10) J. Goerdeler, M.-L. Tiedt und K. Nandi, Chem. Ber. **114**, 2713 (1981).
- 11) R. Scarpati, D. Sica und C. Santacroce, Gazz. Chim. Ital. **94**, 1430 (1964).
- 12) E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3589 (1974).
- 13) E. Schaumann, H.-G. Bäuch und G. Adiwidjaja, Angew. Chem. **93**, 600 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 613 (1981).
- 14) Vgl. E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976); R. Shabana, S. Scheibye, K. Clausen, S.-O. Olesen und S.-O. Lawesson, Nouv. J. Chim. **4**, 47 (1980).
- 15) L. Tenud, S. Farooq, J. Seibl und A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta **53**, 2059 (1970).
- 16) N. D. A. Walshe, in Comprehensive Organic Chemistry (D. Barton und W. D. Ollis), Bd. 4, S. 846, Pergamon, Oxford 1979.
- 17) R. Huisgen, Z. Chem. **8**, 290 (1968).
- 18) Vgl. S. M. McElvain und W. R. Davie, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1400 (1951).
- 19) C. W. Whitehead und J. Traverso, J. Am. Chem. Soc. **80**, 962 (1958).
- 20) J. Goerdeler, A. Laqua und C. Lindner, Chem. Ber. **113**, 2509 (1980).
- 21) K. Hartke, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **299**, 174 (1966).
- 22) G. M. Dyson und H. J. George, J. Chem. Soc. **125**, 1702 (1924); G. M. Dyson, H. J. George und R. F. Hunter, ebenda **129**, 436 (1927).
- 23) S. M. McElvain und H. F. McShane, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2662 (1952).
- 24) H. W. Scheeren, R. W. M. Aben, P. H. J. Ooms und R. J. F. Nivard, J. Org. Chem. **42**, 3128 (1977).
- 25) H. A. Davis und R. K. Brown, Can. J. Chem. **49**, 2321 (1971).
- 26) W. Adam und H.-H. Fick, J. Org. Chem. **44**, 356 (1979).
- 27) G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971).
- 28) G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge 1976.