

Synthese potentieller Pflanzenschutzwirkstoffe auf 2,3-Dihydrothiazol-2-thion-Basis. III [2]

Strukturvariationen durch Reaktionen der Thiocarbonylgruppe

Wolfgang Hanefeld* und Stephan Wurtz

Marburg, Philipps-Universität, Institut für Pharmazeutische Chemie

Eingegangen am 06. April 2000

Keywords: Nitrogen heterocycles, Sulfur heterocycles, Synthetic methods, Plant protecting compounds, Thiazol-2-thione**Synthesis of Potential Plant Protecting Compounds on the Basis of 2,3-Dihydrothiazol-2-thione. III. Structural Variations by Reactions of the Thiocarbonyl Group**

Abstract. The 2,3-dihydrothiazol-2-thiones **1a–c** have been methylated to the 2-methylsulfanylthiazolium iodides **2a–c**, which could be reacted with double activated CH-acidic compounds like 4-nitrophenylacetonitrile (**3**) to yield **5** and **6a,b**, with malonic acid derivatives **7a–c** to yield the push–pull substituted ketene-*S,N*-acetals **8a–c** or with 3-aminorhodanine derivatives to yield **12a,b**. Vinylogous CH-acidic compounds like **9a–d** reacted with **2b** to the push–pull substit-

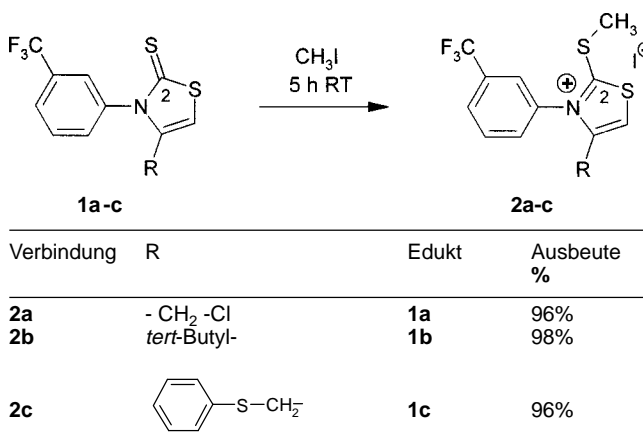
uted butadienes **10a–d**. With *p*-phenethidine **2b** formed depending on the reaction conditions either the rare structure of an ortho-dithiocarbonyl diester diamide (**14**) or the isothiourea **15**. With hydrazino compounds, **16a–c** with hydrazono partial structure resulted. Efforts to acylate the unsubstituted nitrogen of **17** with carbonic acid ester derivatives always yielded the *S*-acylated products **18** and **20a,b**.

In Teil 1 unserer Mitteilungen über die Synthese potentieller Pflanzenschutzwirkstoffe auf 2,3-Dihydrothiazol-2-thion-Basis hatten wir eine Leitstruktur mit diesem Heterocyclus als Kernstruktur vorgestellt sowie über Strukturvariationen an dessen N₃ und C₄-Position berichtet [1] und in Teil 2 über Strukturvariationen ausgehend von einer Carbaldehydfunktion an dessen C₄-Position [2]. Hier soll nun über Umwandlungsreaktionen der Thiocarbonylgruppe in 2-Position von 2,3-Dihydrothiazol-2-thionen berichtet werden. Basierend auf umfangreichen Erfahrungen mit der "Methylsulfanylaktivierung" cyclischer Dithiourethane mittels Methyljodid zu cyclischen Iminiumdithiokohlensäurediesteriodiden, die eine hohe Reaktivität gegenüber zahlreichen Nucleophilen zeigen (umgesetzt werden konnten bisher *N*-substituierte 1,3-Thiazinan-2-thione [3, 4], *N*-substituierte Thiazolidin-2-thione [4, 5], *N*-substituierte 2-Thioxo-1,3-thiazinan-4-one [3] und *N,N*-disubstituierte 3-Amino-2-thioxo-1,3-thiazinan-4-one [3]) sollte hier nun die Methylsulfanylaktivierung an *N*-substituierten 2,3-Dihydrothiazol-2-thionen erprobt und die Produkte weiteren Umwandlungsreaktionen unterzogen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die *N*-(3-Trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thione **1a–c** [1] ließen sich mit überschüssigem Methyljodid bequem und in hohen Ausbeuten in die 2-Methylsulfanylthiazoliumiodide **2a–c** überführen. Die neuen Salze weisen, wohl bedingt durch den heteroaroma-

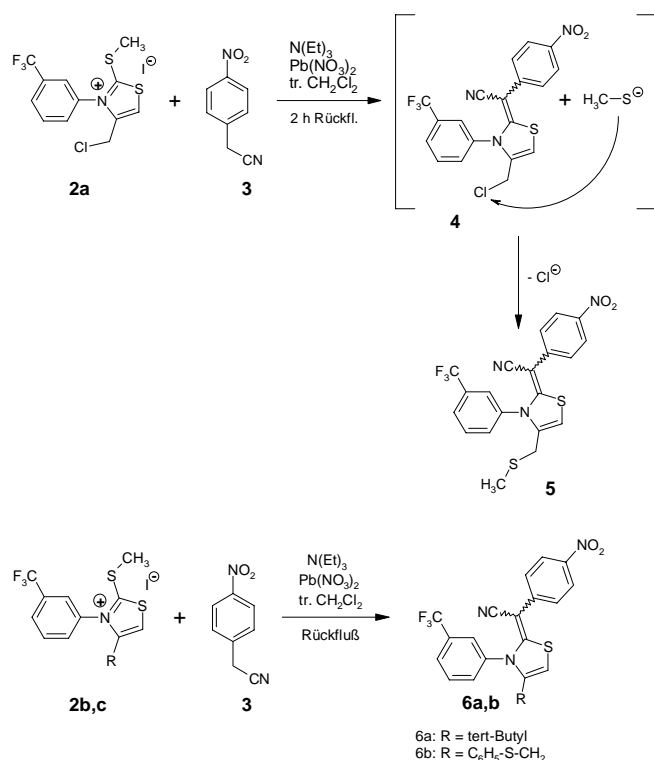
tischen Charakter, eine wesentlich höhere Stabilität auf als die Methylsulfanyl-derivate der oben beschriebenen Dithiourethane [3–5] und sind unter Feuchtigkeitsausschluß im Kühlschrank über mehrere Wochen lagerfähig, ohne daß nennenswerte Zersetzung feststellbar ist.



Schema 1 Methylsulfanyl-Aktivierung der Thiongruppe von **1**

Da die früher untersuchten Methylsulfanyl-derivate cyclischer Dithiourethane mit doppelt aktivierten methylenaktiven Komponenten zu push–pull-substituierten Keten-*S,N*-acetalen reagiert hatten [6, 7], wurde auch die Reaktivität der Thiazoliumiodide **2a–c** gegenüber verschiedenen methylenaktiven Komponenten untersucht. Hierbei zeigte die 4-Chlormethylverbindung **2a**

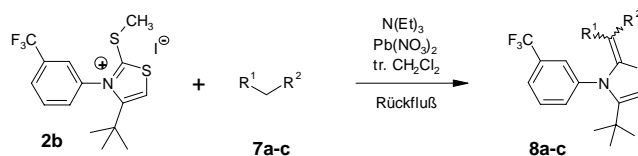
insofern ein von **2b,c** abweichendes Verhalten, als bei der Umsetzung mit 4-Nitrophenylacetonitril (**3**) als phenylog doppelt aktivierter CH-acider Verbindung nicht nur die Kondensation über die Methylengruppe zur 2-Position des Thiazolderivates zum erwarteten Produkt **4** eintrat, sondern daß dieses mit abgespaltenem Methanthiolat unter nukleophiler Substitution von Chlorid zum 4-Methylsulfanylmethyl-Derivat **5** weiterreagierte. **2b** und **2c** reagierten dann erwartungsgemäß zu den push-pull-substituierten Keten-*S,N*-acetalen **6a,b**.



Scheme 2 Umsetzungen von **2** mit 4-Nitrophenylacetonitril

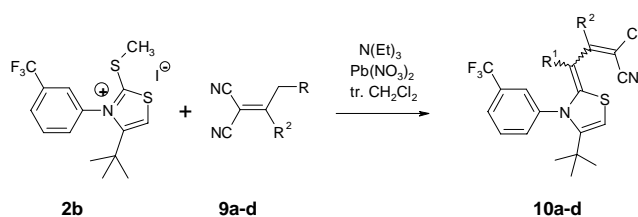
Die Kondensationen von **2b** mit Malonsäurederivaten wie Malonsäurediethylester (**7a**), Malondinitril (**7b**) und Cyanessigsäureethylester (**7c**) verliefen glatt zu den Produkten **8a–c**.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde **2b** mit den vinylogenen CH-aciden Substanzen **9a–d** zur Reaktion gebracht, um gleichzeitig zur Nitrilfunktion auch (substituierte) Phenyl-, Ethoxy- und Methoxygruppen in die Peripherie des 2,3-Dihydrothiazol-Grundkörpers einzuführen. Die Edukte **9a–c** wurden aus den entsprechenden Acetophenonen bzw. Propiophenon durch Knoevenagel-Kondensation mit Malondinitril hergestellt [8–12]. Das Edukt **9d** ist durch die Reaktion von Orthoesigsäureethylester mit Malondinitril zugänglich [13, 14]. Auch diese Umsetzungen verliefen in guten Ausbeuten, wie aus Schema 4 ersichtlich ist.



Verbindung	R ¹	R ²	Reaktionszeit	Ausbeute
8a	– COOEt	– COOEt	2 h	22%
8b	– CN	– CN	2 h Rückfl. + 24 h RT	59%
8c	– CN	– COOEt	1.5 h	75%

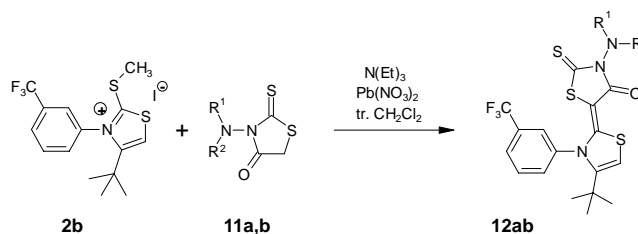
Scheme 3 Umsetzungen von **2b** mit Malonsäurederivaten



Verbindung	R ¹	R ²	Reaktionszeit	Ausbeute
10a	H	Cl-Ph	1.5 h	78%
10b	H	H ₃ C-O-Ph	2 h	55%
10c	– CH ₃	Ph	2 h	69%
10d	H	EtO–	2.5 h Rückfl. + 24 h RT	65%

Scheme 4 Kondensation von **2b** mit vinylogenen CH-aciden Verbindungen

Weiterhin sollte auch die Reaktivität der 3-Aminorhodanine **11a,b** gegenüber dem Thiazoliumiodid **2b** getestet werden. **11a,b** hatten bei Aldolkondensationen mit



Verbindung	R ¹	R ²	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
12a	H	H	1 h Rückfluß	96%
12b	– CH ₃	– CH ₃	12 h RT	69%

Scheme 5 Kondensation von **2b** mit CH-aciden Heterocyclen

2-Thio-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-4-carbaldehyd Ausbeuten von 26 bzw. 22% ergeben [2], ergaben aber bei den Kondensationen mit dem Thiazoliumiodid 96 bzw. 69%, was die besonders hohe Affinität der Methylsulfanyl-aktivierten Substanzen zu CH-aciden Verbindungen widerspiegelt.

Dies wird eindrucksvoll dadurch bestätigt, daß die Kondensation mit **11a** ausschließlich über den Kohlenstoff stattfindet, obwohl sie prinzipiell auch über den Stickstoff möglich wäre, wie noch bei weiteren Reaktionen mit primären Aminoverbindungen gezeigt wird. Zum Testen der Reaktionsbedingungen für die Kondensation mit NH₂-Verbindungen wurde **2b** ohne Zusatz eines Bleisalzes unter sonst gleichen Bedingungen mit *p*-Phenetidin (**13**) zur Reaktion gebracht. Zur Reinigung war zweimalige Säulenchromatographie notwendig, wodurch das *ortho*-Dithiokohlensäurediesterdiamid **14** in 26%iger Ausbeute isoliert werden konnte. Die *ortho*-Dithiokohlensäurediesterdiamid-Struktur wird abgesichert durch das Signal von C-2, das gegenüber **2b**, wo es im ¹³C-NMR-Spektrum bei 184,4 ppm zur Resonanz kommt, eine ausgeprägte Hochfeldverschiebung erfährt bis auf 117,63 ppm. Das NH-Signal ist im ¹H-NMR-Spektrum bei 7,85 ppm als Singulett zu sehen.

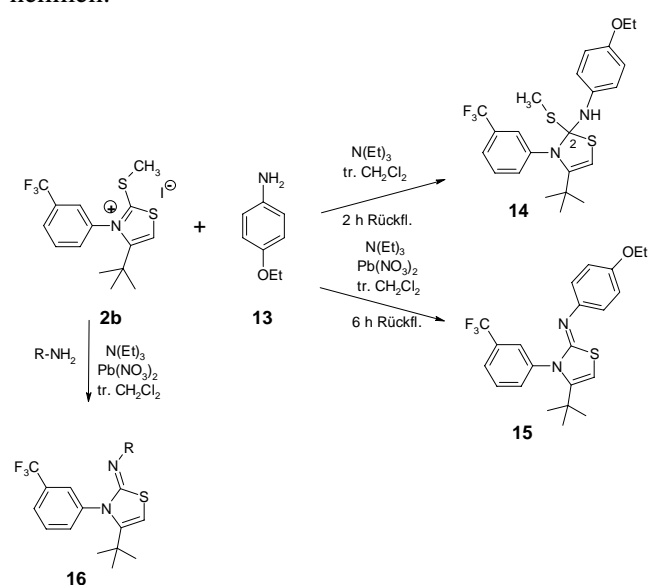
14 besitzt mit C-2 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und müßte deshalb aus einem Enantiomergemisch bestehen. In den NMR-Spektren ist aber nur ein einfacher Signalsatz zu erkennen. Bei der Substanz setzte schon kurz nach der Isolierung trotz Schutzgasatmosphäre Zersetzung ein, was an der Dunkelfärbung und dem durch Abspaltung von Methylmercaptan verursachten üblen Geruch zu erkennen war. Daher konnte eine Auftrennung des Enantiomergemisches durch HPLC nicht durchgeführt werden.

Aufgrund der Instabilität der Orthokohlensäurederivat-Struktur **14** sollte versucht werden, durch Zusatz von Blei(II)nitrat zu den stabileren Isothioharnstoff-Strukturen von **15** bzw. **16** zu gelangen. Als Testsubstanz diente wieder *p*-Phenetidin (**13**), das sich nach sechs Stunden Erhitzen unter Beibehaltung der sonstigen Reaktionsbedingungen in 14%iger Ausbeute mit **2b** zu **15** umsetzen ließ. Die mäßige Ausbeute an **15** von 14% steht in Einklang mit Erfahrungen Borhos, die bei der Reaktion von primären Aminen und alkylsubstituierten Anilinen mit Chloriminiumsalzen von 1,3-*S,N*-Heterocyclen ebenfalls meist geringe Ausbeuten erzielte [15]. Man konnte daher annehmen, daß bei einem Wechsel des Substitutionsmusters des Anilinderivates von der *p*-Ethoxy-Gruppe als +M-Substituent hin zu elektronegativen Substituenten die Nucleophilie des Stickstoffs für die Kondensation in 2-Position nicht mehr ausreichen würde, so daß Umsetzungsversuche mit 2,6-Dichloranilin, 3,4-Dichloranilin und 4-Chlor-2-trifluormethylanilin mit **2b** auch erwartungsgemäß scheiterten.

Diese Versuchsreihe sollte aber nicht abgeschlossen

werden, ohne die Kondensation von anderen NH₂-Verbindungen mit **2b** zu testen. Harms war die Kondensation von Hydrazonen und Sulfonamiden mit methylsulfanyl-aktivierten 1,3-Thiazinen und Thiazolidinen gelungen [4], Naeeni hatte vinyloge NH-acide Substanzen mit methylsulfanyl-aktivierten cyclischen Dithiourethanen umsetzen können [16].

Eigene Kondensationsversuche wurden beispielhaft mit unsubstituiertem Hydrazin sowie je einem substituierten Hydrazin, einem Aldehyd-Hydranon und einem Sulfonamid unternommen. Dabei konnten durchweg bessere Ausbeuten als mit *p*-Phenetidin erzielt werden. Die genaue Struktur der eingesetzten NH₂-Verbindungen und die zugehörigen Ausbeuten sind Schema 6 zu entnehmen.



Verbindung	R	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
16a	-NH ₂	12 h RT	77%
16b		2.5 h Rückfluß	19%
16c		1.5 h Rückfluß + 48 h RT	31%
16d		3.5 h Rückfluß	52%

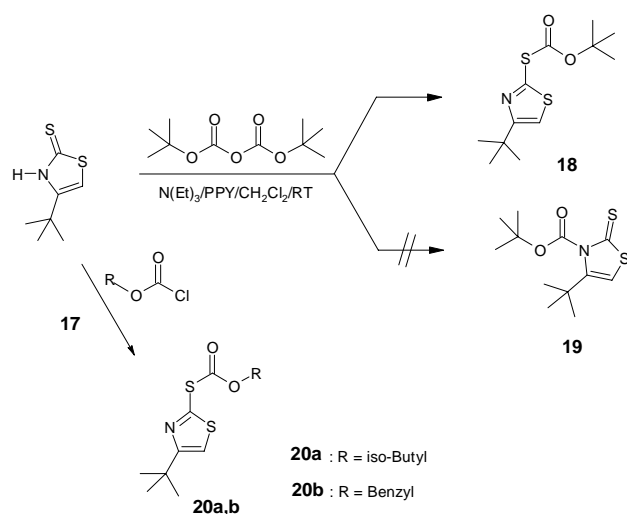
Schema 6 Kondensation von **2b** mit verschiedenen NH₂-Verbindungen

Ausgehend vom *N*-unsubstituierten 4-*tert*-Butyl-2,3-dihydrothiazol-2-thion (**17**) sollte die 2-Position nach Aktivierung mit Methyljodid in der beschriebenen Weise durch Kondensationsreaktionen abgeändert werden. Da die Methyljodidaktivierung bei freier NH-Position nicht möglich ist – sie würde unweigerlich auch zur Methylierung des Stickstoffs führen – wurde nach einer Schutz-

gruppe für die NH-Position gesucht. Die Wahl fiel auf die *tert*-Butyloxycarbonyl (BOC)-Gruppe, da sie bei sehr milden acidolytischen Bedingungen unter Bildung der Gase CO₂ und Isobuten wieder abspaltbar ist [17]. Dazu wurde **17** in Dichlormethan mit Di-*tert*-butyldicarbonat sowie Triethylamin als Base und katalytischen Mengen 4-Pyrrolidinopyridin (PPY) [18] 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anstatt des Kohlensäureesteramids **19** entstand allerdings ausschließlich der Thiolkohlen-säurediester **18**, bei dem die geplanten Folgereaktionen in der 2-Position nicht möglich sind. Die bevorzugte Entstehung von **18** könnte durch seine aromatische Struktur begründet werden. Eine andere Erklärungsmöglichkeit könnte das HSAB-Prinzip (Hard and Soft Acids and Bases) liefern, wonach "harte" Säuren bevorzugt mit "harten" Basen und "weiche" Säuren bevorzugt mit "weichen" Basen reagieren [19].

Der Carbonylkohlenstoff des Di-*tert*-butyldicarbonats ist demnach als "weiche" Säure zu betrachten, die bevorzugt mit dem Schwefel im mesomeriestabilisierten Anion – gebildet aus **17** und Triethylamin – als "weiche" Base reagiert. Die bevorzugte Reaktion über den Stickstoff als "harte" Base sollte durch den Einsatz einer "harten" oder zumindest "härteren" Säure möglich werden. Deshalb wurde das Anhydrid Di-*tert*-butyldicarbonat durch Säurechloride ersetzt.

Der grundlegende Aufbau der BOC-Gruppe mit Diphosgen als Säurechlorid und nachfolgende Veresterung mit *tert*-Butanol war nicht möglich gewesen, sondern hatte 3,3'-Carbonyl-di-(4-*tert*-butyl-2,3-dihydrothiazol-2-thion) ergeben [1]. Daher wurde **17** mit zwei unterschiedlichen Chlorameisensäureestern umgesetzt. Allerdings erfolgte auch hier die Substitution am Schwefel in 2-Position zu den Thiolkohlen-säurediester-Strukturen **20a,b**. Treibende Kraft dieser *S*-Acylierung dürfte also die Bildung des heteroaromatischen Thiazolsystems sein.



Schema 7 Reaktion von **17** mit Kohlensäureesterderivaten

Eine größere Anzahl der neuen Verbindungen wird gegenwärtig in verschiedenen biologischen Testsystemen untersucht.

Beschreibung der Versuche

Verwendete Geräte und Chromatographiemethoden [1].

Aktivierung der 3-(3-Trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thione **1a–c** mit Methyljodid

3 mmol des entsprechenden 3-(3-Trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thions **1a–c** [1] werden in ca. 10 ml Methyljodid gelöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab, dann wird die Reaktionsmischung breiig. Nach 5 h Rühren bei Raumtemperatur gibt man unter Eiskühlung 20 ml trockenen Diethylether zum Ansatz, läßt 10 min rühren und saugt das Filtrat in eine Vorlage mit wässrig-methanolischer Natriumthiosulfatlösung. Der verbleibende gelbliche Feststoff wird dreimal mit trockenem Diethylether gewaschen und nach kurzem Trocknen im Ölpumpenvakuum zur Weiterreaktion verwendet.

4-Chlormethyl-2-methylsulfanyl-3-(3-trifluormethylphenyl)thiazoliumiodid (**2a**)

Aus 1,00g (3,23 mmol) 4-Chlormethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thion (**1a**) [1] und 13 ml Methyljodid. Gelblicher Feststoff, 1,41 g (96%), *Fp.* 137 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3024, 2941, 2905, 1571, 1495, 1452, 1402, 1326, 1292, 1268, 1237, 1184, 1168, 1133, 1104, 1072, 995, 980, 928, 858, 809, 719, 701, 688, 668, 646, 538, 475, 408$. – ¹H-NMR (Aceton-d₆, 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7,95$ (s, 1H, 5-H), 7,91–7,53 (m, 4H, arom. H), 4,31 (s, 2H, -CH₂-Cl), 2,47 (s, 3 H, -S-CH₃). – ¹³C-NMR (Aceton-d₆, 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 182,4$ (C-2), 144,2 (C-4), 134,4, 132,2, 132,1, 131,3, 129,3, 125,2 (aromat. C), 124,6 (-CF₃), 122,7 (C-5), 39,4 (-CH₂-Cl), 18,22 (-S-CH₃). – MS (70eV): m/z (%) = 311 (41), 310 (29), 309 (100, M⁺ ohne CH₃I), 308 (38), 275 (18), 274 (82), 145 (23), 142 (74), 127 (17), 71 (29), 45 (14).

C₁₂H₁₀ClF₃INS₂ Ber.: C 31,91 H 2,23 N 3,10 S 14,20 (451,7) Gef.: C 31,93 H 2,29 N 3,25 S 14,61.

4-*tert*-Butyl-2-methylsulfanyl-3-(3-trifluormethylphenyl)thiazoliumiodid (**2b**)

Aus 1,00 g (3,15 mmol) 4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thion (**1b**) [1] und 13 ml Methyljodid. Gelblicher Feststoff, 1,42 g (98%), *Fp.* 157 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3118, 3036, 2981, 2909, 1551, 1492, 1446, 1381, 1365, 1330, 1299, 1248, 1221, 1172, 1136, 1113, 1091, 1075, 992, 968, 924, 877, 853, 811, 774, 751, 704, 692, 652, 442$. – ¹H-NMR (MeOH-d₄, 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8,25$ (s, 1H, 2'-H), 8,14 (d, $J = 7,95$ Hz, 1H, 6'-H), 8,10 (d, $J = 7,88$ Hz, 1H, 4'-H), 7,97 (t, $J = 7,93$ Hz, 1H, 5'-H), 7,89 (s, 1H, 5-H), 2,91 (s, 3H, -S-CH₃), 1,24 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 184,4$ (C-2), 138,3 (C-4), 134,2, 134,1, 133,7, 132,9, 130,5, 127,7 (aromat. C), 124,5 (-CF₃), 117,7 (C-5), 36,6 (-C(CH₃)₃), 30,3 (-C(CH₃)₃), 18,7 (-S-CH₃). – MS (70eV): m/z (%) = 319 (8), 318 (13), 317 (74, M⁺ ohne CH₃I), 316 (8), 304 (10), 303 (16), 302 (100), 287 (6), 142 (35), 127 (8), 65 (4).

$C_{15}H_{17}F_3INS_2$ Ber.: C 39,22 H 3,73 N 3,05 S 13,96
(459,3) Gef.: C 39,25 H 4,01 N 3,15 S 13,99.

2-Methylsulfanyl-4-phenylsulfanylmethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)thiazoliumiodid (2c)

Aus 1,00 g (2,6 mmol) 4-Phenylsulfanylmethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-thion (**1c**) [1] und 13 ml Methyljodid. Gelblicher Feststoff, 1,31 g (96%), *Fp.* 133 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3102, 3028, 2973, 2904, 1580, 1492, 1477, 1453, 1438, 1420, 1395, 1326, 1316, 1286, 1258, 1187, 1167, 1121, 1099, 1071, 1022, 988, 977, 964, 916, 877, 858, 814, 772, 750, 741, 703, 685, 661, 544, 473, 410. – 1H -NMR (MeOH- d_4 , 400 MHz): δ/ppm = 8,17 (s, 1H, 2'-H), 8,10 (d, J = 7,72 Hz, 1H, 6'-H), 8,03 (d, J = 7,59 Hz, 1H, 4'-H), 7,95 (t, J = 7,89 Hz, 1H, 5'-H), 7,71 (s, 1H, 5-H), 7,34–7,29 (m, 5H, arom. H_B), 4,07 (s, 2H, -CH₂-S-Ph), 2,91 (s, 3H, -S-CH₃). – ^{13}C -NMR (MeOH- d_4 , 100,5 MHz): δ/ppm = 183,3 (C-2), 147,4 (C-4), 135,9, 134,0, 133,3, 133,1, 133,0, 130,5, 129,3, 128,0, 125,0 (aromat. C), 124,5 (-CF₃), 120,1 (C-5), 32,5 (-CH₂-S-Ph), 18,7 (-S-CH₃). – MS (70eV): m/z (%) = 384 (9), 383 (44, M⁺ ohne CH₃), 276 (7), 275 (10), 274 (73), 273 (4), 142 (100), 141 (12), 127 (23), 71 (10), 45 (5). $C_{18}H_{15}F_3INS_3$ Ber.: C 41,15 H 2,88 N 2,67 S 18,31
(525,4) Gef.: C 40,78 H 2,69 N 2,65 S 18,45.

Kondensation von Verbindungen 2 mit CH-aciden Verbindungen bzw. Aminokomponenten (Allgemeine Vorschrift)

Das methylsulfanyl-aktivierte Produkt **2** wird in ca. 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst, mit der äquimolaren Menge der CH-aciden Verbindung bzw. der Aminokomponente versetzt und tropfenweise die doppelt molare Menge Triethylamin zugegeben (Geruch nach Methylmercaptan!). Nach Zugabe der 1,5 fach molaren Menge an Bleinitrat erhitzt man 2 h unter Rückfluß zum Sieden oder läßt den Ansatz 12–48 h bei Raumtemperatur rühren (DC-Kontrolle auf Vollständigkeit der Umsetzung). Nach beendeter Reaktion werden die festen Bestandteile abfiltriert, dreimal mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat einmal mit Wasser und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Das Produkt wird nach Trocknen über Natriumsulfat und Eindampfen des Lösungsmittels durch säulenchromatographische Aufarbeitung (MPLC) und/oder Umkristallisieren erhalten.

[4-Methylsulfanylmethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-(4-nitrophenyl)acetonitril (5)

Aus 0,58 g (1,3 mmol) **2a**, 0,21 g (1,3 mmol) 4-Nitrophenylacetonitril, 0,26 g (2,6 mmol) Triethylamin und 0,66 g (2 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 5 ml/min. Roter Feststoff, 0,097 g (17%), *Fp.* 105 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3071, 2923, 2849, 2198, 1654, 1587, 1559, 1497, 1463, 1408, 1326, 1173, 1122, 921, 839, 752, 701. – 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 8,20–8,08 (m, 2H, 3''/5'''-H), 7,87–7,56 (m, 6H, arom. H), 6,25 (s, 1H, 5-H), 3,11 (s, 2H, -CH₂SCH₃), 2,04 (s, 3H, -CH₂SCH₃). – ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 163,0 (C-2), 145,0 (C-4'''), 138,6 (C-4), 136,6, 133,6, 132,8, 132,4, 130,9, 130,7, 127,8, 127,1, 124,6 (aromat. C), 124,2 (-CF₃), 117,7 (-CN), 100,5 (C-5), 72,7 (C-1''), 31,0 (-CH₂SCH₃), 15,7 (-CH₂SCH₃).

– HRMS: $C_{20}H_{14}F_3N_3O_2S_2$ Ber.: 449,0480 Gef.: 449,0460 ± 0,0050. – MS (70eV): m/z (%) = 450 (24), 449 (100, M⁺), 403 (12), 402 (21), 357 (6), 356 (25), 355 (11); 145 (15), 114 (12), 71 (6), 45 (12).

$C_{20}H_{14}F_3N_3O_2S_2$ Ber.: C 53,44 H 3,14 N 9,35 S 14,27
(449,5) Gef.: C 53,27 H 3,64 N 9,45 S 14,20.

[4-tert-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-(4-nitrophenyl)acetonitril (6a)

Aus 0,853 g (1,9 mmol) **2b**, 0,30 g (1,9 mmol) 4-Nitrophenylacetonitril, 0,376 g (3,8 mmol) Triethylamin und 0,923 g (2,85 mmol) Bleinitrat nach 1,5 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Roter Feststoff, 0,68 g (82%), *Fp.* 79 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3159, 3074, 2973, 2871, 2173, 1590, 1496, 1407, 1330, 1266, 1222, 1170, 1130, 1107, 1068, 925, 854, 827, 753, 702, 650, 626, 564, 455. – 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 8,13, 7,60 (AA'XX'-System, J = 8,81 Hz, 4H, arom. H_B), 7,87 (d, J = 7,00 Hz, 1H, 6'-H), 7,78 (s, 1H, 2'-H), 7,68 (dd, J = 7,37/8,56 Hz, 1H, 5'-H), 7,60 (d, J = 8,76 Hz, 1H, 4'-H), 6,06 (s, 1H, 5-H), 1,07 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 165,0 (C-2), 151,5 (C-1'), 145,2 (C-4'''), 144,9 (C-1''), 138,6 (C-4), 135,7, 132,5, 130,3, 129,5, 128,2, 128,0, 121,9 (aromat. C), 124,6 (-CF₃), 117,7 (-CN), 98,3 (C-5), 71,5 (C-1''), 34,7 (-C(CH₃)₃), 30,2 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): m/z (%) = 446 (26), 445 (100, M⁺), 444 (6), 431 (5), 430 (22), 415 (9), 403 (6), 145 (8), 114 (5), 57 (6), 41 (6).

$C_{22}H_{18}F_3N_3O_2S$ Ber.: C 59,32 H 4,07 N 9,43 S 7,19
(445,5) Gef.: C 59,30 H 4,09 N 9,36 S 7,17.

(4-Nitrophenyl)-[4-phenylsulfanylmethyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]acetonitril (6b)

Aus 0,953 g (1,8 mmol) **2c**, 0,292 g (1,8 mmol) 4-Nitrophenylacetonitril, 0,367 g (3,6 mmol) Triethylamin und 0,90 g (2,7 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und MPLC-Gradientenelution, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel 1. Dichlormethan/Hexan 7:3, 2. Dichlormethan/Hexan 9:1, 3. Dichlormethan, Fluß 16 ml/min. Roter, glänzender Feststoff, 0,837 g (82%), *Fp.* 132 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3079, 2928, 2175, 1590, 1500, 1472, 1327, 1175, 1110, 1071, 873, 762, 706, 548, 419. – 1H -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 8,12–7,25 (m, 13H, arom. H), 5,98 (s, 1H, 5-H), 3,50 (s, 2H, -CH₂-S). – ^{13}C -NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 162,8 (C-2), 152,7 (C-1'), 144,9 (C-4'''), 143,8 (C-1''), 138,3 (C-4), 137,2, 133,3, 132,7, 132,4, 132,1, 130,7, 129,3, 128,2, 127,0 (aromat. C), 124,0 (-CF₃), 117,1 (-CN), 101,3 (C-5), 72,4 (C-1''), 32,7 (-CH₂-S). – HRMS: $C_{25}H_{16}F_3N_3O_2S_2$ Ber.: 511,0636 Gef.: 511,0654 ± 0,0050. – MS (70eV): m/z (%) = 512 (30), 511 (100, M⁺), 403 (20), 402 (76), 356 (47), 355 (17), 145 (20), 110 (34), 109 (22), 91 (26), 44 (19).

$C_{25}H_{16}F_3N_3O_2S_2$ Ber.: C 58,70 H 3,15 N 8,21 S 12,53
(511,5) Gef.: C 58,53 H 3,18 N 8,51 S 12,83.

2-[4-tert-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-malonsäurediethylester (8a)

Aus 1,21 g (2,6 mmol) **2b**, 0,423 g (2,6 mmol) Malonsäurediethylester, 0,534 g (5,2 mmol) Triethylamin und 1,31 g (3,9 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und MPLC-Gradientenelution, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließ-

mittel 1. Dichlormethan, 2. Ethylacetat, Fluß 20 ml/min. Grünlicher Feststoff, 0,254 g (22%), *Fp.* 114 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 122, 3 067, 2 983, 2 873, 1 710, 1 648, 1 582, 1 480, 1 366, 1 347, 1 324, 1 291, 1 244, 1 224, 1 194, 1 163, 1 093, 1 068, 1 039, 935, 869, 815, 790, 742, 708, 669, 649. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,73 (t, *J* = 3,95 Hz, 1H, 5'-H), 7,65 (s, 1H, 2'-H), 7,58 (d, *J* = 3,65 Hz, 2H, 4'/6'-H), 6,32 (s, 1H, 5-H), 3,80 (m, 4H, -OCH₂CH₃), 1,10 (t, *J* = 7,13 Hz, 6H, -OCH₂CH₃), 1,00 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 166,7 (C=O), 166,4 (C-2), 149,6 (C-1'), 139,2 (C-4), 135,9, 131,1, 129,5, 129,4, 126,5 (aromat. C), 124,6 (-CF₃), 103,8 (C-5), 90,6 (C-1''), 60,2 (-OCH₂CH₃), 34,2 (-C(CH₃)₃), 30,3 (-C(CH₃)₃), 14,0 (-OCH₂CH₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 443 (100, M⁺), 398 (58), 371 (64), 370 (62), 342 (29), 326 (28), 325 (33), 299 (50), 298 (59), 297 (39), 282 (28).

C₂₁H₂₄F₃NO₄S Ber.: C 56,87 H 5,45 N 3,16 S 7,23 (443,5) Gef.: C 56,51 H 5,39 N 3,53 S 7,36.

2-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]malonsäuredinitril (**8b**)

Aus 1,093 g (2,4 mmol) **2b**, 0,157 g (2,4 mmol) Malondinitril, 0,482 g (4,8 mmol) Triethylamin und 1,18 g (3,6 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und 24 h Rühren bei 20 °C. Nach Abziehen des Lösungsmittel wird der feste Rückstand mit Ethanol erhitzt, vom Ungelösten abfiltriert und farblose Kristalle aus dem Filtrat erhalten, 0,493 g (59%), *Fp.* 219 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 159, 3 056, 3 000, 2 977, 2 873, 2 202, 2 175, 1 570, 1 479, 1 450, 1 400, 1 360, 1 325, 1 232, 1 221, 1 180, 1 169, 1 134, 1 115, 1 103, 1 068, 1 004, 947, 867, 815, 808, 752, 703, 693, 652, 604, 542, 455. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,94–7,69 (m, 4H, aromat. H), 6,46 (s, 1H, 5-H), 1,12 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 172,3 (C-2), 153,1 (C-1'), 136,8 (C-4), 134,7, 132,8, 130,6, 129,1, 128,6 (aromat. C), 124,2 (-CF₃), 117,6 (-CN), 102,7 (C-5), 45,1 (C-1''), 35,0 (-C(CH₃)₃), 30,0 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 350 (21), 349 (100, M⁺), 335 (16), 334 (86), 314 (13), 307 (28), 299 (36), 298 (15), 145 (16), 97 (10), 41 (12).

C₁₇H₁₄F₃N₃S Ber.: C 58,45 H 4,04 N 12,03 S 9,18 (349,4) Gef.: C 58,38 H 4,03 N 11,76 S 9,38.

[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]cyanessigsäureethylester (**8c**)

Aus 1,30 g (2,8 mmol) **2b**, 0,32 g (2,8 mmol) Cyanessigsäureethylester, 0,573 g (5,6 mmol) Triethylamin und 1,41 g (4,2 mmol) Bleinitrat nach 1,5 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Farbloser Feststoff, 0,844 g (75%), *Fp.* 195–196 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 057, 2 984, 2 197, 1 646, 1 577, 1 559, 1 461, 1 370, 1 349, 1 324, 1 288, 1 221, 1 197, 1 171, 1 147, 1 130, 1 097, 1 071, 1 042, 938, 874, 815, 791, 755, 717, 707, 677, 652, 606, 553, 412. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,92 (d, *J* = 7,51 Hz, 1H, 6'-H), 7,72–7,66 (m, 3H, 2'/4'/5'-H), 6,54 (s, 1H, 5-H), 4,22 (q, *J* = 6,90 Hz, 2H, -OCH₂CH₃), 1,26 (t, *J* = 6,91 Hz, 3H, -OCH₂CH₃), 1,11 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 169,7 (C-2), 168,1 (C-2''), 150,6 (C-1'), 138,1 (C-4), 135,1, 132,3, 132,0, 130,1, 129,0 (aromat. C), 124,6 (-CF₃), 114,7 (-CN), 105,9 (C-5), 67,1 (C-1''), 60,8 (-OCH₂CH₃), 34,5 (-C(CH₃)₃), 30,4 (-C(CH₃)₃), 14,5 (-OCH₂CH₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 396 (100, M⁺), 397 (23), 351 (25), 325 (14), 324

(65), 323 (66), 310 (12), 309 (45), 308 (16), 282 (12), 145 (15).

C₁₉H₁₉F₃N₂O₂S Ber.: C 57,57 H 4,83 N 7,07 S 8,09 (396,4) Gef.: C 57,73 H 4,82 N 7,28 S 8,28.

2-{2-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-1-(4-chlorphenyl)ethyliden}malondinitril (**10a**)

Aus 1,107 g (2,4 mmol) **2b**, 0,488 g (2,4 mmol) 2-Cyan-3-(4-chlorphenyl)-but-2-enitril (**9a**), 0,488 g (4,8 mmol) Triethylamin und 1,197 g (3,6 mmol) Bleinitrat nach 1,5 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Orange-roter Feststoff, 0,917 g (78%), *Fp.* 222–224 °C (Zersetzung). – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 089, 2 973, 2 873, 2 201, 1 595, 1 569, 1 491, 1 397, 1 354, 1 323, 1 274, 1 223, 1 173, 1 132, 1 088, 1 069, 1 016, 986, 897, 826, 790, 739, 703, 652, 615, 564, 548, 490, 459. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,94 (d, *J* = 7,83 Hz, 1H, 6'-H), 7,82 (t, *J* = 7,83 Hz, 1H, 5'-H), 7,61 (s, 1H, 2'-H), 7,58 (d, *J* = 7,48 Hz, 1H, 4'-H), 7,52, 7,18 (AA'XX'-System, *J* = 8,54 Hz, 4H, aromat. H_B), 6,14 (s, 1H, 5-H), 5,22 (s, 1H, 1''-H), 1,06 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 167,3 (C-2), 164,8 (C-2''), 150,6 (C-1'), 138,2 (C-4), 136,9 (C-4''), 133,7, 133,5, 133,2, 131,3, 130,7, 129,7, 128,0, 127,4 (aromat. C), 124,4 (-CF₃), 117,4 (-CN), 116,0 (-CN), 103,8 (C-5), 94,1 (C-1''), 62,8 (C-3''), 34,3 (-C(CH₃)₃), 30,4 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 487 (40), 486 (30), 485 (100, M⁺), 472 (7), 471 (5), 470 (18), 298 (7), 284 (7), 283 (5), 173 (6), 145 (7).

C₂₅H₁₉ClF₃N₃S Ber.: C 61,79 H 3,94 N 8,65 S 6,60 (485,9) Gef.: C 61,87 H 3,90 N 8,47 S 6,56.

2-{2-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden}malondinitril (**10b**)

Aus 1,01 g (2,2 mmol) **2b**, 0,436 g (2,2 mmol) 2-Cyan-3-(4-methoxyphenyl)-but-2-enitril (**9b**), 0,445 g (4,4 mmol) Triethylamin und 1,093 g (3,3 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 36 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 15 ml/min. Roter Feststoff, 0,582 g (55%), *Fp.* 114 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2 965, 2 825, 2 198, 1 607, 1 499, 1 357, 1 324, 1 275, 1 223, 1 172, 1 132, 1 068, 1 027, 833, 793, 705, 650, 567, 463. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,92 (d, *J* = 7,91 Hz, 1H, 6'-H), 7,79 (t, *J* = 7,93 Hz, 1H, 5'-H), 7,60 (s, 1H, 2'-H), 7,57 (d, *J* = 7,93 Hz, 1H, 4'-H), 7,14, 7,01 (AA'BB'-System, *J* = 8,73 Hz, 4H, aromat. H_B), 6,07 (s, 1H, 5-H), 5,21 (s, 1H, 1''-H), 3,89 (s, 3H, -OCH₃), 1,04 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 167,6 (C-2), 166,5 (C-2''), 161,6 (C-4''), 150,2 (C-1'), 138,5 (C-4), 133,8, 133,1, 131,2, 129,8, 127,8, 127,5, 127,5, 126,9 (aromat. C), 124,4 (-CF₃), 115,7 (-CN), 103,7 (C-5), 94,5 (C-1''), 62,8 (C-3''), 55,4 (-OCH₃), 34,2 (-C(CH₃)₃), 30,2 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 482 (30), 481 (100, M⁺), 466 (13), 299 (9), 298 (17), 284 (12), 186 (6), 172 (14), 145 (10), 57 (11), 41 (6).

C₂₆H₂₂F₃N₃OS Ber.: C 64,85 H 4,61 N 8,73 S 6,66 (481,5) Gef.: C 64,81 H 4,76 N 8,80 S 7,05.

2-{2-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-1-phenylpropyliden}malondinitril (**10c**)

Aus 1,39 g (3 mmol) **2b**, 0,636 g (3 mmol) 2-Cyan-3-phenyl-

pent-2-enitril (**9c**), 0,612 g (6 mmol) Triethylamin und 1,504 g (4,5 mmol) Bleinitrat nach 2 h Sieden und MPLC-Gradientenelution, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel 1. Dichlormethan, 2. Dichlormethan/Ethylacetat 1:1, Fluß 13 ml/min. Karminroter Feststoff, 0,977 g (69%), *Fp.* 227–229 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3110, 2978, 2182, 2159, 1559, 1484, 1411, 1367, 1331, 1230, 1167, 1129, 1070, 1028, 1006, 963, 922, 884, 808, 757, 736, 716, 705, 682, 652, 643, 556, 440$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8,04$ (d, $J = 8,06$ Hz, 1H, 6'-H), 7,74 (t, $J = 7,98$ Hz, 1H, 5'-H), 7,67 (d, $J = 7,96$ Hz, 1H, 4'-H), 7,50 (s, 1H, 2'-H), 7,35–7,23, 6,96–6,94 (m, 5H, arom. H_B), 6,77 (s, 1H, 5-H), 1,80 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1,16 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 175,1$ (C-2), 164,5 (C-2''), 154,1 (C-1'), 140,6 (C-4), 136,7, 134,1, 132,8, 130,7, 130,3, 129,7, 128,5, 126,9, 126,2 (aromat. C), 124,6 ($-\text{CF}_3$), 119,2 ($-\text{CN}$), 107,3 (C-5), 96,3 (C-1'''), 62,8 (C-3'''), 34,9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29,9 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 24,1 ($-\text{CH}_3$). – HRMS: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ Ber.: 465,148654 Gef.: 465,148044. – MS (70eV): m/z (%) = 466 (30), 465 (100, M^+), 464 (10), 450 (7), 312 (9), 172 (11), 152 (4), 145 (11), 57 (9), 45 (4), 41 (7). $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{S}$ Ber.: C 67,10 H 4,76 N 9,03 S 6,89 (465,5) Gef.: C 67,26 H 4,75 N 8,85 S 6,65.

2-{2-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-1-ethoxyethyliden}malondinitril (**10d**)

Aus 1,01 g (2,2 mmol) **2b**, 0,30 g (2,2 mmol) 1-Ethoxyethylidenmalondinitril (**9d**), 0,445 g (4,4 mmol) Triethylamin und 1,093 g (3,3 mmol) Bleinitrat nach 2,5 h Sieden und 24 h Rühren bei 20 °C sowie MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Oranger Feststoff, 0,60 g (65%), *Fp.* 231 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3115, 2973, 2873, 2201, 2180, 1576, 1498, 1444, 1361, 1323, 1265, 1176, 1126, 1071, 932, 811, 777, 744, 705, 651, 549, 418$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7,89$ (d, $J = 7,81$ Hz, 1H, 6'-H), 7,77 (t, $J = 7,93$ Hz, 1H, 5'-H), 7,57 (s, 1H, 2'-H), 7,54 (d, $J = 8,56$ Hz, 1H, 4'-H), 6,38 (s, 1H, 5-H), 4,82 (d, $J = 1,18$ Hz, 1H, 1''-H), 4,60 (dq, $J = 1,49/7,04$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,54 (t, $J = 7,08$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,12 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 176,4$ (C-2), 165,0 (C-2''), 150,2 (C-1'), 138,4 (C-4), 133,7, 133,0, 131,2, 127,8, 127,4 (aromat. C), 124,4 ($-\text{CF}_3$), 117,5 ($-\text{CN}$), 103,6 (C-5), 86,7 (C-1''), 70,3 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 48,7 (C-3''), 34,3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 15,7 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). – HRMS: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ Ber.: 419,1279 Gef.: 419,1282 \pm 0,005. – MS (70eV): m/z (%) = 419 (26, M^+), 418 (100), 403 (49); 362 (22), 337 (23), 335 (20), 327 (16), 326 (83), 299 (52), 284 (19), 145 (27). $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}$ Ber.: C 60,13 H 4,81 N 10,02 S 7,64 (419,5) Gef.: C 60,34 H 4,86 N 10,19 S 7,66.

3-Amino-5-[4-*tert*-butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-2-thioxothiazolidin-4-on (**12a**)

Aus 1,15 g (2,5 mmol) **2b**, 0,37 g (2,5 mmol) 3-Aminorhodanin, 0,506 g (5 mmol) Triethylamin und 1,242 g (3,75 mmol) Bleinitrat nach 1 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 36 mm, Fließmittel Dichlormethan/Ethylacetat 13:7, Fluß 16 ml/min. Gelber Feststoff, 1,038 g (96%), *Fp.* 225 °C. – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3279, 3045, 2976, 1640, 1575, 1488, 1437, 1364, 1349, 1312, 1275, 1223, 1198, 1132, 1111, 1075, 994, 948, 893, 805, 786, 720, 705, 649, 625,$

511, 433. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8,01$ (d, $J = 6,62$ Hz, 1H, 6'-H), 7,78–7,70 (m, 3H, 2'/4'/5'-H), 6,50 (s, 1H, 5-H), 5,36 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 1,12 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 179,2$ (C-4''), 164,4 (C-2''), 158,0 (C-2), 149,9 (C-4), 137,1, 135,2, 132,5, 130,77, 129,1, 128,9 (aromat. C), 124,1 ($-\text{CF}_3$), 104,7 (C-5), 82,3 (C-1''), 34,4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70eV): m/z (%) = 432 (17), 431 (76, M^+), 416 (4), 331 (10), 330 (19), 329 (100), 314 (11); 281 (10), 260 (4), 189 (6), 40 (5).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}_3$ Ber.: C 47,32 H 3,74 N 9,74 S 22,29 (431,5) Gef.: C 47,30 H 3,75 N 9,80 S 22,23.

3-Dimethylamino-5-[4-*tert*-butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-2-thioxothiazolidin-4-on (**12b**)

Aus 1,00 g (2,2 mmol) **2b**, 0,384 g (2,2 mmol) *N,N*-Dimethylaminorhodanin (**11b**), 0,441 g (4,4 mmol) Triethylamin und 1,082 g (3,3 mmol) Bleinitrat nach 12 h Rühren bei 20 °C. Gelber Feststoff, 0,693 g (69%), *Fp.* 281 °C (Ethanol/Dichlormethan/Petrolether). – IR (KBr): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3112, 2972, 2849, 1638, 1474, 1348, 1321, 1310, 1270, 1257, 1244, 1228, 1196, 1179, 1169, 1148, 1123, 1105, 1071, 981, 897, 866, 810, 788, 734, 705, 651, 506, 421$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 8,00$ (d, $J = 7,94$ Hz, 1H, 6'-H), 7,76 (t, $J = 7,84$ Hz, 1H, 5'-H), 7,72 (s, 1H, 2'-H), 7,68 (d, $J = 7,79$ Hz, 1H, 4'-H), 6,47 (s, 1H, 5-H), 3,05 (s, 6H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1,11 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 186,5$ (C-4''), 164,8 (C-2''), 156,7 (C-2), 149,5 (C-1'), 137,2 (C-4), 135,1, 132,3, 130,7, 129,0, 128,8 (aromat. C), 124,2 ($-\text{CF}_3$), 104,1 (C-5), 82,1 (C-1''), 43,0 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 34,34 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29,8 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – MS (70eV): m/z (%) = 460 (6), 459 (25, M^+), 418 (5), 417 (10), 416 (29), 331 (10), 330 (18), 329 (100), 314 (10), 281 (8), 189 (4).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{OS}_3$ Ber.: C 49,66 H 4,39 N 9,14 S 20,93 (459,6) Gef.: C 49,80 H 4,37 N 9,44 S 20,82.

N-[4-*tert*-Butyl-2-methylsulfanyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yl]-4-ethoxyanilin (**14**)

1,232 g (2,7 mmol) **2b**, 0,37 g (2,7 mmol) *p*-Phenetidin und 0,543 g (5,4 mmol) Triethylamin werden ohne Zusatz von Bleinitrat nacheinander in ca. 40 ml trockenem Dichlormethan gelöst und 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel auf ca. 10 ml eingeeengt. Nach zweimaliger MPLC, Säulenlänge jeweils 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel 1. Dichlormethan/Hexan 1:1, 2. Ethylacetat/Hexan 2:8, Fluß jeweils 13 ml/min, wird ein zähes, gelbes Öl erhalten, 0,32 g (26%). – IR (Film): $\nu/\text{cm}^{-1} = 3214, 3036, 2974, 2872, 1635, 1609, 1591, 1507, 1478, 1454, 1393, 1363, 1332, 1271, 1239, 1199, 1167, 1127, 1072, 1052, 955, 923, 887, 865, 831, 795, 762, 717, 700, 659$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta/\text{ppm} = 7,85$ (s, 1H, $-\text{NH}$), 7,49–7,35 (m, 4H, arom. H_A), 6,96, 6,84 (AA'BB'-System, $J = 8,93$ Hz, 4H, arom. H_B), 6,62 (s, 1H, 5-H), 4,01 (q, $J = 6,89$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 2,47 (s, 3H, $-\text{SCH}_3$), 1,40 (t, $J = 6,92$ Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 1,11 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100,5 MHz): $\delta/\text{ppm} = 155,9$ (C-4), 149,7, 146,7, 144,3, 142,7, 131,8, 131,2, 130,9, 129,8, 122,00, 120,8 (aromat. C), 124,1 ($-\text{CF}_3$), 117,6 (C-2), 115,1 (C-5), 63,8 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), 39,1 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 30,0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23,667 ($-\text{SCH}_3$), 15,0 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$). – MS (70eV): m/z (%) = 469 (7, M^+), 420 (43), 405 (31), 389 (40), 365 (35), 284 (53), 148 (28), 137 (100), 109 (64), 108 (91), 80 (22).

$C_{23}H_{27}F_3N_2OS_2$ Ber.: C 58,95 H 5,81 N 5,98 S 13,69
(468,6) Gef.: C 58,50 H 5,80 N 6,12 S 13,89.

N-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-4-ethoxyanilin (**15**)

Aus 1,30 g (2,8 mmol) **2b**, 0,388 g (2,8 mmol) *p*-Phenetidin, 0,573 g (5,6 mmol) Triethylamin und 1,41 g (4,2 mmol) Bleinitrat nach 6 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Beiger Feststoff, 0,168 g (14%), *Fp.* 177 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 143, 2 955, 2 857, 1 621, 1 568, 1 503, 1 478, 1 444, 1 394, 1 345, 1 323, 1 269, 1 240, 1 199, 1 169, 1 131, 1 108, 1 066, 1 005, 913, 839, 814, 783, 722, 703, 632, 578, 537. – ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ/ppm = 7,70–7,59 (m, 4H, arom. H_A), 6,81–6,80 (m, 4H, arom. H_B), 5,72 (s, 1H, 5-H), 3,97 (q, *J* = 7,10 Hz, 2H, -OCH₂CH₃), 1,37 (t, *J* = 7,07 Hz, 3H, -OCH₂CH₃), 1,06 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 162,6 (C-2), 155,0 (C-4), 147,0, 145,3, 140,7, 135,4, 131,9, 129,8, 128,9, 125,7, 122,4, 115,3 (aromat. C), 124,7 (-CF₃), 93,7 (C-5), 63,6 (-OCH₂CH₃), 34,23 (-C(CH₃)₃), 30,1 (-C(CH₃)₃), 15,0 (-OCH₂CH₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 420 (61, M⁺), 392 (7), 391 (100), 375 (7), 277 (7), 248 (4), 172 (19), 149 (6), 145 (12), 57 (13), 41 (7).

$C_{22}H_{23}F_3N_2OS$ Ber.: C 62,84 H 5,51 N 6,66 S 7,63
(420,5) Gef.: C 62,80 H 5,60 N 6,44 S 7,72.

N-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]hydrazin (**16a**)

Aus 1,754 g (3,8 mmol) **2b**, 0,4 ml (7,6 mmol) Hydrazinhydrat, 0,773 g (7,6 mmol) Triethylamin und 1,897 g (5,7 mmol) Bleinitrat nach 12 h Rühren bei 20 °C und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan/Ethylacetat 9:1, Fluß 13 ml/min. Ockerfarbener Feststoff, 0,488 g (77%), *Fp.* 155 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 296, 3 162, 2 975, 2 960, 2 873, 1 645, 1 577, 1 556, 1 490, 1 480, 1 444, 1 397, 1 352, 1 324, 1 305, 1 264, 1 217, 1 166, 1 127, 1 065, 939, 921, 914, 813, 766, 703, 658, 629, 562, 455. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,70 (d, *J* = 7,93 Hz, 1H, 6'-H), 7,63–7,59 (m, 2H, 2'/5'-H), 7,54 (d, *J* = 7,60 Hz, 1H, 4'-H), 5,78 (s, 1H, 5-H), 4,56 (bs, 2H, -NH₂), 1,04 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 164,8 (C-2), 148,0 (C-4), 140,4 (C-1'), 135,0, 132,2, 130,0, 128,6, 125,8 (aromat. C), 124,6 (-CF₃), 94,5 (C-5), 34,3 (-C(CH₃)₃), 30,10 (-C(CH₃)₃). – HRMS: C₁₄H₁₆F₃N₃S Ber.: 315,101704 Gef.: 315,100033. – MS (70eV): *m/z* (%) = 316 (18), 315 (100, M⁺), 314 (5), 300 (5), 299 (5), 286 (4), 283 (6), 270 (5), 269 (10), 172 (15), 57 (9).

$C_{14}H_{16}F_3N_3S$ Ber.: C 53,32 H 5,11 N 13,32 S 10,17
(315,4) Gef.: C 53,37 H 5,07 N 12,88 S 10,20.

N-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-*N'*-(2,4-dinitrophenyl)hydrazin (**16b**)

Aus 1,00 g (2,2 mmol) **2b**, 0,431 g (2,2 mmol) 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 0,441 g (4,4 mmol) Triethylamin und 1,082 g (3,3 mmol) Bleinitrat nach 2,5 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan/Hexan 8:2, Fluß 13 ml/min. Schwarzbrauner Feststoff, 0,203 g (19%), *Fp.* 185 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 238, 3 145, 2 974, 1 620, 1 588, 1 550, 1 509, 1 449, 1 415,

1 333, 1 308, 1 246, 1 207, 1 169, 1 130, 1 115, 1 070, 907, 829, 738, 698, 626, 572, 496. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 10,25 (s, 1H, -NH), 9,05 (d, *J* = 2,47 Hz, 1H, 3''-H), 8,05 (dd, *J* = 2,41/9,65 Hz, 1H, 5''-H), 7,83 (d, *J* = 8,08 Hz, 1H, 6'-H), 7,73 (t, *J* = 8,02 Hz, 1H, 5'-H), 7,69 (s, 1H, 2'-H), 7,63 (d, *J* = 7,71 Hz, 1H, 4'-H), 6,98 (d, *J* = 9,67 Hz, 1H, 6''-H), 5,98 (s, 1H, 5-H), 1,14 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 165,0 (C-2), 149,1 (C-4), 144,8, 139,2 (C-2''/4''), 136,4, 134,3, 132,4, 132,1, 130,2, 129,6, 128,1, 126,4, 122,0, 115,5 (aromat. C), 124,7 (-CF₃), 94,6 (C-5), 34,7 (-C(CH₃)₃), 29,9 (-C(CH₃)₃). – HRMS: C₂₀H₁₈F₃N₅O₄S Ber.: 481,103161 Gef.: 481,102951. – MS (70eV): *m/z* (%) = 482 (24), 481 (100, M⁺), 465 (8), 464 (31), 448 (3), 391 (4), 327 (5), 301 (3), 286 (8), 270 (5), 57 (3). $C_{20}H_{18}F_3N_5O_4S$ Ber.: C 49,90 H 3,77 N 14,55 S 6,66
(481,4) Gef.: C 50,14 H 3,83 N 14,78 S 7,05.

2-[[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]hydrazonomethyl]phenol (**16c**)

Aus 1,00 g (2,2 mmol) **2b**, 0,296 g (2,2 mmol) Salicylaldehydhydrazon, 0,441 g (4,4 mmol) Triethylamin und 1,082 g (3,3 mmol) Bleinitrat nach 1,5 h Sieden und 48 h Rühren bei 20 °C, dann MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 13 ml/min. Gelblicher Feststoff, 0,283 g (31%), *Fp.* 79 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 127, 2 971, 2 873, 1 604, 1 579, 1 522, 1 462, 1 339, 1 323, 1 270, 1 223, 1 170, 1 131, 1 068, 893, 805, 754, 701, 629, 414. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 11,38 (s, 1H, -OH), 8,16 (s, 1H, 1''-H), 7,77 (d, *J* = 8,28 Hz, 1H, 6'-H), 7,65 (t, *J* = 7,98 Hz, 1H, 5'-H), 7,63 (s, 1H, 2'-H), 7,59 (d, *J* = 8,35 Hz, 1H, 4'-H), 7,21 (dd, *J* = 7,69/1,45 Hz, 1H, 4''-H), 7,12 (dd, *J* = 7,68/1,69 Hz, 1H, 3'''-H), 6,98 (d, *J* = 8,22 Hz, 1H, 6'''-H), 6,83 (dd, *J* = 7,24/1,14 Hz, 1H, 5'''-H), 5,97 (s, 1H, 5-H), 1,09 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 171,3 (C-2), 158,6 (C-4), 155,2 (C-2''), 148,1 (C-1''), 139,6, 134,6, 133,4, 130,6, 129,88, 128,3, 126,1, 119,1, 119,1, 118,8, 116,5 (aromat. C), 124,5 (-CF₃), 96,9 (C-5), 34,4 (-C(CH₃)₃), 30,0 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 420 (25), 419 (100, M⁺), 403 (4), 402 (15), 300 (85), 299 (7), 287 (9), 286 (53), 285 (4), 270 (84), 172 (4).

$C_{21}H_{20}F_3N_3OS$ Ber.: C 60,13 H 4,81 N 10,02 S 7,64
(419,5) Gef.: C 60,07 H 4,76 N 9,95 S 7,94.

N-[4-*tert*-Butyl-3-(3-trifluormethylphenyl)-2,3-dihydrothiazol-2-yliden]-4-chlorbenzolsulfonamid (**16d**)

Aus 1,378 g (3 mmol) **2b**, 0,575 g (3 mmol) 4-Chlorbenzolsulfonamid, 0,607 g (6 mmol) Triethylamin und 1,49 g (4,5 mmol) Bleinitrat nach 3,5 h Sieden und MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan, Fluß 12 ml/min. Farbloser Feststoff, 0,735 g (52%), *Fp.* 227 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3 150, 3 094, 2 991, 1 575, 1 497, 1 449, 1 393, 1 351, 1 328, 1 307, 1 278, 1 170, 1 153, 1 128, 1 114, 1 088, 1 070, 1 006, 940, 930, 893, 836, 788, 799, 788, 760, 740, 701, 693, 636, 621, 571, 561, 482. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,79 (d, *J* = 7,88 Hz, 1H, 6'-H), 7,67 (AA'XX'-System, *J* = 8,76 Hz, 2H, 2''/6''-H), 7,63 (t, *J* = 8,12 Hz, 1H, 5'-H), 7,43 (d, *J* = 8,45 Hz, 1H, 4'-H), 7,39 (s, 1H, 2'-H), 7,35 (AA'XX'-System, *J* = 8,76 Hz, 2H, 3''/5''-H), 6,29 (s, 1H, 5-H), 1,08 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 170,2 (C-2), 147,5 (C-4), 140,8, 138,6, 138,2, 133,7, 132,0, 130,1, 128,8, 127,7, 127,3, 126,8

(aromat. C), 124,5 (-CF₃), 101,5 (C-5), 34,4 (-C(CH₃)₃), 30,0 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 476 (44), 475 (25, M⁺), 474 (100), 300 (10), 299 (57), 284 (10), 240 (16), 175 (5), 172 (9), 111 (7), 57 (7).

C₂₀H₁₈ClF₃N₂O₂S₂ Ber.: C 50,58 H 3,82 N 5,90 S 13,50 (474,9) Gef.: C 50,64 H 3,85 N 5,82 S 13,33.

Thiokohlensäure-O-tert-butyl-S-(4-tert-butylthiazol-2-yl)diester (18)

1,00 g (5,6 mmol) 4-*tert*-Butyl-2,3-dihydrothiazol-2-thion (17) [1] werden in 15 ml Dichlormethan gelöst und nacheinander mit 0,584 g (5,6 mmol) Triethylamin, 1,22 g (5,6 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und ca. 5 mg 4-Pyrrolidinopyridin versetzt. Nach 1 h Rühren bei 20 °C wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan/Hexan 1:1, Fluß 15 ml/min wird ein farbloser Feststoff erhalten, 1,17 g (87%), *Fp.* 54 °C. – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 2964, 2857, 1719, 1516, 1459, 1401, 1371, 1206, 1126, 1054, 926, 852, 828, 745, 702, 671, 538, 501, 475. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,08 (s, 1H, 5-H), 1,52 (s, 9H, -OC(CH₃)₃), 1,32 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (d⁶-DMSO, 100,5 MHz): δ/ppm = 167,2 (C=O), 165,1 (C-2), 154,0 (C-4), 115,3 (C-5), 87,2 (-OC(CH₃)₃), 34,9 (-C(CH₃)₃), 29,8, 28,1 (-C(CH₃)₃). – MS (70eV): *m/z* (%) = 273 (0,4, M⁺), 175 (4), 174 (5), 173 (45), 172 (7), 158 (27), 69 (4), 58 (7), 57 (100), 45 (7), 41 (25).

C₁₂H₁₉NO₂S₂ Ber.: C 52,72 H 7,00 N 5,12 S 23,45 (273,4) Gef.: C 52,70 H 7,00 N 5,20 S 23,40.

Thiokohlensäure-S-(4-tert-butylthiazol-2-yl)-O-isobutyldiester (20a)

0,867 g (5 mmol) 17 werden in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit 0,819 g (6 mmol) Chlorameisensäureisobutylester versetzt und 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel eingedampft, der ölige Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Anschließend wird über Natriumsulfat getrocknet. Nach MPLC, Säulenlänge 460 mm, Durchmesser 26 mm, Fließmittel Dichlormethan/Hexan 8:2, Fluß 13 ml/min resultiert ein klares, farbloses Öl, 1,21 g (89%). – IR (Film): ν/cm^{-1} = 3114, 2963, 2865, 1728, 1499, 1470, 1388, 1362, 1236, 1142, 1037, 970, 939, 864, 803, 755, 666, 574, 429. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,10 (s, 1H, 5-H), 4,08 (d, *J* = 6,58 Hz, 2H, -OCH₂), 1,99 (h, *J* = 6,70 Hz, 1H, -CH(CH₃)₂), 1,35 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0,93 (d, *J* = 6,65 Hz, 6H, -CH(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 167,5, 167,23 (C-2, C=O), 152,9 (C-4), 115,8 (C-5), 74,8 (-OCH₂), 35,0 (-C(CH₃)₃), 30,0 (-C(CH₃)₃), 27,9 (-CH(CH₃)₂), 18,9 (-CH(CH₃)₂). – MS (70eV): *m/z* (%) = 273 (3, M⁺), 175 (10), 173 (100), 172 (9), 160 (7), 158 (76), 57 (49), 55 (7), 44 (8), 41 (39), 39 (8).

C₁₂H₁₉NO₂S₂ Ber.: C 52,72 H 7,00 N 5,12 S 23,45 (273,4) Gef.: C 52,70 H 6,99 N 4,89 S 23,53.

Thiokohlensäure-O-benzyl-S-(4-tert-butylthiazol-2-yl)diester (20b)

0,347 g (2 mmol) 17 werden zusammen mit 0,341 g (2 mmol) Chlorameisensäurebenzylester in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,202 g (2 mmol) Triethylamin versetzt. Nach

1 h Rühren bei 20 °C wird der Ansatz einmal mit 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und durch MPLC gereinigt. Farbloses Öl, 0,131 g (21%). – IR (KBr): ν/cm^{-1} = 3114, 3034, 2962, 2867, 1726, 1497, 1456, 1399, 1388, 1362, 1235, 1205, 1138, 1055, 1038, 926, 903, 864, 794, 750, 697, 665, 431. – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,43–7,34 (m, 5H, aromat. H), 7,09 (s, 1H, 5-H), 5,30 (s, 2H, -CH₂-O), 1,33 (s, 9H, -C(CH₃)₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100,5 MHz): δ/ppm = 167,5, 167,2 (C-2/C=O), 152,5 (C-4), 134,4, 128,8, 128,7, 128,6 (aromat. C), 115,8 (C-5), 70,2 (-CH₂-O), 34,9 (-C(CH₃)₃), 30,0 (-C(CH₃)₃). – HRMS: C₁₅H₁₇NO₂S₂ Ber.: 307,070073 Gef.: 307,067024. – MS (70eV): *m/z* (%) = 307 (1, M⁺), 265 (5), 264 (9), 263 (48), 231 (3); 230 (16), 173 (5), 158 (5), 92 (22), 91 (100), 65 (4).

Literatur

- [1] W. Hanefeld, S. Wurtz, J. Prakt. Chem. **2000**, 342, 355
- [2] W. Hanefeld, S. Wurtz, J. Prakt. Chem. **2000**, 342, 445
- [3] W. Hanefeld, Pharm. Ztg. **1985**, 130, 148/48
- [4] W. Hanefeld, H. Harms, M. Schlitzer, Arch. Pharm. (Weinheim) **1995**, 328, 431
- [5] W. Hanefeld, M. Schlitzer, J. v. Gösseln, Arch. Pharm. (Weinheim) **1985**, 318, 195
- [6] W. Hanefeld, H. Harms, J. Heterocyclic Chem. **1998**, 35, 49
- [7] W. Hanefeld, M. Naeeni, M. Schlitzer, J. Heterocyclic Chem. **1996**, 33, 1785
- [8] D. T. Mowry, J. Am. Chem. Soc. **1945**, 67, 1050
- [9] E. Campaigne, G. F. Bulbenko, W.E. Kreighbaum, D.R. Maulding, J. Org. Chem. **1962**, 27, 4428
- [10] H. D. Edwards, F. P. Doyle, S. J. Palling (Eastman Kodak Co.), U.S.-Pat. 2839402, 17.06.1958; Chem. Abstr. **1959**, 53, 943
- [11] D. M. W. Anderson, F. Bell, J. L. Duncan, J. Chem. Soc. **1961**, 4705
- [12] Für erste Versuche wurden die Verbindungen **9a–c** dankenswerterweise von Prof. Dr. K. Peseke, Institut für Organische Chemie der Universität Rostock, zur Verfügung gestellt
- [13] R. G. Jones, J. Am. Chem. Soc. **1952**, 74, 4889
- [14] Verbindung **9d** wurde dankenswerterweise von Prof. Dr. M. Haake, Institut für Pharmazeutische Chemie der Philipps-Universität Marburg, zur Verfügung gestellt
- [15] W. Hanefeld, B. Borho, Arch. Pharm. (Weinheim) **1988**, 321, 199
- [16] W. Hanefeld, M. Naeeni, M. Schlitzer, J. Heterocyclic Chem. **1996**, 33, 1903
- [17] Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), E. Wünsch, 4. Aufl. Band 15/1, Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 1990, 118
- [18] D. S. Tarbell, Y. Yamamoto, B. M. Pope, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **1972**, 69, 730
- [19] T. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. **1963**, 85, 3533

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Hanefeld
Philipps-Universität Marburg
Institut für Pharmazeutische Chemie
Marbacher Weg 6
D-35032 Marburg
Fax: Internat. code (0)6421-282-7052
e-Mail: Hanefeld@mail.uni-marburg.de