

Synthese
von 1-Arylsulfonamido-3,4-dihydro-2(1H)-pyrimidinthionen
aus Isothiocyanatderivaten und N-Sulfonyl-hydraziden sowie
N-Sulfonyl-hydrazonen α,β -ungesättigter Ketone*,
1. Mitt.

Von

Richard Neidlein und Alfred Hotzel¹

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität (TH) Karlsruhe, und
Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 26. März 1976)

*Synthesis of 1-Arylsulfonamido-3,4-dihydro-2(1H)-pyrimidine-
thiones from Isothiocyanate Derivatives and N-Sulfonyl-hy-
drazides as well as N-Sulfonyl-hydrazones of α,β -unsaturated
Ketones*

N-Arylsulfonamido-4,4,6-trimethyl-3,4-dihydro-2(1H)-pyr-
imidinthiones were synthesized by some different methods
which are described in detail.

Das Reaktionsverhalten von Hydrazinen und Carbonylhydraziden gegenüber Ketonen und Trimethylsilyl-isothiocyanat war Gegenstand von eingehenden Untersuchungen^{2, 3}.

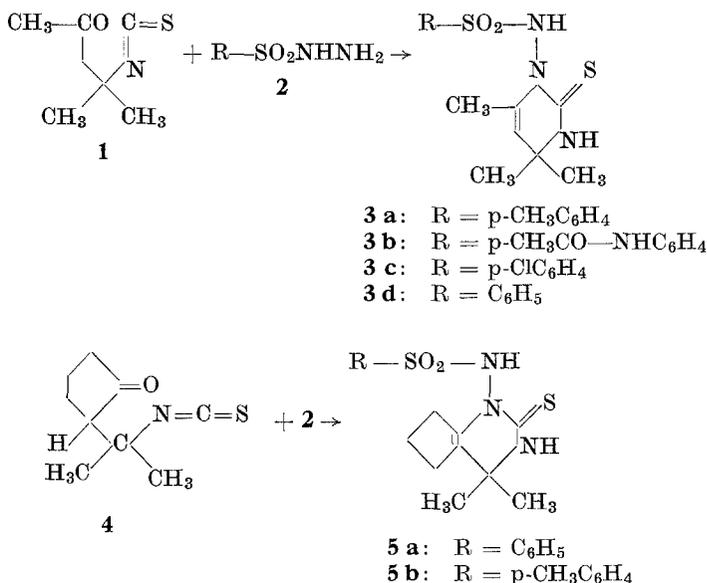
*Traube*⁴ beschreibt bereits die Darstellung cyclischer Thioharnstoff-derivate aus Diacetonamin und Phenylisothiocyanat. *Mathes* et al.⁵ konnten die substituierten 3,4-Dihydro-2(1H)-pyrimidinthion-derivate aus 4-Isothiocyanato-4-alkyl-2-pentanone mit primären Aminen zugänglich machen. Neben diesen Methoden wurden eine Reihe anderer Darstellungsmöglichkeiten veröffentlicht, über die *Zigeuner* et al.⁶ eine Übersicht gegeben haben. *Burkhardt* et al.⁷ fanden eine neue Methode zur Darstellung am N-1 substituiertes 3,4-Dihydro-2(1H)-pyrimidinthione, indem die Autoren primäre Amine mit Trimethylsilyl-isothiocyanat und Ketonen mit mindestens einer α -ständigen CH_2 -Gruppe umsetzten.

* Herrn Professor Dr. Dr. h. c. *K. E. Schulte*, Münster/Westf., zum 65. Geburtstag gewidmet.

Unsere Bemühungen waren es, das Reaktionsverhalten von N-Arylsulfonyl-hydraziden, N-Arylsulfonyl-hydrazonen und β -Isothiocyanato-ketonen zu untersuchen, gleichzeitig jedoch auch durch Abfangen von Zwischenprodukten Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen zu können.

Diese synthetischen Untersuchungen wurden im wesentlichen nach 4 Methoden durchgeführt — die teilweise erforderlichen N-Arylsulfonyl-hydrzone waren nach *Closs et al.*⁸ hergestellt worden:

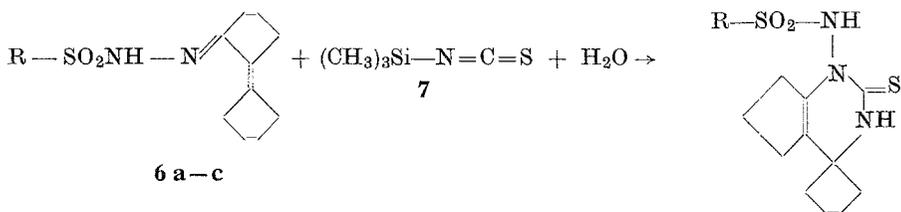
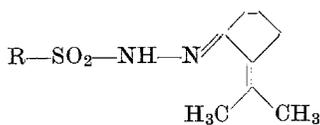
Methode A:



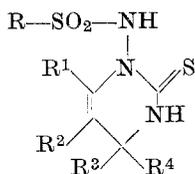
So werden nach der Methode A bei der Umsetzung von 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (1) mit entsprechend substituierten N-Arylsulfonyl-hydraziden (2) die 1-Arylsulfonamido-4,4,6-trimethyl-3,4-dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthione (3) zugänglich; die beiden Reaktanten waren kurze Zeit im Wasserbad auf etwa 80 °C ohne Lösungsmittel erhitzt worden.

In ganz analoger Weise waren auch die bicyclischen 1-Arylsulfonamido-4,4,6-trimethyl-3,4-dihydro-2(1*H*)-pyrimidin-thione der Struktur 5 zu erhalten.

Werden nach der Methode B die N-Sulfonyl-hydrzone (6, 9) der zugrunde liegenden Verbindungen — nämlich jene des 2-Cyclopentyliden-1-cyclopentanons, des 2-Isopropyliden-1-cyclopentanons oder des 4-Methyl-3-penten-2-ons (Mesityloxyds) — mit Trimethylsilyl-isothio-

Methode *B*:**8 a:** R = C₆H₅**8 b:** R = p-CH₃C₆H₄**8 c:** R = p-CH₃CO-NH-C₆H₄**9**

cyanat (7) in Gegenwart einer äquivalenten Menge Wasser zur Reaktion gebracht, so waren die Derivate **8 a-c** sowie wieder **5 a, b** zu isolieren. Versuche, die möglicherweise intermediär entstandenen N-Arylsulfonyl-hydrzonium-rhodanide abzufangen, schlugen fehl; dies steht

**10**

10 a: R = C₆H₅
R¹ = CH₃
R² = R³ = H
R⁴ = C₆H₅

10 b: R = p-CH₃C₆H₄
R¹ = CH₃
R² = R³ = H
R⁴ = C₆H₅

10 c: R = C₆H₅
R¹ = CH₃
R² = R³ = H
R⁴ = CH₃

10 d: R = p-CH₃C₆H₄
R¹ = CH₃
R² = R³ = H
R⁴ = CH₃

10 e: R = C₆H₅
R¹ = R² = R³ = CH₃
R⁴ = H

10 f: R = p-CH₃C₆H₄
R¹ = R² = R³ = CH₃
R⁴ = H

10 g: R = p-CH₃CO-NH-C₆H₄
R¹ = R² = R³ = CH₃
R⁴ = H

10 h: R = C₆H₅
R¹ = CH₃
R² = R³ = H
R⁴ = n-C₃H₇

in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Burkhardt* et al.⁷, der Immoniumrhodanide α,β -ungesättigter Ketone ebenfalls nicht isolieren konnte.

Anstelle von Trimethylsilyl-isothiocyanat kann auch freie Rhodanwasserstoffsäure in ätherischer Lösung (Methode *C*) mit **6** bzw. **9** zu **8 b** (Ausb. 82% d. Th.), zu **8 c** (Ausb. 71% d. Th.) sowie zu **5 b** (Ausb. 57% d. Th.) reagieren.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen wurde versucht, nach den eingangs genannten Verfahren verschieden substituierte 1-N-Arylsulfonamido-3,4-dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthione (**10**) zu synthetisieren.

Letztlich ist es auch möglich, durch Cyclisierung der N-Arylsulfonylhydrazone der β -Isothiocyanato-ketone — Methode *D* — zu substituierten N-Arylsulfonamido-3,4-dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthionen zu gelangen; letzteres konnte an den Beispielen **3 a** sowie **3 d** gezeigt werden.

Über weitere Ergebnisse unserer Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Der BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — Frankfurt/Main, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die stete und besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *A. Hotzel* und Herrn *F. Beran* für die Massenspektren, Herrn Dr. *H. Seel* und Herrn *W. Schubert* (†) für die NMR-Spektren, der Bayer AG, Leverkusen, und der Höchst AG, Frankfurt/Main-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-p-toluolsulfonylamido-2(1H)-pyrimidin- thion (3 a)

Methode *A*

In 7,85 g (0,05 Mol) 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (**1**) werden 9,5 g (0,05 Mol) *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid (**2 a**) suspendiert. Das Gemisch wird kurz in einem Wasserbad auf 80 °C erwärmt, wobei die Reaktion anspringt. Unter Wärmeentwicklung erstarrt die Suspension zu einer gelben Masse, die sich aus Essigester umkristallisieren läßt; farblose Kristalle, Schmp. 171° (Zers.); Gesamtausb. 12,5 g (77% d. Th.).

$C_{14}H_{19}N_3O_2S_2$ (325,4). Ber. C 51,67, H 5,88, N 12,91, S 19,70.
Gef. C 51,90, H 5,75, N 12,74, S 19,67.

NMR (*DMSO-d*₆): δ = 9,78 (s, 1 H, mit D₂O austauschbar), 9,18 (s, 1 H), 7,3—7,8 (m, 4 H), 4,88 (s, 1 H), 2,40 (s, 3 H), 1,88 (s, 3 H), 1,21 (s, 6 H).

MS: M^+ , *m/e* 325 (9%), 261 (M^+ —SO₂, 19%), 170 (M^+ —C₇H₇SO₂, 63%), 111 (M^+ —C₇H₇SO₂—HNCS, 100%), 83 (M^+ —C₇H₇SO₂—HNCS—N₂, 34%).

Methode B

Eine Suspension von 5,3 g (0,02 Mol) Mesityloxyd-tosylhydrazon in 50 ml Essigester wird mit 2,6 g (0,02 Mol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**7**) erhitzt, und unter Rühren werden 0,18 g (0,01 Mol) Wasser — gelöst in 5 ml Dioxan — langsam zugetropft. Unter Rühren läßt man die Lösung abkühlen und engt sie am Rotationsverdampfer auf 10 ml ein; beim Abkühlen fällt die Substanz kristallin an. Gesamtausb. 5 g (77% d. Th.).

Methode C

In überschüss. äther. Rhodanwasserstoffsäurelösung werden 2,7 g (0,01 Mol) Mesityloxyd-tosylhydrazon suspendiert. Das Gemisch wird anschließend 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, der Äther am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in wenig Essigester heiß gelöst; nach dem Abkühlen fallen die Kristalle aus. Gesamtausb. 2,1 g (64% d. Th.).

Methode D

1,6 g (0,005 Mol) 4-Isouthiocyanato-4-methyl-2-pentanon-tosylhydrazon werden cyclisiert, indem die Substanz ohne Lösungsmittel im Ölbad auf etwa 110° gebracht wird. Nach dem Abkühlen fällt die Substanz analysenrein aus; Ausb. nahezu quantitativ.

1-p-N-Acetylamino-benzolsulfonamide-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (3 b, C₁₅H₂₀N₄O₃S₂)*

4,6 g (0,02 Mol) p-N-Acetylamino-benzolsulfonsäure-hydrazid (**2 b**) werden analog **3 a** — Methode A — mit 3,1 g (0,02 Mol) 4-Isouthiocyanato-4-methyl-2-pentanon (**1**) umgesetzt; Schmp. (aus Äthanol): 201° (Zers.); Gesamtausb. 5,5 g (76% d. Th.).

1-p-Chlorbenzolsulfonamido-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (3 c)

3,1 g (0,02 Mol) **1** werden analog **3 a** — Methode A — mit 4,1 g (0,02 Mol) p-Chlorbenzolsulfonsäure-hydrazid (**2 c**) umgesetzt; Schmp. 174° (Zers.); Gesamtausb. 5,5 g (81% d. Th.).

C₁₃H₁₆ClN₃O₂S₂ (345,9). Ber. C 45,15, H 4,66, N 12,15, S 18,54, Cl 10,25.
Gef. C 45,15, H 4,74, N 11,93, S 18,45, Cl 10,43.

MS: M⁺, m/e 345/347 (6%), 281/283 (M⁺—SO₂, 18%), 170 (M⁺—ClC₆H₄SO₂, 86%), 111 (M⁺—ClC₆H₄SO₂—HNCS, 100%), 83 (M⁺—ClC₆H₄SO₂—HNCS—N₂, 31%).

1-Benzolsulfonamido-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (3 d, C₁₃H₁₇N₃O₂S₂)*

17,2 g (0,1 Mol) Benzolsulfonsäure-hydrazid (**2 d**) werden analog **3 a** — Methode A — mit 15,7 g (0,1 Mol) **1** umgesetzt; Schmp. 170° (Zers.); Gesamtausb. 25,1 g (81% d. Th.).

IR (KBr), 1688 (C=C), 1535 (CSNH), 1212 (C=S), 1175/1352 (SO).

* Analyse (CH, N, S) und Molmassenbestimmung (massenspektroskopisch) stehen mit der erwarteten Bruttoformel in Einklang.

1-Benzolsulfonamido-4,5,6,7-tetrahydro-4,4,6-trimethyl-1H-cyclopenta[d]-pyrimidin-2(1H)-thion (5 a)

6 g (0,03 Mol) 2-(1-Isothiocyanato-1-methyläthyl)-cyclopentanon (**4**) werden analog **3 a** — Methode A — mit 5,2 g (0,03 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid umgesetzt. Schmp. 205° (Zers.); Gesamtausb. 8,2 g (74% d. Th.).

MS: M^+ , m/e 337 (31%), 273 ($M^+ - \text{SO}_2$, 6%), 196 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, 55%), 137 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{HNCS}$, 73%), 109 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{HNCS} - \text{N}_2$, 48%).

4,5,6,7-Tetrahydro-4,4,6-trimethyl-1-p-toluolsulfonamido-1H-cyclopenta[d]-pyrimidin-2(1H)-thion (5 b, C₁₆H₂₁N₃O₂S₂)*

1,8 g (0,01 Mol) **4** werden analog **3 a** — Methode A — mit 1,86 g (0,01 Mol) p-Toluolsulfonsäurehydrazid umgesetzt. Schmp. 182° (Zers.); Gesamtausb. 2,3 g (67% d. Th.).

IR (KBr): 1702 (C=C), 1532 (CSNH), 1205 (C=S), 1170/1347 (SO).

1'-Benzolsulfonamido-1',5',6',7'-tetrahydro-spiro[cyclopentan-1,4'-cyclopenta(d)pyrimidin]-2'(1H')-thion (8 a)

1,5 g (0,005 Mol) 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-benzolsulfonylhydrazon (**6 a**) werden analog **3** — Methode B — mit der äquiv. Menge Trimethylsilyl-isothiocyanat (**7**) und Wasser zur Reaktion gebracht. Schmp. 214°; Gesamtausb. 1,4 g (78% d. Th.).

C₁₇H₂₁N₃O₂S₂ (363,5). Ber. C 56,17, H 5,82, N 11,56, S 17,64.

Gef. C 56,44, H 5,84, N 11,83, S 17,63.

Mol.-Masse 363 (massenspektrometr.)

1',5',6',7'-Tetrahydro-1'-p-toluolsulfonamido-spiro[cyclopentan-1,4'-cyclopenta(d)pyrimidin]-2'(1H')-pyrimidinthion (8 b)

3,2 g (0,01 Mol) 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-tosylhydrazon (**6 b**) werden analog **3 a** — Methode B — mit Trimethylsilyl-isothiocyanat und der ber. Menge Wasser zur Reaktion gebracht. Schmp. 172°; Gesamtausb. 3,2 g (84% d. Th.).

C₁₈H₂₃N₃O₂S₂ (377,5). Ber. C 57,27, H 6,14, N 11,13, S 16,97.

Gef. C 57,44, H 6,17, N 11,15, S 17,12.

IR (KBr): 1688 (C=C), 1523 (CSNH), 1225 (C=S), 1160/1345 (SO).

MS: m/e 377, M^+ (46%), 313 ($M^+ - \text{SO}_2$, 4%), 222 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2$, 80%), 163 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{HNCS}$, 63%), 135 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2 - \text{HNCS} - \text{N}_2$, 44%).

1'-(p-N-Acetylamidobenzolsulfonamido)-1',5',6',7'-tetrahydro-spiro[cyclopentan-1,4'-cyclopenta(d)pyrimidin]-2'(1H')-thion (8 c, C₁₉H₂₄N₄O₃S₂)*

Aus 3,6 g (0,01 Mol) 2-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(p-N-acetylaminobenzol-sulfonylhydrazon (**6 c**) analog **3 a** — Methode B — mit Trimethylsilyl-isothiocyanat und Wasser. Schmp. 210°; Gesamtausb. 3,4 g (81% d. Th.).

* Analyse (CH, N, S) und Molmassenbestimmung (massenspektroskopisch) stehen mit der erwarteten Bruttoformel in Einklang.

1-Benzolsulfonamido-4,5,6,7-tetrahydro-4,4,6-trimethyl-1H-cyclopenta[d]-pyrimidin-2(1H)-thion (5 a)

Aus 2,8 g (0,01 Mol) 1-Isopropyliden-cyclopentanon-2-benzol-sulfonylhydrazon (**9 a**) nach Methode *B* mit **7**; Schmp. 205° (Zers.); Gesamtausb. 2,6 g (77% d. Th.), siehe auch S. 1350.

4,5,6,7-Tetrahydro-4,4,6-trimethyl-1-p-toluolsulfonamido-1H-cyclopenta[d]-pyrimidin-2(1H)-thion (5 b)

2,92 g (0,01 Mol) 2-Isopropyliden-cyclopentanon-p-tosylhydrazon (**9 b**) werden analog **3 a** — Methode *B* — mit 1,3 g (0,01 Mol) **7** und der ber. Menge Wasser zur Reaktion gebracht. Schmp. 182° (Zers.); Gesamtausb. 2,1 g (60% d. Th.), siehe S. 1350.

1-Benzolsulfonamido-6-methyl-4-phenyl-3,4-dihydro-2(1H)-pyrimidin-thion (10 a)

2 g (0,01 Mol) 3-Isothiocyanato-3-phenyl-2-butanon werden analog **3 a** — Methode *A* — mit 1,7 g (0,01 Mol) Benzol-sulfonsäure-hydrazid umgesetzt, Umkristallisation aus Methanol. Schmp. 168° (Zers.); Gesamtausb. 2,5 g (69,5% d. Th.).

$C_{17}H_{17}H_3O_2S_2$ (359,5). Ber. C 56,80, H 4,77, N 11,69, S 17,84.

Gef. C 56,98, H 4,73, N 11,49, S 17,80.

IR (KBr): 1678 (C=C), 1535 (CSNH), 1215 (C=S), 1168/1350 (SO).

Mol.-Masse 359 (massenspektrometr.).

3,4-Dihydro-6-methyl-4-phenyl-1-p-toluolsulfonamido-2(1H)-pyrimidin-thion (10 b, $C_{18}H_{19}N_3O_2S^$)*

1,0 g (0,005 Mol) 3-Isothiocyanat-3-phenyl-2-butanon werden analog **3 a** — Methode *A* — mit 0,93 g (0,005 Mol) p-Toluol-sulfonsäure-hydrazid umgesetzt; Schmp. (aus Methanol): 153° (Zers.); Gesamtausb. 1,2 g (66% d. Th.).

1-Benzolsulfonamido-3,4-dihydro-4,6-dimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (10 c)

9 g (0,06 Mol) 4-Isothiocyanato-2-pentanon werden analog **3 a** — Methode *A* — mit 10,3 g (0,06 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid umgesetzt. Schmp. ab 200° (Zers.); Gesamtausb. 10,4 g (56% d. Th.).

$C_{12}H_{15}N_3O_2S_2$ (297,4). Ber. C 48,46, H 5,08, N 14,13, S 21,56.

Gef. C 48,79, H 4,96, N 13,89, S 21,32.

IR (KBr): 1690 (C=C), 1528 (CSNH), 1212 (C=S), 1158/1345 (SO).

MS: M^+ , m/e 297 (6%), 233 (M^+SO_2 , 10%), 156 ($M^+C_6H_5SO_2$, 50%), 97 ($M^+C_6H_5SO_2-HNCS$, 83%).

3,4-Dihydro-4,6-dimethyl-1-p-toluolsulfonamido-2(1H)-pyrimidin-thion (10 d, $C_{13}H_{17}N_3O_2S_2^$)*

1,5 g (0,01 Mol) 4-Isothiocyanato-2-pentanon werden mit 1,86 g (0,01 Mol) p-Toluolsulfonsäure-hydrazid analog **3 a** — Methode *A* — umgesetzt; Umkristallisation aus Methanol. Schmp. 192° (Zers.); Gesamtausb. 1,65 g (51% d. Th.).

* Die Analyse (CH, N, S) und Molmassenbestimmung (MS) bestätigte die erwartete Summenformel.

1-Benzolsulfonamido-3,4-dihydro-4,5,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidin-thion (10 e, C₁₃H₁₇N₃O₂S₂)*

9,8 g (0,06 Mol) 4-Isothiocyanato-3-methyl-2-pentanon werden analog **3 a** — Methode A — mit 10,3 g (0,06 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid umgesetzt; Umkristallisation aus Methanol. Schmp. 160° (Zers.); Gesamtausb. 9,75 g (50% d. Th.).

MS: M^+ m/e 311 (46%), 247 ($M^+ - \text{SO}_2$, 25%), 170 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, 83%), 111 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{HNCS}$, 100%), 83 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{HNCS} - \text{N}_2$, 60%).

3,4-Dihydro-4,5,6-trimethyl-1-p-toluolsulfonamido-2(1H)-pyrimidin-thion (10 f, C₁₄H₁₉N₃O₂S₂)*

4,9 g (0,03 Mol) 4-Isothiocyanato-3-methyl-2-pentanon werden analog **3 a** — Methode A — mit 5,6 g (0,03 Mol) p-Toluolsulfonsäure-hydrazid umgesetzt. Schmp. 179° (Zers.); Gesamtausb. 4,6 g (45% d. Th.).

IR (KBr): 1695 (C=C), 1555 (CSNH), 1222 (C=S), 1168/1345 (SO).

1-p-N-Acetylbenzolsulfonamido-3,4-dihydro-4,5,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidin-thion (10 g, C₁₅H₂₀N₄O₃S₂)*

3,1 g (0,02 Mol) 4-Isothiocyanato-3-methyl-2-pentanon werden analog **3 a** — Methode A — mit 4,6 g (0,02 Mol) p-N-Acetylbenzolsulfonsäurehydrazid umgesetzt; Umkristallisation aus Äthanol. Schmp. 195° (Zers.); Gesamtausb. 3,0 g (41% d. Th.).

1-Benzolsulfonamido-3,4-dihydro-6-methyl-4-propyl-2(1H)-pyrimidin-thion (10 h)

4,5 g (0,025 Mol) 4-Isothiocyanato-2-heptanon werden analog **3 a** — Methode A — mit 4,5 g (0,025 Mol) Benzolsulfonsäurehydrazid umgesetzt. Schmp. 168° (Zers.); Gesamtausb. 4,2 g (52% d. Th.).

C₁₄H₁₉N₃O₂S₂ (325,5). Ber. C 51,67, H 5,89, N 12,91, S 19,70.

Gef. C 51,84, H 5,84, N 12,97, S 19,51.

MS: M^+ m/e 325 (11%), 282 ($M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$, 51%), 261 ($M^+ - \text{SO}_2$, 8%), 184 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2$, 77%), 125 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 - \text{HNCS}$, 99%).

IR (KBr): 1687 (C=C), 1547 (CSNH), 1210 (C=S); 1168/1348 (SO).

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden auf einem Heiztischmikroskop der Fa. Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden entweder mit dem Spektrophotometer 177 oder 325 von Perkin-Elmer, die ¹H-NMR-Spektren mit dem Gerät JNM-MH 60 „Minimar“ der Fa. Jeol Co. Ltd., Tokio, oder mit dem Modell T 60 der Fa. Varian aufgenommen (Frequenz 60 MHz), die Massenspektren mit dem doppeltfokussierenden Gerät MAT 311 der Fa. Varian-MAT, Bremen.

Alle Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C—H—N-Mikro-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau, angefertigt; der Schwefelgehalt der Verbindungen wurde nach der *Schöniger*-Methode bestimmt.

* Die Analyse (CH, N, S) und Molmassenbestimmung (MS) bestätigte die erwartete Summenformel.

Literatur

- ¹ Dissertation 1974, Universität Heidelberg.
- ² *H. G. Hege*, Dissertation 1973, Universität Karlsruhe.
- ³ *R. Neidlein* und *H. G. Hege*, *Synthesis* **1975**, 50.
- ⁴ *W. Traube*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **27**, 277 (1894).
- ⁵ *R. A. Mathes*, *F. D. Stewart* und *F. Swedish*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1452 (1948).
- ⁶ *G. Zigeuner*, *A. Frank*, *H. Dujmovits* und *W. Adam*, *Mh. Chem.* **101**, 1415 (1970).
- ⁷ *J. Burkhardt*, *Chem. Ber.* **103**, 1589 (1970).
- ⁸ *G. L. Closs*, *L. F. Closs* und *W. A. Böll*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3796 (1963).
- ⁹ *D. H. Williams* und *I. Fleming*, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 125. Stuttgart: G. Thieme. 1971.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Postfach 105 760
D-6900 Heidelberg
Bundesrepublik Deutschland