

93. 2,4-Bis(4-methylphenylthio)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetan-2,4-dithion: Ein neues Reagens zur Schwefelung von *N,N*-disubstituierten Amiden

von Peter Wipf, Christjohannes Jenny und Heinz Heimgartner*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

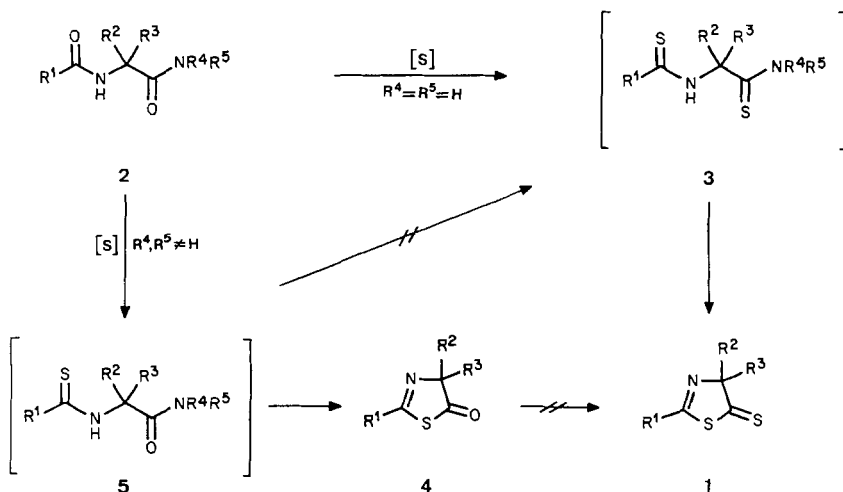
(23.III.87)

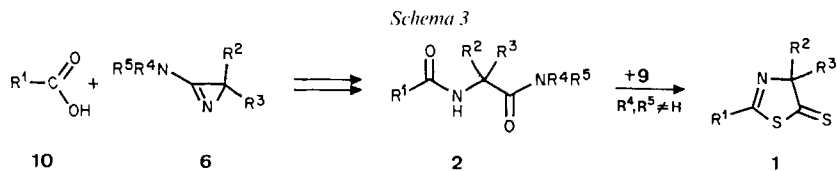
2,4-Bis(4-methylphenylthio)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetane-2,4-dithione: A New Reagent for Thiation of *N,N*-Disubstituted Amides

As a new reagent for the thiation of amides, the easily accessible 2,4-bis(4-methylphenylthio)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetane-2,4-dithione (**9**) shows a remarkable selectivity. This selectivity – the preferred thiation of *N,N*-disubstituted amides – is complementary to the one of the well known *Lawesson* reagent. Thiation of diamides of type **2** with **9** leads *via* cyclization of the corresponding dithiodiamides directly to 1,3-thiazole-5(4*H*)-thiones **1** (*Scheme 3*).

1. Einleitung. – Die Synthese von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** aus den offenkettigen Diamiden **2** *via* spontane Cyclisierung der Dithioamide **3** verläuft – wie schon früher beschrieben [1] [2] – beim Einsatz von *Lawesson*-Reagens [3] oder P₄S₁₀ sehr unbefriedigend. Da die *N*-monosubstituierte Amid-Gruppe viel schneller ins Thioamid übergeführt wird als die *N,N*-disubstituierte, treten im Falle von R⁴, R⁵ ≠ H 1,3-Thiazol-5(4*H*)-one **4** als unerwünschte Produkte auf (*Scheme 1, Tab. 1*). Befriedigende Ausbeuten an **1** werden nur bei der Schwefelung von Diamiden **2** mit R⁴ = R⁵ = H erhalten [1]. Die Produkte

Scheme 1





Tab.2. Schwefelung von Diamiden 2 mit 9

2	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	1 (Ausbeute [%])
2a	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1a (63)
2b	Ph	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1b (31)
2c ^{a)}	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1c (39) ^{b)} (0) ^{c)}
2d	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1d (51) (5) ^{c)}
2e ^{a)}	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1e (72) ^{b)}
2f ^{a)}	PhCH ₂	CH ₂ =CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1f (42) ^{b)}
2g ^{a)}	PhCH=CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1g (45) ^{b)}

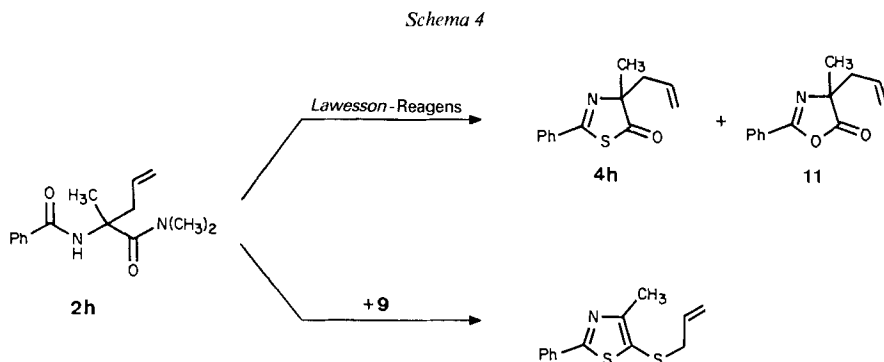
^{a)} Die Diamide wurden nicht gereinigt sondern als Rohprodukte weiterverarbeitet.

^{b)} Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetzte Carbonsäuren, die im Eintopfverfahren mit den entsprechenden Aminoazirinen 6 umgesetzt und anschliessend direkt mit 9 geschwefelt wurden.

^{c)} Ausbeuten der entsprechenden Schwefelung mit Lawesson-Reagens.

Mit Hilfe des O/S-Austauschreagenzes 9 wurde somit ein neuer, rascher Zugang zu den 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen 1 gefunden, die sich als wertvolle Heterocyclen-Synthone erwiesen haben [5] [6]. Insbesondere ist die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Isolierung des Produkts beim Einsatz von 9 viel unproblematischer als bei der Verwendung des Lawesson-Reagens, welches zu Gemischen mit nur teilweise geschwefelten Derivaten führt.

Erwähnenswert ist auch die Schwefelung des Allyl-substituierten Diamids 2h: Während mit Lawesson-Reagens neben dem 1,3-Oxazol-5(4H)-on 11 das 1,3-Thiazol-5(4H)-on 4h als einziger Schwefelheterocyclus erhalten wurde, lieferte die entsprechende Umsetzung mit 9 als Hauptprodukt das Thiazol 12 (Schema 4), allerdings in geringer Ausbeute.



Die Bildung von **12** ist über eine zweifache Schwefelung von **2h**, Cyclisierung zum 4-Allyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion und anschliessende Thio-Claisen-Umlagerung²⁾ erklärbar.



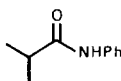
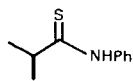


3. Schwefelung von Monothiodiamiden 8. – Die Schwefelung von Monothiodiamiden **8** zu den 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** verlief mit **9** in vergleichbaren Ausbeuten wie mit *Lawesson*-Reagens, wobei die Aufarbeitung wiederum einfacher war. Die aus dem Schwefelungsreagens gebildeten Nebenprodukte konnten nämlich durch Extraktion mit wässriger Base weitgehend abgetrennt werden. In *Tab. 3* sind die Resultate zusammengefasst.

Tab. 3. Schwefelung von Monothiodiamiden **8**

8	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	1	Ausbeute [%] der Schwefelung mit	
							9	<i>Lawesson</i> -Reagens
8a	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1a	99	93
8i	Ph	CH ₂ =CH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1i	74	72
8k	Ph	CH ₂ =C(CH ₃)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1k	45	36
8l	Ph	PhCH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1l	80	–

4. Selektivität der Schwefelung. – Der erfolgreiche Einsatz von **9** zur doppelten Schwefelung der Diamide des Typs **2** lässt sich u. a. damit erklären, dass der O/S-Austausch des terminalen, disubstituierten Amids in **2** zumindest mit annähernd gleicher Geschwindigkeit abläuft, wie derjenige der monosubstituierten Amid-Gruppe. Dies steht im Gegensatz zur beobachteten Selektivität des *Lawesson*-Reagens. Die in *Tab. 4* zusammengestellten Ergebnisse zeigen sehr deutlich die Reaktivitätsunterschiede von verschiedenen substituierten Amiden bei der Reaktion mit **9**³⁾. Danach reagieren unsubstituierte sowie monosubstituierte Amide nur in sehr mässiger Ausbeute zu den Thioamiden, während bei *N,N*-disubstituierten Amiden die Ausbeuten sprunghaft ansteigen. Das Reagens **9** zeigt somit eine bemerkenswerte Selektivität des O/S-Austausches in Abhängigkeit des Amid-Substitutionsgrades.

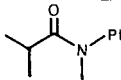
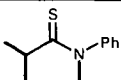


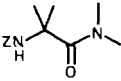
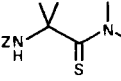
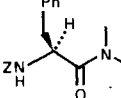
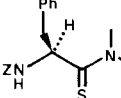
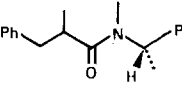
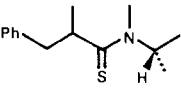
Tab. 4. Umsetzung verschieden substituierter Amide mit **9**

Ausgangsmaterial		Produkt		Ausbeute [%]
	13		14	4,5
	15		16	27
	17		18	4

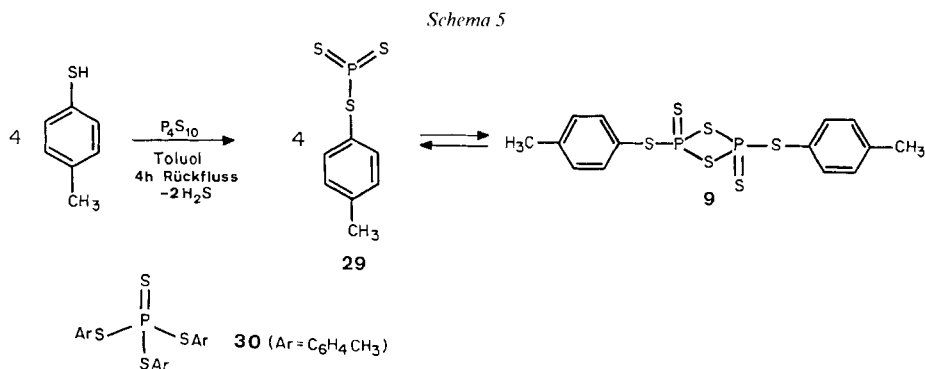
²⁾ Im Gegensatz dazu gehen die Verbindungen **4h** und **11** unter den Reaktionsbedingungen keine *Claisen*-Umlagerung ein.

³⁾ Damit in Einklang steht auch der Befund, wonach die Diamide **2a'** und **2b'** (*Tab. 1*) bei der Behandlung mit **9** keine 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1** liefern.

Tab. 4 (Forts.)

Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute [%]
 19	 20	66 (+ 19 (30%))
 21	 22	48
 23	 24	54
 25	 26	81
 27	 28	93

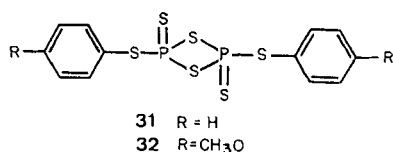
5. Herstellung von 9. – Die Synthese von 2,4-Bis(4-methylphenylthio)-1,3,2λ⁵,4λ⁵-dithiadiphosphetan-2,4-dithion (**9**), das in Lösung wahrscheinlich im Gleichgewicht mit dem monomeren Trithiometaphosphorsäureester **29** steht [7], erfolgte in leichter Reaktion mit Ausbeuten von 60–80% bei der Umsetzung von Thiocresol mit einem Überschuss an P₄S₁₀ in siedendem Toluol (*Schema 5*). Bei einem höheren Anteil an Thiocresol trat die Bildung des Tetrathio-phosphorsäureesters **30** in den Vordergrund (vgl. [8]). Das als hellgelbes Pulver anfallende **9** ist im Kühlschrank über längere Zeit (mind. 1 Jahr) stabil⁴⁾.



Die mit **9** strukturell verwandten Reagenzien **31** und **32** wurden bereits früher zum O/S-Austausch in Carbonsäuren und Amiden eingesetzt. Analoge Selektivitätsunter-

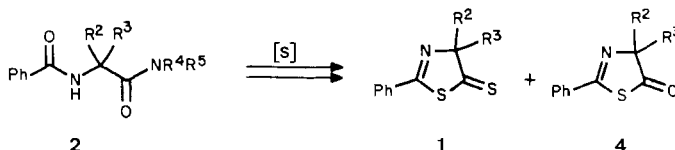
⁴⁾ Mit einer Ausnahme, die wahrscheinlich auf die mangelhafte Qualität des verwendeten P₄S₁₀ zurückzuführen ist, wurde kein Unterschied in der Reaktivität verschiedener Chargen festgestellt.

schiede wie sie mit **9** beobachtet worden sind, wurden dabei erstaunlicherweise nicht festgestellt [9].



6. Zusammenfassung. – Das leicht zugängliche Schwefelungsreagens **9** ermöglicht die direkte Synthese von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** aus offenkettigen Diamiden **2**. Bemerkenswert ist die ausgeprägte, gegenüber dem *Lawesson*-Reagens komplementäre Selektivität für den O/S-Austausch in *N,N*-disubstituierten Amid. Diese gegensätzliche Selektivität wird durch die Zusammenstellung in *Tab. 5* veranschaulicht. Während in allen drei Beispielen die Schwefelung mit *Lawesson*-Reagens ein 1,3-Thiazol-5(4*H*)-on **4** liefert, führt die Behandlung von **2** mit **9** jeweils zur Bildung eines 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thions **1**.

Tab. 5. Bildung von 1 und 4 bei der Schwefelung von Diamiden 2 (vgl. auch Fussnote 3)



	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	[S]	1 [%]	4 [%]
2a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	9	63	–
					<i>Lawesson</i> -Reagens	–	87
2b	Ph	CH ₃	CH ₃	CH ₃	9	31	–
					<i>Lawesson</i> -Reagens	–	84
2h	CH ₂ =CH–CH ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	9	20 ^{a)}	4
					<i>Lawesson</i> -Reagens	–	59 ^{b)}

^{a)} Isoliert wurde das durch Thio-Claisen-Umlagerung von **1h** gebildete Thiazol **12**.

^{b)} Als Nebenprodukt wurden 21% des entsprechenden Oxazol-5(4*H*)-ons **11** gebildet.

Gestützt durch die in *Tab. 4* wiedergegebenen Resultate können diese Ergebnisse wie folgt interpretiert werden: Mit *Lawesson*-Reagens wird bevorzugt die monosubstituierte Benzamid-Gruppe geschwefelt; das Monothiodiamid geht rasch einen Ringschluss zu **4** ein, das unter den Reaktionsbedingungen stabil ist. Demgegenüber wird mit **9** primär die disubstituierte Amid-Gruppe geschwefelt. Das gebildete Monothiodiamid **8** geht keine Cyclisierung ein; erst nach dem O/S-Austausch der Benzamid-Gruppe erfolgt der Ringschluss zu **1**. Die Leichtigkeit mit der der Ringschluss zu den Thiazol-Derivaten **1** und **4** erfolgt, widerspiegelt die grössere Nucleophilie einer Thioamid- gegenüber einer Amid-Gruppe.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen, den Herren *F. Krieg* und *A. Menexes* für experimentelle Mitarbeit sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [2][6]. IR-Spektren in CHCl_3 . ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in CDCl_3 . Die Verbindungen **1a**, **b**, **d**, **i** und **k**, **2a**, **b** und **d**, **4a** und **b** sowie **8a**, **i** und **k** sind bereits früher beschrieben worden [1][2][4][6][10].

1. *2,4-Bis(4-methylphenylthio)-1,3,2λ⁵.4λ⁵-dithiadiphosphetan-2,4-dithion (9)*. In einem typischen Ansatz wurden 133,36 g (0,30 mol) P_4S_{10} mit 134,15 g (1,08 mol) Thio-*p*-cresol in 500 ml abs. Toluol 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lsg. wurde warm abgenutscht und der Rückstand mehrmals mit Et_2O gewaschen: 192 g (81%) hellgelbes **9** vom Schmp. 175–176° (Zers.; Toluol). IR (KBr): 3420_w, 1597_w, 1488_w, 1387_w, 1183_w, 1020_w, 941_w, 811_s, 684_s. MS: 218 (10, M^+ /2), 185 (22), 124 (21), 123 (34), 121 (10), 91 (100), 79 (29), 77 (30), 69 (17), 65 (22), 63 (46), 57 (12), 55 (12), 53 (12), 51 (21).

2. *Synthesen von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen*. – 2.1. *4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1c)*. Eine Lsg. von 600 mg (5,4 mmol) 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin (**6a**) [11] und 300 mg (6,5 mmol) HCOOH in 40 ml Toluol wurde 3 h bei RT. gerührt. Danach wurden 3,5 g (8 mmol) **9** und 40 ml Pyridin zugegeben. Die gebildete Suspension wurde 12 h bei 70° gerührt, in 200 ml Hexan gegossen und je 2× mit 2N HCl, 2N NaOH und wieder 2N HCl ausgeschüttelt. Nach Trocknen (MgSO_4) und Eindampfen wurde mit Hexan/ Et_2O 3:1 an SiO_2 chromatographiert: 300 mg (39%) **1c** als rotes Öl vom Sdp. 130°/15 Torr. IR: 2990_s, 2930_m, 2862_w, 1600_m, 1580_s, 1465_m, 1452_m, 1378_w, 1357_m, 1281_m, 1120_s, 972_w, 890_s, 868_m, 842_s, 717_w, 665_w, 637_w, 610_m. ^1H -NMR: 8,60 (s, H–C(2)); 1,53 (s, 2 CH_3 –C(4)). ^{13}C -NMR: 248,7 (s, C(5)); 151,4 (d, C(2)); 95,2 (s, C(4)); 28,9 (q, 2 CH_3 –C(4)). MS: 145 (27, M^+), 86 (10), 69 (100), 59 (10). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (145,25): C 41,35, H 4,86, N 9,64, S 44,15; gef.: C 41,12, H 5,12, N 9,81, S 43,86.

2.2. *2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1e)*. In Analogie zu *Exper. 2.1* wurde aus 2 g (17,9 mmol) **6a** und 2,5 g (18,4 mmol) Phenyllessigsäure in 20 ml Toluol **2e** erhalten. Dann wurden 20 ml Pyridin und 8 g (18,5 mmol) **9** zugegeben und die Suspension 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Ausschütteln und Chromatographie (Hexan/ Et_2O 12:1) wurden 3,02 g (72%) **1e** als rotes Öl vom Sdp. 145°/0,08 Torr erhalten. IR: 2980_m, 2930_w, 2860_w, 1630_m, 1602_w, 1497_m, 1461_w, 1455_m, 1375_w, 1355_w, 1185_w, 1129_s, 1095_s, 1030_w, 1003_w, 985_w, 935_w, 905_w, 889_m, 843_w, 702_s, 662_w, 615_m. ^1H -NMR (CCl_4): 7,28 (s, 5 arom. H); 3,95 (s, PhCH_2); 1,48 (s, 2 CH_3 –C(4)). ^{13}C -NMR: 250,5 (s, C(5)); 164,2 (s, C(2)); 134,3, 129,0, 127,7 (6 arom. C); 95,9 (s, C(4)); 40,9 (t, PhCH_2); 29,0 (q, 2 CH_3 –C(4)). MS: 235 (2, M^+), 160 (14), 159 (100), 144 (23), 118 (17), 117 (35), 116 (16), 115 (60), 114 (13), 103 (27), 91 (75), 90 (13), 85 (12), 82 (12), 74 (22), 73 (14), 71 (13), 65 (12), 59 (16), 58 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (235,37): C 61,24, H 5,57, N 5,95, S 27,25; gef.: C 61,23, H 5,71, N 5,71, S 27,03.

2.3. *2-Benzyl-4-methyl-4-vinyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1f)*. Analog zu *Exper. 2.1* wurden aus 1,5 g (12 mmol) 3-(Dimethylamino)-2-methyl-2-vinyl-2H-azirin (**6b**) [12] und 1,9 g (13,9 mmol) Phenyllessigsäure in 20 ml Toluol und 6 g (13,7 mmol) **9** in 20 ml Pyridin nach Chromatographie (Hexan/ Et_2O 12:1) 1,25 g (42%) **1f** als rotes Öl vom Sdp. 140°/0,08 Torr erhalten. IR: 2982_m, 2922_w, 1628_m, 1600_m, 1492_m, 1451_m, 1445_w, 1360_w, 1168_s, 1105_s, 1025_m, 988_m, 930_s, 895_m, 831_w, 700_s, 660_m. ^1H -NMR (CCl_4): 7,30 (s, 5 arom. H); 6,2–5,8 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5,35–4,9 (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 4,03 (s, PhCH_2); 1,58 (s, CH_3 –C(4)). ^{13}C -NMR: 247,3 (s, C(5)); 166,1 (s, C(2)); 139,7 (d, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 134,3, 129,0, 127,7 (6 arom. C); 114,3 (t, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 98,8 (s, C(4)); 41,1 (t, PhCH_2); 28,5 (q, CH_3 –C(4)). CI-MS: 248 ($M + I^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (247,38): C 63,12, H 5,30, N 5,66, S 25,92; gef.: C 63,00, H 5,30, N 5,56, S 26,04.

2.4. *4,4-Dimethyl-2-styryl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1g)*. Analog zu *Exper. 2.1* wurden aus 1 g (8,9 mmol) **6a** und 1,35 g (9,1 mmol) Zimtsäure in 20 ml Toluol und 6 g (13,7 mmol) **9** in 20 ml Pyridin nach Chromatographie (Hexan/ Et_2O 2:1) 1 g (45%) **1g** als gelbe Kristalle vom Schmp. 90,5–92,3° erhalten. IR: 2980_m, 2915_w, 1635_s, 1588_m, 1498_w, 1462_w, 1450_m, 1375_w, 1355_w, 1170_m, 1121_s, 1090_m, 1012_w, 981_w, 960_m, 910_m, 852_w, 841_w, 690_m, 668_w, 642_m. ^1H -NMR (CCl_4): 7,6–7,25 (m, 5 arom. H); 7,00 (s, 2 olef. H); 1,53 (s, 2 CH_3 –C(4)). ^{13}C -NMR: 249,0 (s, C(5)); 161,6 (s, C(2)); 142,9, 121,2 (2d, 2 olef. C); 134,5, 130,1, 128,9, 127,5 (6 arom. C); 95,8 (s, C(4)); 29,4 (q, 2 CH_3 –C(4)). MS: 247 (3, M^+), 172 (14), 171 (100), 170 (56), 156 (28), 130 (22), 129 (20), 115 (51), 103 (10), 102 (10), 77 (10), 74 (14), 59 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (247,38): C 63,12, H 5,30, N 5,66, S 25,92; gef.: C 63,06, H 5,20, N 5,71, S 25,75.

2.5. Die 1,3-Thiazol-5(4H)-thione **1a**, **b** und **d** wurden durch Schwefelung der Diamide **2a**, **b** und **d** mit **9** in Toluol/Pyridin (s. *Exper. 2.1*) in den in *Tab. 2* angegebenen Ausbeuten erhalten.

2.6. *4-Benzyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (11)*. Eine Lsg. von 600 mg (4,34 mmol) Thiobenzoesäure in 20 ml Et_2O wurde bei 0° mit 817 mg (4,34 mmol) 2-Benzyl-3-(dimethylamino)-2-methyl-2H-azirin [13] versetzt. Nach 30 min Rühren bei RT. wurde mit 30 ml Petrolether versetzt und ausgefallenes Produkt abfiltriert und i. HV. getrocknet: 1,35 g (96%) farbloses N-[1-Benzyl-1-(N,N-dimethylthiocarbamoyl)ethyl]benzamid (**81**) vom Schmp. 145,5–146° (Et_2O /Hexan). IR: 3210_w, 3065_w, 3010_m, 2940_w, 1652_s, 1603_w, 1581_w, 1506_s, 1484_s,

1456m, 1442m, 1390m, 1374m, 1307w, 1255w, 1156w, 1122w, 1092w, 1048w, 1029w, 877w. ¹H-NMR: 8,56 (br. s, NH); 7,8–7,5 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 7,2–7,1 (m, 3 arom. H); 7,05–7,0 (m, 2 arom. H); 4,10, 3,47 (AB, *J* = 14, PhCH₂): 3,57 (s, (CH₃)₂N); 2,01 (s, CH₃(2')). ¹³C-NMR: 204,7 (s, CS); 165,1 (s, CO); 136,5, 135,1 (2s, arom. C); 131,3, 130,0, 128,5, 128,0, 126,8 (5d, arom. C); 63,9 (s, C(1')); 48,6, 44,5 (2q, (CH₃)₂N); 42,4 (t, PhCH₂); 25,1 (q, C(2')). CI-MS: 327 ([M + I]⁺). Anal. ber. für C₁₅H₂₂N₂OS (326,46): C 69,90, H 6,79, N 8,58, S 9,82; gef.: C 69,73, H 6,81, N 8,49, S 9,75.

Eine Lsg. von 1,5 g (4,6 mmol) **8l** und 2,0 g (4,6 mmol) **9** in 80 ml Toluol/Pyridin 1:1 wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde mit Pentan/Et₂O 1:1 chromatographiert: 1,1 g (80%) **II**; rotes Öl, destilliert bei 160°/0,02 Torr. IR: 3085w, 3062w, 3004m, 2988m, 2930w, 1620m, 1610m, 1583m, 1495m, 1450s, 1368w, 1314w, 1155s, 1098s, 1070m, 1040w, 1001w, 960s, 918m, 890s, 848m, 703s, 690s. ¹H-NMR: 7,85–7,6 (m, 2 arom. H); 7,6–7,3 (m, 3 arom. H); 7,15 (br. s, 5 arom. H); 3,45, 3,22 (AB, *J* = 12, PhCH₂); 1,70 (s, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR: 248,9 (s, C(5)); 162,8 (s, C(2)); 135,4, 131,7 (2s, arom. C); 131,9, 130,4, 128,9, 128,1, 127,6, 126,7 (6d, arom. C); 100,2 (s, C(4)); 49,2 (t, PhCH₂); 28,5 (q, CH₃–C(4)). MS: 297 (32, M⁺), 221 (12), 220 (18), 206 (14), 180 (18), 179 (15), 121 (12), 117 (15), 104 (16), 103 (12), 92 (10), 91 (100), 77 (15), 65 (13), 59 (15), 51 (12). Anal. ber. für C₁₇H₁₅NS₂ (297,45): C 68,65, H 5,08, N 4,71, S 21,56; gef.: C 68,41, H 5,15, N 4,58, S 21,40.

2.7. Die Synthese der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione **1a**, **i** und **k** durch Schwefelung der Monothiodiamide **8a**, **i** und **k** erfolgte analog zu *Exper. 2.6*; die Ausbeuten sind in *Tab. 3* zusammengestellt.

3. Schwefelung von 2-Benzamido-N,N,2-trimethyl-4-pentenamid (2h). – 3.1. *Diamid 2h*. Zu einer Lsg. von 600 mg (4,3 mmol) 2-Allyl-3-(dimethylamino)-2-methyl-2H-azirin (**6**; R², R⁴, R⁵ = CH₃, R³ = CH₂–CH=CH₂) [2] in 50 ml Et₂O wurden bei 0° 600 mg (4,9 mmol) Benzoesäure gegeben. Nach 1 h wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus Pentan/Et₂O umkristallisiert: 960 mg (86%) **2h**, Schmp. 131–131,5°. IR: 3460w, 3000w, 2945w, 1660s, 1627s, 1605w, 1582w, 1505s, 1482s, 1455w, 1440w, 1400m, 1375w, 1125w, 1100w, 925w, 880w. ¹H-NMR: 8,1–7,7 (m, 2 arom. H, NH); 7,6–7,3 (m, 3 arom. H); 6,0–5,4 (m, H–C(4)); 5,3–4,9 (m, CH₂(5)); 3,6–3,2, 2,9–2,5 (2m, CH₂(3)); 3,10 (s, (CH₃)₂N); 1,80 (s, CH₃–C(2)). ¹³C-NMR: 171,9, 165,5 (2s, 2 CO); 134,6 (s, arom. C); 132,8 (d, C(4)); 131,0, 128,1, 126,6 (3d, arom. C); 118,6 (t, C(5)); 59,8 (s, C(2)); 39,8 (t, C(3)); 38,0 (q, (CH₃)₂N); 22,5 (q, CH₃–C(2)). MS: 260 (< 1, M⁺), 219 (4), 188 (10), 105 (100), 77 (35), 46 (18). Anal. ber. für C₁₅H₂₀N₂O₂ (260,34): C 69,21, H 7,74, N 10,76; gef.: C 69,11, H 7,58, N 10,65.

3.2. *Schwefelung mit 9*. Eine Lsg. von 1 g (3,8 mmol) **2h** in 150 ml Toluol/Pyridin 1:1 wurde mit 2,5 g (5,7 mmol) **9** versetzt, 15 h bei 70° und 2 h bei 120° gerührt und chromatographiert (Pentan/Et₂O 10:1): 190 mg (20%) **5-Allylthio-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol (12)** [2] und 36 mg (4%) **4-Allyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-on (4h)**; farbloses Öl, destilliert bei 120°/0,08 Torr. IR: 2990w, 2940w, 1725s, 1645w, 1610m, 1585m, 1490w, 1452m, 1435w, 1372w, 1320w, 1182w, 1000w, 986w, 966m, 930m, 900w, 890w, 693m. ¹H-NMR: 8,0–7,7 (m, 2 arom. H); 7,6–7,25 (m, 3 arom. H); 6,0–5,4 (m, H–C(2')); 5,3–4,9 (m, CH₂(3')); 2,8–2,55 (m, CH₂(1')); 1,50 (s, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR: 210,6 (s, C(5)); 161,6 (s, C(2)); 133,4 (s, arom. C); 131,7, 131,3, 128,6, 127,9 (4d, arom. C, C(2')); 119,4 (t, C(3')); 87,0 (s, C(3)); 43,0 (t, C(1')); 23,5 (q, CH₃–C(4)). MS: 231 (1, M⁺), 203 (23), 171 (12), 170 (67), 162 (10), 157 (10), 129 (11), 121 (100), 104 (35), 77 (33), 67 (19), 51 (13). Anal. ber. für C₁₃H₁₃NOS (231,32): C 67,50, H 5,66, N 6,06; gef.: C 67,34, H 5,65, N 5,92.

3.3. *Schwefelung mit Lawesson-Reagens*. Eine Lsg. von 200 mg (0,76 mmol) **2h** und 350 mg (0,87 mmol) *Lawesson-Reagens* in 10 ml Toluol wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, das Lsgm. abgedampft, der Rückstand mit Et₂O über eine kurze Kieselgel-Säule filtriert und dann mit Pentan/Et₂O 10:1 an Kieselgel chromatographiert: 105 mg (60%) **4h** und 35 mg (21%) **4-Allyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-oxazol-5(4H)-on (11)** [14]. IR: 2990w, 2940w, 1820s, 1660s, 1605w, 1585w, 1495w, 1453m, 1435w, 1378w, 1325m, 1310m, 1298m, 1275w, 1180w, 1075w, 1035w, 1010s, 935m, 898m, 700m. ¹H-NMR: 8,15–7,8 (m, 2 arom. H); 7,65–7,3 (m, 3 arom. H); 6,05–5,4 (m, H–C(2')); 5,4–4,95 (m, CH₂(3')); 2,85–2,45 (m, CH₂(1')); 1,52 (s, CH₃–C(4)). ¹³C-NMR: 179,9 (s, C(5)); 159,6 (s, C(2)); 132,5, 130,7, 128,6, 127,8 (4d, arom. C, C(2')); 125,7 (s, arom. C); 120,2 (t, C(3')); 69,6 (s, C(4)); 42,3 (t, C(1')); 23,2 (q, CH₃–C(4)). MS: 215 (< 1, M⁺), 174 (16), 105 (100), 77 (39), 51 (16). Anal. ber. für C₁₃H₁₃NO₂ (215,26): C 72,54, H 6,08, N 6,51; gef.: C 72,46, H 6,33, N 6,31.

4. Schwefelung von Amidinen und Lactamen. – 4.1. *Thiobenzamid (14)*. Eine Suspension von 1 g (8,2 mmol) Benzamid und 2,7 g (6,1 mmol) **9** in 30 ml Toluol/Pyridin wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand mit Et₂O extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden eingengt und mit Et₂O/Hexan 2:1 chromatographiert: 50 mg (4,5%) **14** als farblose Kristalle vom Schmp. 114–115° ([15]: 118°).

4.2. *2-Methylpropionthioanilid (16)*. Eine Suspension von 1 g (6,2 mmol) 2-Methylpropionanilid (**15**; aus 2-Methylpropionylchlorid und Anilin, Schmp. 104°) und 2 g (4,6 mmol) **9** in 30 ml Toluol/Pyridin wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das heisse Gemisch wurde in 100 ml CH₂Cl₂/100 g Eis gegossen. Nach je 2× Ausschüteln mit 2N

HCl, 2N NaOH und 2N HCl wurde die org. Phase getrocknet, eingedampft und mit Hexan/Et₂O 2:1 chromatographiert: 0,30 g (27%) **16** als gelbes Öl, destilliert bei 145°/0,04 Torr. IR: 3380m, 2985s, 2930m, 2900w, 2870w, 1595m, 1500s, 1485m, 1470m, 1445m, 1402s, 1380s, 1362m, 1310s, 1188w, 1075w, 1050w, 1021s, 1002m, 903w, 705s, 689m, 662m, 610w. ¹H-NMR: 9,05–8,6 (br. s, NH); 7,8–7,5 (m, 2 arom. H); 7,5–7,2 (m, 3 arom. H); 2,95 (sept., J = 6,7, (CH₃)₂CH); 1,30 (d, J = 6,7, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 211,2 (s, CS); 138,4, 128,7, 126,7, 124,0 (6 arom. C); 45,4 (d, (CH₃)₂CH); 22,7 (q, (CH₃)₂CH). Anal. ber. für C₁₀H₁₃NS (179,29): C 66,98, H 7,31, N 7,81, S 17,88; gef.: C 67,10, H 7,37, N 7,99, S 17,62.

4.3. *Pyrrolidin-2-thion* (**18**). Eine Suspension von 1 g (11,8 mmol) 2-Pyrrolidinon und 3,8 g (8,7 mmol) **9** in 30 ml Toluol/Pyridin wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand mit CH₂Cl₂ extrahiert und das Extrakt über eine Kieselgel-Säule filtriert. Nach erneutem Eindampfen wurde mit Et₂O chromatographiert: 50 mg (4%) **18** als farblose Kristalle vom Schmp. 106° [16]. ¹H-NMR: 9,6–8,7 (br. s, NH); 3,65 (t, J = 6,7, CH₂(5)); 2,88 (t, J = 6,7, CH₂(3)); 2,4–1,95 (m, CH₂(4)). MS: 101 (100, M⁺), 100 (29), 77 (17), 72 (14), 71 (12), 60 (11), 45 (14).

4.4. *N,2-Dimethylpropionthioanilid* (**20**). Eine Suspension von 1 g (5,6 mmol) *N,2*-Dimethylpropionanilid und 1,7 g (3,9 mmol) **9** in 30 ml Toluol/Pyridin wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Giessen der heissen Lsg. in 100 ml Et₂O/100 g Eis wurde je 2× mit 2N HCl, 2N NaOH und 2N HCl ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO₄), die org. Phase eingedampft und mit Hexan/Et₂O 12:1 chromatographiert: 0,3 g (30%) Edukt und 0,71 g (66%) **20** als farblose Kristalle vom Schmp. 82° (identisch mit einer früher synthetisierten Probe [17]).

Ein zweiter Ansatz wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Im ¹H-NMR und mittels DC wurde kein Edukt mehr nachgewiesen: Ausbeute an **20** ca. 70%.

4.5. *N-Methylpyrrolidin-2-thion* (**22**). In Analogie zu *Exper. 4.4* wurden 1,06 g (10,7 mmol) *N*-Methyl-2-pyrrolidinon und 2,25 g (5,1 mmol) **9** in Toluol/Pyridin 3 h unter Rückfluss erhitzt, aufgearbeitet und mit Hexan/Et₂O 15:1 chromatographiert: 560 mg (48%) **22** [18] als farbloses Öl, destilliert bei 100°/0,08 Torr. IR: 2970s, 2880m, 1531s, 1470m, 1455m, 1429m, 1403m, 1227m, 1210s, 1127s, 1098m, 1012w, 662m. ¹H-NMR: 3,75 (t, J = 6,7, CH₂(5)); 3,20 (s, CH₃N); 2,88 (t, J = 7,5, CH₂(3)); 2,4–1,85 (m, CH₂(4)). ¹³C-NMR: 200,8 (s, C(2)); 56,9 (t, C(5)); 44,4 (t, C(3)); 35,2 (q, CH₃N); 19,2 (t, C(4)). MS: 115 (100, M⁺), 114 (23), 87 (11), 82 (23), 73 (24), 72 (11), 58 (15), 55 (15), 54 (13). Anal. ber. für C₅H₉NS (115,20): C 52,13, H 7,88, N 12,16, S 27,83; gef.: C 51,79, H 8,02, N 12,47, S 27,01.

4.6. *2-(Benzyloxycarboxamido)-N,N,2-trimethylpropionthioamid* (**24**). Gemäss [19] (in 2N NaOH/Dioxan 2:1) wurde 2-(Benzyloxycarboxamido)-2-methylpropionsäure (*Z*-Aib) vom Schmp. 75–76° (Petrolether/AcOEt) in 85% Ausbeute erhalten. Anal. ber. für C₁₂H₁₅NO₄ (237,26): C 60,75, H 6,37, N 5,90; gef.: C 60,68, H 6,25, N 5,99.

Eine Lsg. von 29,0 g (122 mmol) *Z*-Aib in 100 ml abs. THF wurde mit 19,8 g (122 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol versetzt. Nach beendeter CO₂-Entwicklung wurde 1 h bei RT. weitergerührt, dann bei 0° ein Überschuss an Me₂NH eingeletzt (6,8 g, 150 mmol) und 1 h bei 0° und 24 h bei RT. weitergerührt. Dann wurde die Lsg. eingedampft, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und je 2× mit 2N HCl, H₂O, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O ausgeschüttelt. Die org. Phase wurde getrocknet (MgSO₄) und eingedampft: 27,0 g (84%) 2-(Benzyloxycarbonyl)-*N,N,2-trimethylpropionamid* (*Z*-Aib-NMe₂; **23**) vom Schmp. 112–113° (Petrolether/AcOEt). Anal. ber. für C₁₄H₂₀N₂O₃ (264,33): C 63,62, H 7,63, N 10,60; gef.: C 63,47, H 7,50, N 10,35.

Eine Lsg. von 3 g (11,3 mmol) **23** in 50 ml abs. Toluol/Pyridin 1:1 wurde mit 5 g (11,5 mmol) **9** versetzt und 16 h unter Rückfluss erhitzt. Die warme Lsg. wurde in 50 ml Et₂O gegossen, je 2× mit 2N HCl, H₂O, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O ausgeschüttelt und getrocknet (Na₂SO₄). Nach Eindampfen wurde das ölige Rohprodukt mit AcOEt/Hexan 1:1 chromatographiert: 1,7 g (54%) farbloses **24** vom Schmp. 70–70,5° (Et₂O/Petrolether). IR: 3435w, 3255w, 3030w, 2995m, 2945m, 1714s, 1493s, 1456s, 1408m, 1390s, 1381s, 1368s, 1339m, 1240s, 1169m, 1141s, 1088s, 1076s, 1052s, 1017w, 967w. ¹H-NMR: 7,29 (s, 5 arom. H); 6,23 (br. s, NH); 5,02 (s, PhCH₂O); 3,36 (s, (CH₃)₂N); 1,69 (s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 205,0 (s, CS); 153,8 (s, CO); 136,2 (s, arom. C); 128,1, 127,9 (2d, arom. C); 66,2 (t, PhCH₂); 60,6 (s, C(2)); 44,0 (br. q, (CH₃)₂N); 28,7 (q, (CH₃)₂C). Anal. ber. für C₁₄H₂₀N₂O₂S (280,39): C 59,97, H 7,19, N 9,99, S 11,44; gef.: C 59,77, H 7,25, N 10,08, S 11,41.

4.7. *N²-(Benzyloxycarbonyl)-N¹,N¹-dimethyl-L-phenylalanin-thioamid* (**26**). Eine Lsg. von 1,2 g (4,0 mmol) *N*-(Benzyloxycarbonyl)-*L*-phenylalanin in 10 ml abs. THF wurde wie in *Exper. 4.6* beschrieben zu *N²-(Benzyloxycarbonyl)-N¹,N¹-dimethyl-L-phenylalanin-amid* (*Z*-Phe-NMe₂; **25**) umgesetzt: 1,20 g (92%) farbloses Öl. IR: 3430w, 3005w, 2940w, 1717s, 1646s, 1500s, 1458w, 1420w, 1407w, 1337w, 1292w, 1235w, 1083w, 1051m, 1032w, 996w. ¹H-NMR: 7,32, 7,25 (2s, 10 arom. H); 5,80 (d, J = 8, NH); 5,10 (s, PhCH₂O); 5,05–4,7 (m, H–C(2)); 3,00 (d, J = 7, CH₂(3)); 2,86, 2,61 (2s, (CH₃)₂N). ¹³C-NMR: 171,1 (s, Amid-CO); 155,5 (s, Urethan-CO); 136,3, 136,2 (2s, arom. C); 129,2, 128,3, 128,2, 127,9, 127,8, 126,8 (6d, arom. C); 66,6 (t, PhCH₂O); 51,8 (d, C(2)); 39,9 (t, C(3)); 36,6, 35,4 (2q, (CH₃)₂N). Anal. ber. für C₁₉H₂₂N₂O₃ (326,40): C 69,92, H 6,79, N 8,58; gef.: C 69,96, H 6,70, N 8,78.

Eine Lsg. von 900 mg (2,75 mmol) **25** in 20 ml abs. Toluol/Pyridin 1:1 wurde mit 1,21 g (2,76 mmol) **9** versetzt und 14 h unter Rückfluss erhitzt, dann mit Et₂O versetzt und je 2 × mit 2N HCl, H₂O, ges. NaHCO₃-Lsg. und H₂O ausgeschüttelt und getrocknet (Na₂SO₄). Nach dem Eindampfen wurde das ölige Rohprodukt mit AcOEt/Hexan 1:3,3 chromatographiert: 760 mg (81%) farbloses **26** vom Schmp. 108–110° (Et₂O/Hexan). IR: 3385w, 3070w, 3035w, 2995w, 2955w, 1713s, 1499s, 1457w, 1417w, 1400w, 1377w, 1342w, 1277m, 1235w, 1180w, 1043w, 1030w. ¹H-NMR: 7,31, 7,22 (2s, 10 arom. H); 6,20 (d, J = 7, NH); 5,3–4,8 (m, H–C(2)); 5,06 (s, PhCH₂O); 3,28, 2,77 (2s, (CH₃)₂N); 3,08 (d, J = 7, CH₂(3)). MS: 342 (8, M⁺), 254 (7), 210 (14), 191 (13), 149 (8), 97 (11), 92 (10), 91 (100), 88 (22), 85 (11), 83 (13), 81 (12), 73 (11). Anal. ber. für C₁₉H₂₂N₂O₂S (342,46): C 66,64, H 6,48, N 8,18, S 9,36; gef.: C 66,62, H 6,54, N 8,36, S 9,45.

4.8. N,2-Dimethyl-3-phenyl-N-((S)-1-phenylethyl)propionthioamid (**28**). Eine Lsg. von 8,21 g (50 mmol) 2-Methyl-3-phenylpropionsäure in 100 ml abs. Toluol wurde analog zu *Exper. 4.6* mit 8,11 g (50 mmol) 1,1'-Carbonyldiimidazol und 6,06 g (50 mmol) (–)-(S)-1-Phenylethylamin umgesetzt: 13,15 g (98%) 2-Methyl-3-phenyl-N-((S)-1-phenylethyl)propionamid vom Schmp. 118–121° (AcOEt/Hexan; Diastereoisomerengemisch). IR: 3441w, 3005w, 2980w, 2940w, 1670s, 1500s, 1455m, 1379w. MS: 267 (22, M⁺), 176 (20), 148 (12), 120 (18), 119 (13), 106 (30), 105 (79), 104 (20), 91 (100), 79 (17), 78 (13), 77 (33), 65 (15), 51 (19). Anal. ber. für C₁₈H₂₁NO (267,37): C 80,86, H 7,92, N 5,24; gef.: C 80,59, H 7,86, N 5,41.

Eine Suspension von 1,5 g (50 mmol) 80% NaH-Dispersion in 40 ml abs. THF wurde bei RT. mit 12,0 g (45 mmol) 2-Methyl-3-phenyl-N-((S)-1-phenylethyl)propionamid versetzt. Dann wurde kurz erwärmt, bis die exotherme Reaktion unter Gasentwicklung ansprang. Nachdem die Temp. wieder auf RT. gefallen war, wurden 7,5 g (53 mmol) Mel in 20 ml abs. THF zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lsgm. wurde abgedampft und der Rückstand in 200 ml Et₂O suspendiert. Filtration und Eindampfen lieferten ein Rohprodukt, das durch Destillation im Kugelrohr bei 150–160°/5·10^{–3} Torr gereinigt wurde: 12,1 g (96%) farbloses N,2-Dimethyl-3-phenyl-N-((S)-1-phenylethyl)propionamid (**27**; Diastereoisomerengemisch). IR: 3430w, 3005m, 2985m, 2940w, 1630s, 1497m, 1480m, 1466m, 1454m, 1410m, 1379w, 1292w, 1094m, 1083m. MS: 281 (28, M⁺), 162 (18), 120 (43), 119 (31), 118 (12), 105 (86), 104 (12), 103 (14), 91 (100), 79 (14), 78 (10), 77 (25), 65 (12), 58 (12), 51 (14). Anal. ber. für C₁₉H₂₃NO (281,40): C 81,10, H 8,24, N 4,98; gef.: C 80,90, H 8,32, N 4,87.

Eine Lsg. von 1,0 g (3,55 mmol) **27** in 20 ml abs. Toluol/Pyridin 1:1 wurde mit 1,55 g (3,56 mmol) **9** versetzt, 18 h unter Rückfluss erhitzt und wie in *Exper. 4.6* aufgearbeitet. Der ölige Rückstand wurde mit AcOEt/Hexan 1:12,5 chromatographiert: 0,98 g (93%) **28** (Diastereoisomerengemisch). ¹H-NMR: 7,30 (s, 10 arom. H); 6,85 (br. s, NH); 3,6–2,5 (m, PhCH₂, PhCH, CH₃N, H–C(2)); 1,5–1,2 (m, CH₃(3), CH₃CHN).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Obrecht, Dissertation, Universität Zürich, 1983.
- [2] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374.
- [3] H. Fritz, P. Hug, S.-O. Lawesson, E. Logemann, B. S. Pedersen, H. Sauter, S. Scheibye, T. Winkler, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 525; S. Scheibye, B. S. Pedersen, S.-O. Lawesson, *ibid.* **1978**, *87*, 229; St. Raucher, P. Klein, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4061; K. Clausen, M. Thorsen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3635; T. P. Andersen, A.-B. A. G. Ghattas, S.-O. Lawesson, *ibid.* **1983**, *39*, 3419.
- [4] D. Obrecht, H. Heimgartner, *Chimia* **1982**, *36*, 78.
- [5] H. Heimgartner, *Croat. Chem. Acta* **1986**, *59*, 237; Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 419; Ch. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 174; Ch. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 773; Ch. Jenny, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *ibid.* **1986**, *69*, 1424.
- [6] Ch. Jenny, P. Wipf, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1837.
- [7] H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5018; P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1962**, 300; J. J. Daly, *ibid.* **1964**, 4065; M. Baudler, H.-W. Valpertz, *Z. Naturforsch.*, *B* **1967**, *22*, 222; vgl. R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1008.
- [8] L. Rosnati, *Gazz. Chim. Ital.* **1946**, *76*, 272.
- [9] M. Yokoyama, Y. Hasegawa, H. Hatanaka, Y. Kawazoc, T. Imamoto, *Synthesis* **1984**, 827; H. Davy, *Sulfur Lett.* **1985**, *3*, 39.
- [10] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825.
- [11] M. Rens, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765; L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, in 'Iminium Salts in Organic Chemistry', Eds. H. Böhme und H. G. Viehe, Wiley Interscience, New York, 1976, Part 1, S. 421.

- [12] L. Ghosez, A. Demoulin, M. Henriët, E. Sonveaux, M. van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *Heterocycles* **1977**, *7*, 895.
- [13] P. Wipf, Ch. Jenny, H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [14] A. Padwa, M. Akiba, L. A. Cohen, J. G. Mac Donald, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 695.
- [15] A. Bernthsen, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 1238; s. auch [3].
- [16] J. Tafel, P. Lawaczek, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 2842; R. Mecke, R. Mecke, A. Lüttringhaus, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 975.
- [17] K. Dietliker, Dissertation, Universität Zürich, 1980; K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [18] I. Thomsen, K. Clausen, S. Scheibye, S.-O. Lawesson, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 158.
- [19] D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 102.