

KETOVINYLIERUNG VON THIOCARBONAMIDEN UND THIOHARNSTOFFEN. ZUR AMBIDENZ DER THIOAMIDFUNKTION

R. SPITZNER, D. MIELKE, D. SCHOLZ und W. SCHROTH*

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 402 Halle (Saale), German Democratic Republic
 und

A. PREISS

Institut für Biochemie der Pflanzen der Akademie der Wissenschaften der DDR, 402 Halle (Saale), German Democratic Republic

(Received in Germany 18 May 1981)

Zusammenfassung—Thiocarbonamide und Thioharnstoffe **1** reagieren als ambidente Systeme mit β -Chlorvinylketonen **2** zu den S-[(Z)-Ketovinyl]-Salzen **3-5**. Die aus monoprotischen **1** gewonnenen **3-5** lassen sich zu den freien S-[(Z)-Ketovinyl]thioimidsäureestern bzw. -isothioharnstoffen **6** deprotonieren, welche bei Erwärmen intramolekular zu den N-[(E)-Ketovinyl]thiocarbonamiden bzw. -thioharnstoffen **9** isomerisieren. Dagegen bilden lithiierte monoprotische Thiocarbonamide mit **2** direkt **9**; die lithiierten monoprotischen Thioharnstoffe geben mit **2** zunächst nachweisbare S-[(E)-Ketovinyl]-isothioharnstoffe **10**, die sich schon unter sehr milden Bedingungen in N-[(E)-Ketovinyl]thioharnstoffe **9** umlagern. Aus den Befunden leiten sich wichtige Aussagen für 1,3-Thiazin-synthesen ab.

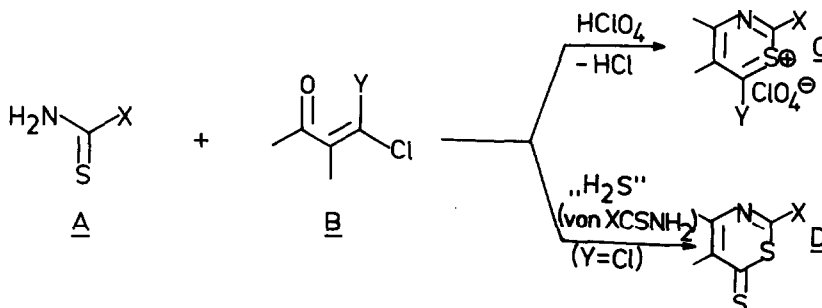
Abstract—Thiocarbonamides and thioureas **1** react as ambident systems with β -chlorovinyl ketones **2** to give the S-[(Z)-ketovinyl]-salts **3-5**. Those obtained from monoprotic **1** undergo deprotonation, yielding isolable S-[(Z)-ketovinyl]thioimidsatesters or -isothioureas **6** respectively, which on heating isomerize intramolecularly to the N-[(E)-ketovinyl]thiocarbonamides and -thioureas **9**. In contrast, the lithiated monoprotic thiocarbonamides form **9** with **2**, whereas the lithiated thioureas react with **2** primarily to give the isolatable S-[(E)-ketovinyl]isothioureas **10**, which rearrange to the N-[(E)-ketovinyl]thioureas **9** under very mild conditions. All these findings establish valuable information for 1,3-thiazine synthesis.

Soweit wir fanden, lassen sich thioamidfunktionelle Agentien **A** (Thiocarbonsäureamide, Thioharnstoffe, u.a.) mit β -Chlorvinylketonen **B** zu 1,3-Thiazin-Verbindungen **C** und **D** umsetzen^{1,2} (s. Schema 1). Die Reaktion sollte, entsprechend der Strukturzuordnung für **C** und **D**, primär über eine S-Ketovinylierung der Thioamidgruppe und anschließende Ringschlusskondensation unter C-N-Bindungsknüpfung verlaufen. Gleichwohl ist eine alternative N-Ketovinylierung, dann zwangsläufig unter Bildung der topologischen Isomeren von **C** und **D**, denkbar. Diese Frage gewann Auftrieb und forderte zu einer intensiveren Bearbeitung heraus, als es uns gelang, bei der Synthese der C⁶-unsubstituierten 1,3-Thiaziniumsals **C**, Y = H, aus **A** und **B**, Y = H, acyclische Zwischenprodukte zu fassen.

In der Regel führt die Alkylierung von Thiocarbon-säureamiden und Thioharnstoffen zu S-Substitutions-

produkten (Thioimidsäureestern bzw. Alkylisothioharnstoffen),^{3,4} die Acylierung hingegen zu den N-substituierten Verbindungen.⁵ Aus verschiedenen Befunden geht hervor, dass die S-Substitutionsprodukte in kinetisch kontrollierter Reaktion entstehen und die N-substituierten Vertreter als thermodynamisch stabilere Spezies resultieren.⁶ Nach Meinung einiger Autoren verläuft die stabilisierende Substituentenwanderung von der S- zur N-Position (S \rightarrow N-Umlagerung) intermolekular über Acyl- bzw. Alkylkationen.^{3,6b} Auch vor diesem Hintergrund beansprucht die Ketovinylierung als "vinyloge Acylierung" am Thioamidssystem besonderes Interesse.

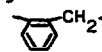
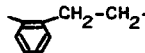

Es zeigte sich nun, dass die aus verschiedenen Thiocarbon-säureamiden (**1[a]-[e]**) und Thioharnstoffen (**1[f]-[l]**) mit β -Chlorvinylketonen **2** in acetonsicher Lösung gebildeten Verbindungen Hydrochloride von offenkett-



X = Aryl, Alkyl, NR₂, SR
 Y = H, Cl, NR₂, SR, Alkyl

Scheme 1.

Tabelle 1. Register der Substituentenbesetzung in den Verbindungstypen 1-10; [a]-[e]: Thiocarbonsäureamid-Reihe; [f]-[l]: Thioharnstoff-Reihe

Thiocarbonyl-Komponente			Ketovinyl-Komponente			
R ¹	R ²		R ³	R ⁴	R ⁵	
[a]	C ₆ H ₅	H	a	C ₆ H ₅	H	H
[b]	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	b	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H
[c]	C ₆ H ₅	CH ₃	c	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	H
[d]	CH ₃	H	d	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H	H
[e]	t-C ₄ H ₉	H	e	p-Cl-C ₆ H ₄	H	H
[f]	NH ₂	H	f	p-Br-C ₆ H ₄	H	H
[g]	N(CH ₃) ₂	H	g	CH ₃	H	H
[h]	N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	h	i-C ₃ H ₇	H	H
[i]	N(CH ₃) ₂	CH ₃	i	t-C ₄ H ₉	H	H
[j]	Morpholino	H	j			H
[k]	Morpholino	C ₆ H ₅	k			H
[l]	Morpholino	CH ₃	l			H
			m	CH ₃		-(CH ₂) ₃ -

tigen S-Ketovinyl-thioimidsäureestern bzw. S-Ketovinyl-isothioharnstoffen **3** darstellen (s. Schema 2).[†] Eine Verbindung dieser Reihe, **3[f]a**, wurde bereits früher durch Reaktion von Thioharnstoff mit Phenyl-ethinylketon bzw. Phenyl- β -chlorvinylketon erhalten, eine sterische Zuordnung unterblieb.⁷ ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen an exemplarischen **3** sprechen mit Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen um 14 Hz für die (*E*)-Konfiguration an der C,C-Doppelbindung,⁸ wie sie auch bei den Chlorvinylketonen **2** vorliegt^{9,10} (ausgenommen **2m**). Die Chloride lassen sich mit wässrigem Natriumperchlorat in gleichartig konfigurierte Perchlorate **4** überführen; in Eisessig liefern sie dagegen die thermodynamisch stabileren (*Z*)-Perchlorate **5**, angezeigt durch olefinische Protonenkopplungen von 9.5 Hz. Bei den *isolierten* Verbindungen kann die (*E*) \rightarrow (*Z*)-Isomerisation sogar schon bei Raumtemperatur spontan eintreten. Die (*Z*)-konfigurierten **5** sind auch direkt aus **1** und **2** in Eisessig und Gegenwart von 70proz. Perchlorsäure erhältlich. Im Falle von **5[g]m** und **5[j]m** ist die (*Z*)-Konfiguration strukturell durch die Ausgangsketone **2** vorgegeben. Insgesamt zeigen die Salze **3-5** nur geringe Beständigkeit, man bewahrt sie zweckmässig bei -20° auf. Die meisten **3-5** lassen sich glatt zu 1,3-Thiaziniumsalzen **C** cyclokondensieren, falls eine primäre Amidofunktion, R² = H, vorhanden ist.²

Bei der Deprotonierung der S-Ketovinylsalze **3-5** mit Basen gestatten die entsprechenden freien S-Ketovinyl-

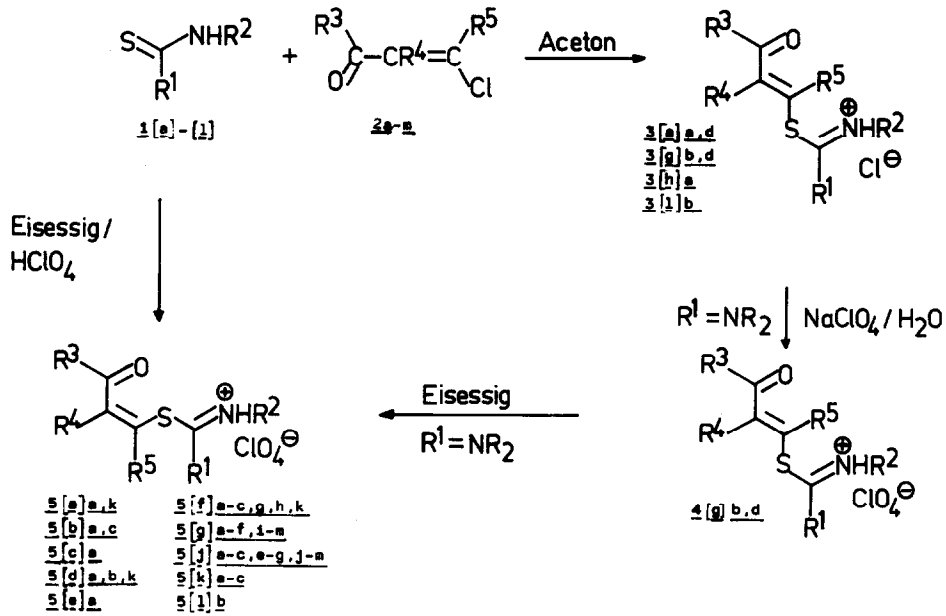
thioimidsäureester **6[a]-[e]** und S-Ketovinyl-isothioharnstoffe **6[f]-[l]** nur dann eine Isolierung, wenn R² \neq H ist (s. Schema 3). Anderenfalls tritt Folgereaktion ein, wie gleich noch dargelegt wird. Die *isolierten* **6**, hellgelbe Verbindungen mit niedrigen Schmelzpunkten, enthalten laut ¹³C-NMR-Aussage die Ketovinylgruppe am Schwefel: So gibt der Morpholino(N-phenyl-thiocarbonyl-säure) - S - (2-benzoylvinylyl)ester **6[k]a** ein dem Carbonyl-C-Atom zuzuordnendes Signal bei 188.9 ppm und ein Signal des Iminokohlenstoffs bei 155.0 ppm, aber kein Thiocarbonyl-C-Signal,¹¹ vgl. Tabelle 2. Kopplungskonstanten von 9.5 Hz im ¹H-NMR-Spektrum indizieren die (*Z*)-Konfiguration der Verbindungen. Diese ist übrigens nach Literaturangabe¹² auch bei Ketovinylthioethern begünstigt.

Im Falle R² = H werden statt der erwarteten **6** bei der Deprotonierung ihrer Salze nur Carbonitrile bzw. Cyanamide, Thiocarbonamide bzw. Thioharnstoffe und Bis(ketovinyl)sulfide **7** erhalten. Letztere fallen als (*Z/E*)-Isomergemische an; das resultierende Bis[(2-benzoylvinylyl)sulfid **7a** ist durch präparative Dünnschichtchromatographie in zwei Komponenten auf-trennbar (massenspektrometrische Molpeaks bei 294). Ihre unterschiedlichen Schmelzpunkte (s. exp. Teil) verdeutlichen um ein weiteres, dass die nach Literaturangabe¹³ beschriebenen Bis(ketovinyl)sulfide nicht (*E*)-Isomere, sondern (*Z/E*)-Gemische mit entsprechenden (auch experimentell verifizierbaren) Mischschmelzpunkten sind. Bis[(2-p-toluoyl)vinylyl)sulfid **7b** entsteht, als (*Z/E*)-Gemisch, fast augenblicklich aus **6[l]b** in wässrigem Methanol. Für die Bildung der **7** erscheint uns der in Schema 3 skizzierte Reaktionsverlauf via **E** plausibel.

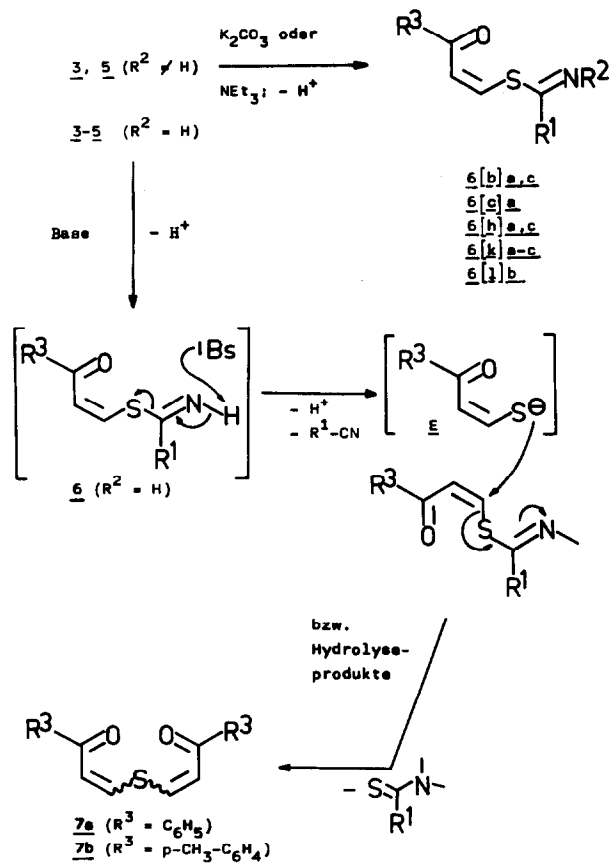
Die S-ketovinylierten Verbindungen **6**, R² \neq H, erleiden bei Erwärmen eine S \rightarrow N-Umlagerung zu N-Ketovinyl-thioamiden bzw. N-Ketovinyl-thioharnstoffen **9** (s. Schema 4).[‡] Davon zeugen die beiden Signale für

[†]Hier wie in allen weiteren Fällen wird die Verbindungskodierung nach dem in Tabelle 1 verzeichneten Register der Substituentenbesetzung vorgenommen.

[‡]Formal sehen wir in den S \rightarrow N-Ketovinylwanderungen eine Parallele zur Chapman- bzw. Mumm-Umlagerung. Vgl. auch Übersicht in ¹⁴.



Scheme 2.



Scheme 3.

die Carbonyl- und Thiocarbonyl-Kohlenstoffatome zwischen 180 und 210 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Nach dem Ergebnis von Kreuzungsexperimenten (gemeinsames Erhitzen von 6[h]a und 6[k]e in Toluol lieferte 9[h]a und 9[k]c, aber kein 9[h]c und/oder 9[k]a) ist ein

intermolekularer Verlauf der S → N-Ketovinylierung auszuschließen. Wir haben Grund zu der Annahme, dass die Ketovinylierung intramolekular über einen Vierring H entsprechend einer Additions/Eliminierungs-Sequenz verläuft. Erhärtet wird die Annahme dadurch,

dass aus den (*Z*)-S-Ketovinylverbindungen **6** stereospezifisch zunächst, im Falle $R^1 = \text{sek. Amino}$ auch isolierbare, (*Z*)-N-Ketovinylprodukte **8** entstehen (vgl. dazu¹⁵), die in einer weiteren Reaktion zu den (*E*)-Vertretern **9** isomerisieren. Der letztere Schritt ist durch UV-Bestrahlung teilweise umkehrbar und verläuft langsamer als der erstere.† Die $S \rightarrow N$ -Ketovinylwanderung wird durch Acceptor-effekte von R^3 an der Carbonylgruppe und durch Donorwirkungen von R^1 am Thioamidteil erleichtert. Der intramolekulare Mechanismus des $S \rightarrow N$ -Ketovinyltransfers steht zwar im Gegensatz zum eingangs angesprochenen dissoziativen Verlauf der $S \rightarrow N$ -Alkyl- bzw. -Acylwanderung, ist aber insofern verständlich, als die intermediäre Bildung von Ketovinyl-Kationen einen vergleichsweise zu grossen Energieaufwand erfordert.¹⁶

Wird bei den Ketovinylierungen an ungeladenen Thioamidfunktionen stets der orbitalkontrollierte Angriff am Schwefel bevorzugt, so sollte nach HMO-Rechnungen am Thioamid-Anion der ladungskontrollierte N-Angriff dominieren. Dafür sprechen auch die experimentellen Erfahrungen: Metalliert man N-monosubstituierte Thiocarbonsäureamide **1** mit Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Ether bei -40 bis -50° (zu **1**) und setzt dann mit β -Chlorvinylketonen **2** um, werden die N-ketovinylierten Thioamide **9** als (*E*)-Isomere in durchschnittlich guten Ausbeuten erhalten (s. Schema 5). Daneben entstehen geringe Mengen der S-ketovinylierten Produkte **6**. Lediglich mit *p*-Nitrophenyl- β -chlorvinylketon (**2d**) gewinnt der letztere Reaktionszweig an Bedeutung (Bildung von **6[b]d**; **9/6** bzw. N/S-Verhältnis von 3:2). Wahrscheinlich führt hierbei die erhöhte Reaktivität der Ketovinylkomponente zu einer verringerten Selektivität. Die auf diese Weise dargestellten **9[b]c**, **9[c]a** sind mit den durch thermische Umlagerung aus **6[b]c**, **6[c]a** erhaltenen Präparaten identisch.

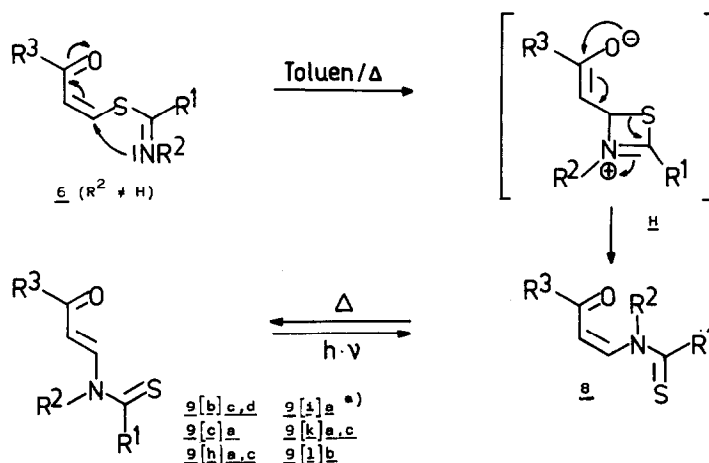
Anders als im vorigen Beispiel ergibt die Reaktion metallierter, N,N,N'-trisubstituierter Thioharnstoffe **1[h]**, **1[k]** mit β -Chlorvinylketon **2** unter kinetischer Kontrolle

vorwiegend S-ketovinylierte Verbindungen **10[h]a**, **10[k]a** in der (*E*)-Konfiguration (s. Schema 5). Sie können dünn-schichtchromatographisch im Reaktionsansatz nachgewiesen werden, nur **10[k]a** lässt sich als Rohprodukt isolieren. Sein ¹³C-NMR-Spektrum zeigt neben Carbonyl- und Iminokohlenstoffsignalen bei 186.8 und 148.8 ppm kein Thiocarbonyl-C-Signal; die (*E*)-Konfiguration wird durch Olefinprotonenkopplungen von 15 Hz im ¹H-NMR-Spektrum belegt. Die S-ketovinylierten Isothioharnstoffe **10[h]a**, **10[k]a** sind sehr unbeständig und lagern bereits in Lösung bei Raumtemperatur in die N-ketovinylierten Thioharnstoffe **9[h]a**, **9[k]a** gleicher Ethenkonfiguration um, erheblich leichter als die entsprechenden (*Z*)-Isomeren **6[h]a**, **6[k]a**. Hierin kommt eine hohe Abhängigkeit der Umlagerungstendenz von den sterischen Verhältnissen zum Ausdruck; auch dieser Umstand spricht zugunsten eines Reaktionsweges via Zwischenstufe **H** (Schema 4). Es bleibt offen, inwieweit die im Syntheserohprodukt nachgewiesenen geringen Mengen (maximal 20%) an **9** nicht primär, sondern erst nachträglich durch $S \rightarrow N$ -Ketovinylwanderung entstanden sind.

Der Primärangriff am Schwefel bei den Anionen der trisubstituierten Thioharnstoffe **1** lässt sich mit Hilfe des Allpolarisierungsprinzips¹⁷ deuten, indem die Einführung eines zusätzlichen Donors in Form einer weiteren Aminofunktion den Polaritätsindex $P = I_N/I_S$ senkt, was eine Schwächung der Ladungskontrolle und mithin einen Angriff am Zentrum mit der kleineren Ladung (am Schwefel) zur Folge hat.

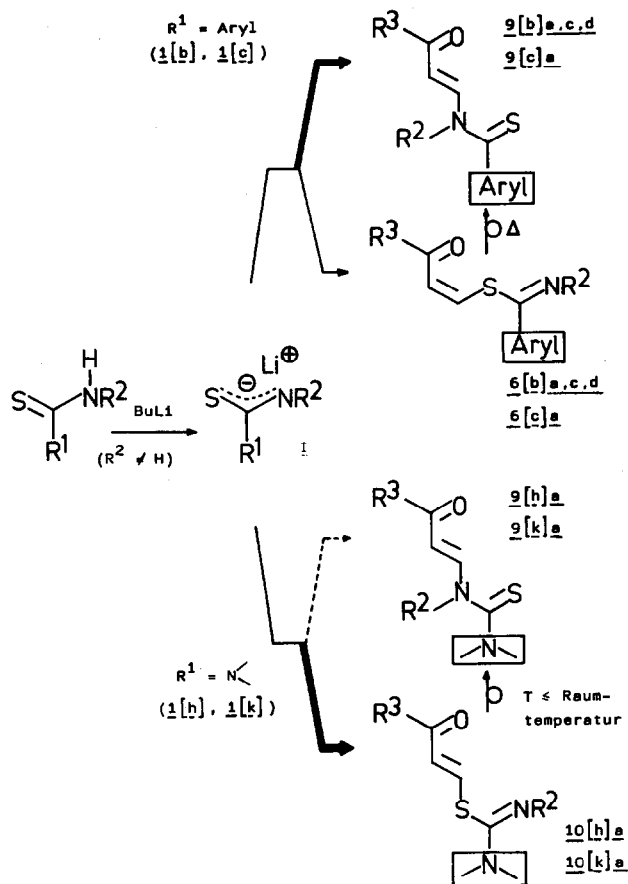
Wie β -Chlorvinylketone **2** reagiert auch Phenylethynylketon im neutralen oder sauren Medium mit Thiobenzanilid (**1[a]**) oder Morpholinthiocarbonyl (**1[k]**) vorwiegend zu den S-ketovinylierten Verbindungen **6[b]a** und **6[k]a**; z. B. wird mit **1[k]** nach 20 hr in 85 proz. Ausbeute ein Substanzgemisch erhalten, das laut ¹H-NMR-Spektrum aus 90% **6[k]a**, ca. 4% **9[k]a** und ca. 6% **10[k]a** besteht. Nach einem jüngsten Bericht¹⁸ wird bei der Umsetzung von 6-Mercapto-purin mit den β -Chlorvinylketonen **2a** und **2d** in wässrig-alkalischem Milieu gleichfalls S-Angriff beobachtet, wobei (*Z/E*)-Gemische im ungefähren 1:1-Verhältnis resultieren.

N,N-Dimethyl-N'-phenylharnstoff (Phenuron), das O-Analogon von **1[h]**, verhält sich gegenüber **2a** unter den

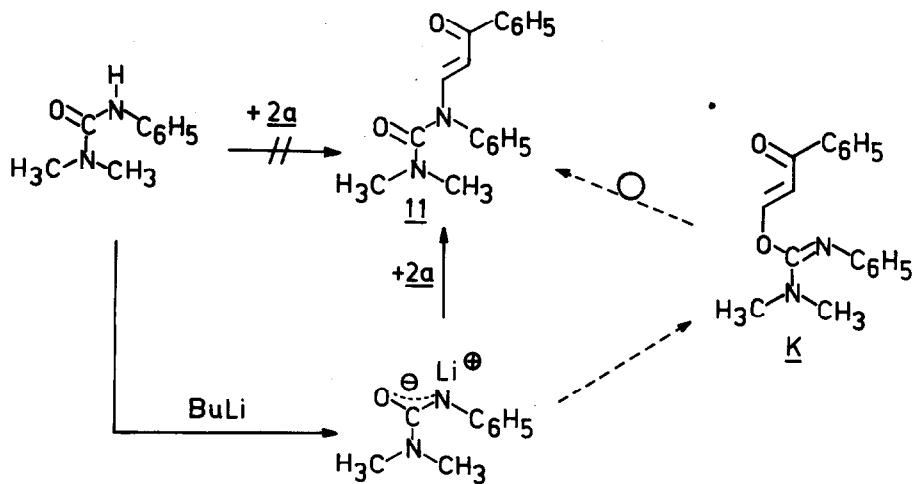


* Aus dem öligen S-ketovinylierten Rohprodukt durch Erhitzen in Toluol erhalten

Scheme 4.



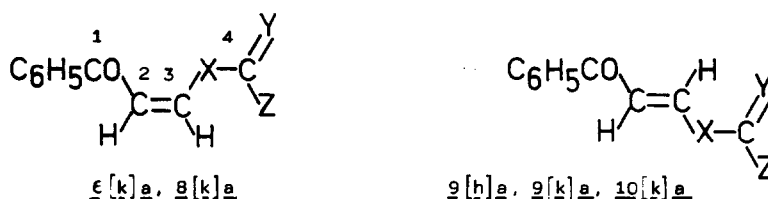
Scheme 5.



Scheme 6.

in der Thioamid-Reihe angewandten Bedingungen im neutralen und sauren Bereich praktisch inert, während sein Lithiumsalz glatt zum stabilen N-(2-Benzoylvinyl)-N',N'-dimethyl-N-phenyl-harnstoff (11) in der (E)-Form reagiert. Eine primäre O-Ketovinylierung mit anschließender O → N-Umlagerung kann hierbei jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Bei dem Vergleich der spektroskopischen Daten von S- und N-Ketovinylierungsprodukten ergeben sich einige interessante Befunde: So zeigen die (E)-N-Ketovinylierungsverbindungen 9 eine um 10–30 cm⁻¹ höhere Wellenzahl der IR-Carbonylbande als die (Z)-S-Ketovinylierungsverbindungen 6, im UV-Bereich ist die längstwellige Absorptionsbande der 9 um 7–35 nm bathochrom gegenüber

Tabelle 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ [ppm] ausgewählter S- und N-Ketovinylverbindungen (weitere Angaben in den Versuchsbeschreibungen)

Verbindung	X	Y	Z	c ¹	c ²	c ³	c ⁴
ϵ [k] \underline{a}	S	N-C ₆ H ₅	Morpholino	188,9	117,6	144,8	155,0
\underline{a} [k] \underline{a}	N-C ₆ H ₅	S	Morpholino	189,0	108,9	142,1	185,3
$\underline{9}$ [h] \underline{a}	N-C ₆ H ₅	S	N(CH ₃) ₂	190,0	103,7	147,0	186,7
$\underline{9}$ [k] \underline{a}	N-C ₆ H ₅	S	Morpholino	189,7	104,3	147,6	187,2
$\underline{10}$ [k] \underline{a}	S	N-C ₆ H ₅	Morpholino	186,8	123,3	142,9	148,9

jener der 6 verschoben (Konkurrenz der π -Acceptor-systeme von Ketovinyl- und Imidoyl-bzw. Thioacylgruppe um den π -Donor S bzw. NR, stärkere Beteiligung des π -Donors NR an der Thioamid- als an der Merocyanin-Mesomerie).

Wie schon aus den vorangehend gemachten Angaben ersichtlich und in Tabelle 2 zusammengestellt, erlauben die ^{13}C -NMR-Spektren eine eindeutige Unterscheidung zwischen S- und N-Ketovinylierungsprodukten (^{13}C -chemische Verschiebungen von Imino- und Thiocarbonyl-C-Atomen, vgl. auch obige Diskussion bei Verbindung 6[k]a). Eine Differenzierung zwischen den beiden Signalen bei tiefem Feld in Carbonyl- und Thiocarbonylresonanz gelang im Falle der N-ketovinylierten Verbindungen 9 durch diskrete Einstrahlung schwacher Leistung im Bereich aliphatischer bzw. aromatischer Protonen (anhand Beispiel 9[h]a). Die im unentkoppelten Spektrum infolge weitreichender ^{13}C - ^1H -Kopplungen erscheinenden unaufgelösten, verbreiterten Multipletts konnten so durch Aufhebung bestimmter Fernkopplungen wahlweise geschmälert und damit identifiziert werden. Für die Zuordnung der olefinischen C-Atome wurde die für Merocyaninsysteme bekannte Ladungsalternierung und deren Korrelation mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen¹⁹ herangezogen. Im Falle von 10[k]a ist sie zusätzlich durch selektive Entkopplung gesichert worden.

Als präparativ wichtigste Konsequenz sei abschliessend noch hervorgehoben, dass der hier explizite erwiesene Vorrang der S-Ketovinylierung im Primärschritt unter Bedingungen gilt, wie sie auch für unsere 1,3-Thiazinsynthesen bestehen, und dass dementsprechend (gemäss Schema 1) die Position der Heteroatome und die Substituentenanordnung im zu bildenden Ring durch die Ausgangsverbindungen eindeutig determiniert sind (vgl. dazu auch ^{1,2}).

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf dem Mikroheiztisch "Boetius M" bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Spektrenaufnahme dienten folgende Geräte: Zeiss-Spektrometer UR 20 bzw. Spektrometer-Typ "Specord" für IR-Spektren (im jeweils angege-

benen Medium), Beckman-DK-2A-Spektrophotometer für UV/VIS-Spektren (in Acetonitril), Spektrometer Varian-HA-100 für ^1H -NMR-Spektren (32° mit Hexamethyldisiloxan als Standard), FT-Spektrometer WP 200 der Fa. Bruker für ^{13}C -NMR-Spektren (chemische Verschiebungen bezüglich CDCl_3 vermessen und auf TMS umgerechnet [$\delta_{\text{TMS}} = \delta_{\text{CDCl}_3} + 77.0$ ppm]), Varian CH8- oder MAT-40-Spektrometer für Massenspektren.

In den nachfolgenden Angaben verstehen sich die IR-Absorption in cm^{-1} (in Klammer qualitative Intensitätskennzeichnung), die UV/VIS-Absorptionen λ_{max} in nm (in Klammer lg ϵ ; X kennzeichnet eine Schulter), die NMR-Signale in ppm der δ -Skala, die MS-Fragmente in m/e (in Klammer relat. Intensität).

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Thiocarbonamide bzw. Thioharnstoffe und β -Chlorvinylketone 2 wurden nach literaturbekanntesten Vorschriften hergestellt (für 2 vgl. ^{9,15,20}).

Thiocarbonimidsäure - S - (ketovinyl)ester - hydrochloride und S - (Ketovinyl)isothiuronium - chloride 3

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5 mmol des Thioamids oder Thioharnstoffs 1 werden in 10–20 ml abs. Aceton vorgelegt und unter Rühren und Kühlung mit kaltem Wasser innerhalb von 5 min tropfenweise mit 5 mmol β -Chlorvinylketon 2 in 5 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Man rührt dann 1–2 hr, wobei sich das Reaktionsprodukt fest abscheidet. Man saugt ab, wäscht mit Aceton und Ether nach und löst das Rohprodukt aus abs. Ethanol/abs. Ether um.

3[a]a: Hellgelbe Nadeln, Schmp. ab 100° (Zers.); Ausb. 90%. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ClNOS}$ (303.8) Ber. C, 63.25; H, 4.65; N, 4.61; Gef. C, 63.90; H, 4.80; N, 4.62%. IR (Nujol): 1650 (s), C=O. UV/VIS: 253 (4.13), 310 (3.78)X.

3[a]d: Hellgelbe Nadeln, Schmp. 123–125° (Zers.); Ausb. 85%. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ (348.8) Ber. C, 55.09; H, 3.76; N, 8.03; Gef. C, 55.95; H, 3.83; N, 8.07%. IR (KBr): 1625 (s), C=N; 1680 (s), C=O. UV/VIS: 267 (4.32), 310 (3.89)X.

3[g]b: Gelbliche Nadeln, Schmp. 139.5–140.5° (Zers.); Ausb. 82%. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{OS}$ (284.8) Ber. C, 54.82; H, 6.03; N, 9.84; Gef. C, 54.10; H, 6.21; N, 9.69%. IR (Nujol): 1660 (s), C=O; 3150 (w), 3250 (w), NH. UV/VIS: 291 (4.19).

3[j]d: Gelbe Nadeln, Schmp. 155.5–156° (Zers.) Ausb. 79%. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ (315.8) Ber. C, 45.64; H, 4.48; N, 13.31; Gef. C, 45.77; H, 4.60; N, 13.14%. IR (Nujol): 1670 (s), C=O. UV/VIS: 269 (4.15)X, 293 (4.24). ^1H -NMR (D_2O): 3.65 (s, NCH_3); 3.76 (s, NCH_3); 7.74 (d), 8.12 (d), olefin. H, J = 15 Hz; 8.24 (m), 8.44 (m), arom. H.

3[h]a: Farblose Nadeln, Schmp. 146°; Ausb. 86%. $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{OS}$ (346.9) Ber. C, 62.32; H, 5.53; N, 8.08; Gef. C,

63.06; H, 5.89; N, 8.13%. IR (Nujol): 1640 (m), C=O. UV/VIS: 266 (4.31)X, 295 (4.39).

3[f]b: Gelbliche Blättchen, Schmp. ab 137° (Zers.), S→N-Umlagerung; Ausb. 90%. C₁₆H₂₁ClN₂O₂S (340.9) Ber. C, 56.37; H, 6.22; N, 8.22; Gef. C, 56.65; H, 6.19; N, 8.22%. IR (KBr): 1645 (m), C=O; 2800 (s), sehr breit, N-H. UV/VIS: 299 (4.53). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.38 (s, CH₃); 3.28 (d, NCH₃); 3.88 (m), 4.10 (m), Morpholin CH₂; 7.54 (d), 7.74 (d), olefin. H; 7.36 (m); 7.86 (m), arom. H.

S - (Ketoviny)isothiouronium - perchlorate 4[g]b und 4[g]d

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5 mmol 3[g]b bzw. 3[g]d werden in der gerade erforderlichen Menge Wasser gelöst (10 bzw. 70 ml) und mit 2 g NaClO₄ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels unter Rühren tropfenweise versetzt. Das sich zunächst ölig abscheidende Produkt kristallisiert nach Anreiben. Es wird abgesaugt, mit Wasser und Aceton/Ether 1:5 gewaschen und *i. Vak.* über P₄O₁₀ getrocknet.

4[g]b: Farblose Mikrokristalle, Schmp. 151–151.5°; Ausb. 78%. C₁₃H₁₇ClN₂O₅S (348.8) Ber. C, 44.76; H, 4.91; N, 8.03; Gef. C, 44.78; H, 4.99; N, 7.97%. IR (KBr): 960 (m), C-H Deform. trans; 1115 (ss), O-Cl-O; 1675 (s), C=O; 1660 (s), C=N; 3200 (m), 3350 (m), N-H.

4[g]d: Gelbe Mikrokristalle, Schmp. 151–153°; Ausb. 100%. C₁₂H₁₄ClN₂O₇S (379.8) Ber. C, 37.95; H, 3.72; N, 11.07; Gef. C, 37.81; H, 3.69; N, 10.90%. IR (KBr): 950 (m), C-H Deform. trans, 1115 (s), breit, O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3215 (m), 3250 (w), 3295 (w), 3350 (m) breit, N-H assoz. und frei. ¹H-NMR (DMSO-d₆), extern. Standard: 3.54 (ps, N(CH₃)₂); 7.88 (d), 8.20 (d), olefin. H, J = 15 Hz; 8.36 (m), arom. H; 9.62 (s, NH₂).

Thiocarbonimidssäure - S - (ketoviny)ester - perchlorate und S - (Ketoviny)isothiouronium - perchlorate 5

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 10 mmol 2 in 10–15 ml abs. Eisessig fñgt man unter Kñhlen mit kaltem Wasser zu einer Mischung von 10 mmol 1 und 0.7 g (10 mmol) 70 proz. HClO₄ in der obigen Menge des gleichen Solvens und lässt 1–2 hr stehen. Dabei scheiden sich die festen Perchlorate ab. Ihre Fällung lässt sich durch Zugabe von etwas Ether vervollständigen. Nach Absaugen und Waschen mit Eisessig und Ether löst man die Rohprodukte bei Raumt. in der minimalen Menge Acetonitril, setzt 1 Tropfen HClO₄ zu und lässt nach Etherzugabe wieder auskristallisieren.

5[a]a: Gelbe Nadeln, Schmp. ab 130° (Zers.); Ausb. 78%. C₁₂H₁₄ClN₂O₅S (367.8) Ber. C, 52.25; H, 3.84; N, 3.81; Gef. C, 52.42; H, 3.39; N, 3.79%. IR (Nujol): 1650 (w), C=O; 3120 (w), N-H. UV/VIS: 259 (4.25).

5[a]k: Gelbe Nadeln, Schmp. 152–154° (Zers.), dabei Cyclisierung zu C; Ausb. 100%. C₁₈H₁₆ClN₂O₅S (393.9) Ber. C, 54.89; H, 4.09; N, 3.55; Gef. C, 55.53; H, 4.18; N, 3.36%. IR (Nujol): 1100 (s), O-Cl-O; 1665 (m), C=O; 3130 (m), 3280 (m), N-H. UV/VIS: 273 (4.29), 324 (4.30).

5[b]a: Hellgelbe Stäbchen, Schmp. 107–109° (Zers.); Ausb. 100%. C₂₂H₁₈ClN₂O₅S (443.9) Ber. C, 59.52; H, 3.86; N, 3.16; Gef. C, 59.58; H, 4.58; N, 2.82%. IR (KBr): 1105 (ss), O-Cl-O; 1595 (s), C=N; 1645 (s), C=O; 3000 (m), sehr breit, N-H. UV/VIS: 294 (4.08)X, 313 (4.11).

5[b]c: Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 104° (Zers.); Ausb. 100%. C₂₃H₂₀ClN₂O₅S (473.9) Ber. C, 58.29; H, 4.25; N, 2.96; Gef. C, 57.29; H, 4.66; N, 3.68%. (Zersetzlich, explodiert bei raschem Erhitzen). IR (KBr): 1600 (s); 1680 (m); 2950 (m), sehr breit, N-H. UV/VIS: 285 (4.10)X, 326 (4.36).

5[c]a: Hellgelbe Prismen, Schmp. 137° (Zers.); Ausb. 89%. C₁₇H₁₆ClN₂O₅S (381.9) Ber. C, 53.47; H, 4.22; N, 3.67; Cl, 9.29; Gef. C, 53.23; H, 4.34; N, 4.27; Cl, 8.66%. IR (KBr): 1635 (s), C=O; 3140 (m), 3255 (m), N-H. UV/VIS: 280 (4.32)X, 304 (4.41).

5[d]a: Blassgelbe Mikrokristalle, Schmp. 158–160° (Zers.); Ausb. 85%. C₁₁H₁₂ClN₂O₅S (305.8) Ber. C, 43.21; H, 3.95; N, 4.58; Gef. C, 43.22; H, 4.01; N, 4.20%. IR (Nujol): 1075 (s), O-Cl-O; 1625 (m), C=O; 3000 (m), 3080 (m), 3230 (m), N-H assoz. und frei. UV/VIS: 303 (4.38).

5[d]b: Blassgelbe Nadeln, Schmp. 151–153° (Zers.); Ausb. 50%. C₁₂H₁₄ClN₂O₅S (319.8) Ber. C, 45.07; H, 4.41; N, 4.38; Gef. C, 45.27; H, 4.57; N, 4.08%. IR (Nujol): 1085 (ss), O-Cl-O; 1635 (s), C=O; 3200 (w), N-H. UV/VIS: 308 (4.46).

5[d]k: Blassgelbe Prismen, Schmp. 148–150° (Zers.); Ausb. 63%. C₁₃H₁₄ClN₂O₅S (331.8) Ber. C, 47.06; H, 4.25; N, 4.22; Gef. C, 47.02; H, 4.25; N, 3.91%. IR (Nujol): 1085 (s), O-Cl-O; 1640 (m), C=O; 3090 (m)X, 3200 (m), N-H. UV/VIS: 308 (4.46).

5[e]a: Gelbe Stäbchen, Schmp. 167° (Zers.); Ausb. 37%. C₁₄H₁₈ClN₂O₅S (347.7) Ber. C, 48.36; H, 5.18; N, 4.02; Gef. C, 48.35; H, 5.20; N, 3.51%. IR (Nujol): 1090 (s), O-Cl-O.

5[f]a: Farblose Blättchen, Schmp. 154–156° (Zers.); Ausb. 89%. C₁₀H₁₁ClN₂O₅S (306.7) Ber. C, 39.17; H, 3.61; N, 9.14; Gef. C, 39.64; H, 3.07; N, 8.93%. IR (KBr): 1685 (s), C=O; 3200 (m), 3260 (m), 3360 (m), N-H assoz. und frei. UV/VIS (Ethanol): 240 (4.20), 328 (3.93). ¹H-NMR (Aceton-d₆): 7.49 (m), 7.91 (m), arom. H; 7.57 (d), 7.85 (d), J = 9.5 Hz, olefin. H; 8.79 (s), 8.91 (s), NH₂.

5[f]b: Farblose Nadeln, Schmp. bei 135° (Cyclisierung zu C; bei 228° Schmelzen unter Zers.); Ausb. 78%. C₁₁H₁₃ClN₂O₅S (320.8) Ber. C, 41.19; H, 4.08; N, 8.73; Gef. C, 41.22; H, 4.26; N, 8.66%. IR (Nujol): 1085 (s), O-Cl-O; 1680 (s), C=O; 3170 (m), 3265 (m), 3350 (m), N-H. UV/VIS: 303 (4.44).

5[f]c: Blassgelbe Stäbchen, Schmp. 160° (Zers.); Ausb. 75%. C₁₁H₁₃ClN₂O₆S (336.8) Ber. C, 39.24; H, 3.86; N, 8.32; Gef. C, 39.60; H, 3.97; N, 8.31%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1670 (m), C=O; 3170 (m), 3350 (m), 3400 (m), N-H. UV/VIS: 316 (4.46).

5[f]g: Farblose Nadeln, Schmp. 139–141° (Zers.); Ausb. 73%. C₂H₆ClN₂O₅S (244.7) Ber. C, 24.54; H, 3.70; N, 11.45; Gef. C, 25.00; H, 3.89; N, 11.65%. IR (Nujol): 1050 (s), O-Cl-O; 1665 (m), C=O; 3200 (w), 3390 (w), N-H. UV/VIS: 274 (4.22).

5[f]h: Farblose Nadeln, Schmp. 113–115° (Zers.); Ausb. 48%. C₇H₁₃ClN₂O₅S (272.7) Ber. C, 30.83; H, 4.80; N, 10.72; Gef. C, 30.78; H, 4.91; N, 10.74%. IR (Nujol): 1070 (s), O-Cl-O; 1665 (s), C=O; 3220 (m), 3370 (m), N-H. UV/VIS: 274 (4.16). ¹H-NMR (Aceton-d₆): 1.07 (d, 2CH₃); 2.80 (m, C-H); 6.90 (d), 7.54 (d), J = 9 Hz, olefin. H; 8.75 (s), 8.95 (s), breit N-H.

5[f]k: Blassgelbe Tafeln, Schmp. 193–195° (Zers.); Ausb. 91%. C₁₂H₁₃ClN₂O₅S (332.8) Ber. C, 43.31; H, 3.94; N, 8.42; Gef. C, 43.36; H, 4.00; N, 8.30%. IR (Nujol): 1100 (s), O-Cl-O; 1680 (s), C=O; 3170 (m), 3320 (m), 3390 (m), N-H. UV/VIS: 304 (4.28).

5[g]a: Blassgelbe Blättchen, Schmp. 129° (Zers.); Ausb. 81%. C₁₂H₁₃ClN₂O₅S (334.8) Ber. C, 43.09; H, 4.52; N, 8.37; Gef. C, 42.95; H, 4.53; N, 8.05%. IR (Nujol): 1075 (s), O-Cl-O; 1625 (s), C=O; 3120 (m), 3260 (m), N-H. UV/VIS: 298 (4.49).

5[g]b: Blassgelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 142° (Zers.), dabei Umwandlung in C; Ausb. 95%. C₁₃H₁₇ClN₂O₅S (348.8) Ber. C, 44.76; H, 4.91; N, 8.03; Gef. C, 45.00; H, 5.07; N, 7.89%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3230 (m), 3390 (m), N-H. UV/VIS: 303 (4.50).

5[g]c: Hellgelbe Kristalle, Schmp. 145° (Zers.), Cyclisierung zu C; Ausb. 65%. C₁₃H₁₇ClN₂O₆S (364.8) Ber. C, 42.81; H, 4.66; N, 7.68; Gef. C, 43.02; H, 4.77; N, 7.59%. IR (Nujol): 1115 (s), O-Cl-O, 1665 (s), C=O; 3220 (m), 3305 (m), 3350 (m), N-H. UV/VIS: 234 (4.03)X, 317 (4.47).

5[g]d: Gelbe Blättchen, Schmp. 150° (Cyclisierung zu C); Ausb. 92%. C₁₂H₁₄ClN₂O₇S (379.8) Ber. C, 37.95; H, 3.72; N, 11.07; Gef. C, 38.01; H, 3.76; N, 11.03%. IR (KBr): 1120 (ss), O-Cl-O; 1655 (s), C=N; 1675 (s), C=O; 3225 (m), 3265 (w), 3300 (w), 3355 (m), 3385 (m), N-H. ¹H-NMR (DMSO-d₆), extern. Standard: 3.45 (s, NCH₃); 3.60 (s, NCH₃); 7.90 (d), 8.10 (d), J = 9.5 Hz, olefin. H; 8.50 (m), arom. H; 9.63 (s), NH₂.

5[g]e: Farblose Blättchen, Schmp. 175° (Zers.), Cyclisierung zu C; Ausb. 100%. C₁₂H₁₄Cl₂N₂O₅S (369.2) Ber. C, 39.03; H, 3.82; N, 7.59; Gef. C, 38.97; H, 3.87; N, 7.44%. IR (Nujol): 1125 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3230 (s), 3350 (s), N-H. UV/VIS: 304 (4.56).

5[g]f: Farblose Nadeln, Schmp. 175–177° (Cyclisierung zu C); Ausb. 81%. C₁₂H₁₄BrClN₂O₅S (413.7) Ber. C, 34.84; H, 3.41; N, 6.77; Gef. C, 34.94; H, 3.43; N, 6.56%. IR (Nujol): 1120 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3230 (m), 3350 (m), N-H. UV/VIS: 305 (4.50).

5[g]i: Gelbgrüne, derbe Kristalle; Schmp. 125–127° (Zers.); Ausb. 76%. C₁₀H₁₀ClN₂O₅S (314.8) Ber. C, 38.15; H, 6.08; N, 8.89; Gef. C, 38.46; H, 6.38; N, 8.74%. IR (Nujol): 1080 (s), O-Cl-O; 1660 (s), C=O; 3200 (m), 3380 (m), N-H. UV/VIS: 277.5 (4.28).

5[g]j: Blassgelbe Blättchen, Schmp. 183–185° (Zers.); Ausb. 95%. C₁₃H₁₃ClN₂O₅S (346.80) Ber. C, 42.02; H, 4.36; N, 8.08;

Gef. C, 45.24; H, 4.55; N, 8.08%. IR (Nujol): 1105 (s), O-Cl-O; 1705 (s), C=O; 3215 (m); 3340 (m), N-H. UV/VIS: 301 (4.45).

5[glk]: Farblose Prismen, Schmp. 181° (Cyclisierung zu C); Ausb. 100%. $C_{14}H_{17}ClN_2O_6S$ (360.8). Ber. C, 46.62; H, 4.75; N, 7.76; Gef. C, 46.89; H, 4.92; N, 7.66%. IR (Nujol): 1085 (s); O-Cl-O; 1655 (s), C=O; 3220 (s), 3345 (m), N-H. UV/VIS: 305 (4.30).

5[gl]: Farblose Prismen, Schmp. 224–226° (Zers.); Ausb. 92%. $C_{14}H_{23}ClN_2O_6S$ (336.9). Ber. C, 45.83; H, 6.32; N, 7.63; Gef. C, 45.95; H, 6.40; N, 7.64%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1715 (m), C=O; 3195 (m), 3335 (m), N-H. UV/VIS: 277 (4.27).

5[glm]: Blassgelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 116–118° (Cyclisierung zu C); Ausb. 32%. $C_{10}H_{17}ClN_2O_6S$ (312.8). Ber. C, 38.40; H, 5.47; N, 8.95; Gef. C, 38.04; H, 5.58; N, 9.00%. IR (Nujol): 1070 (s), O-Cl-O; 1680 (s), C=O; 3100 (m), 3290 (m), sehr breit, N-H. UV/VIS: 283 (3.80).

5[lja]: Blassgelbe Prismen, Schmp.: bei 145° werden die Kristalle undurchsichtig, dabei tritt Cyclisierung zu C ein; bei 245° erfolgt Schmelzen unter Zersetzung; Ausb. 100%. $C_{14}H_{17}ClN_2O_6S$ (376.8). Ber. C, 44.62; H, 4.55; N, 7.43; Gef. C, 44.55; H, 4.71; N, 7.54%. IR (Nujol): 1105 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3175 (m), 3335 (m), N-H. UV/VIS: 300 (4.44).

5[ljb]: Blassgelbe Mikrokristalle, Schmp. 140° (Zers.); Ausb. 82%. $C_{15}H_{19}ClN_2O_6S$ (390.9). Ber. C, 46.09; H, 4.90; N, 7.09; Gef. C, 46.15; H, 5.11; N, 6.93%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1675 (s), C=O; 3130 (w), 3310 (w) N-H. UV/VIS: 304 (4.48).

5[ljc]: Feine gelbe Kristalle, Schmp. 154° (Zers.), Cyclisierung zu C; Ausb. 47%. $C_{15}H_{19}ClN_2O_7S$ (406.7). Ber. C, 44.29; H, 4.67; N, 6.88; Gef. C, 43.70; H, 4.66; N, 6.58%. IR (Nujol): 1120 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3190 (m), 3350 (m), N-H. UV/VIS: 227 (4.10), 317 (4.50).

5[lje]: Hellgelbe Prismen, Schmp. ab 84° Trübung (Cyclisierung zu C), bei 268° Schmelzen unter Zers.; Ausb. 93%. $C_{14}H_{16}Cl_2N_2O_6S$ (411.3). Ber. C, 40.88; H, 3.92; N, 6.81; Gef. C, 40.85; H, 3.92; N, 6.80%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1675 (m), C=O; 3130 (m), 3335 (m), N-H. UV/VIS: 305 (4.58).

5[ljf]: Hellgelbe, kleine Prismen, Schmp. 166–167° (Cyclisierung zu C); Ausb. 77%. $C_{14}H_{16}BrClN_2O_6S$ (455.7). Ber. C, 36.89; H, 3.54; N, 6.15; Gef. C, 37.29; H, 3.74; N, 6.46%. IR (Nujol): 1105 (s), O-Cl-O; 1670 (s), C=O; 3120 (m), 3330 (m), N-H. UV/VIS: 306 (4.47).

5[ljg]: Farblose Quader, Schmp. 173–175° (Zers.); Ausb. 82%. $C_9H_{15}ClN_2O_6S$ (314.7). Ber. C, 34.34; H, 4.80; N, 8.90; Gef. C, 34.55; H, 5.05; N, 8.96%. IR (Nujol): 1100 (s), O-Cl-O; 1680 (s), C=O; 3185 (m), 3355 (m), sehr breit, N-H. UV/VIS: 277 (4.26).

5[ljj]: Farblose Nadeln, Schmp. 200–201° (Zers.); Ausb. 100%. $C_{11}H_{17}ClN_2O_6S$ (388.8). Ber. C, 46.38; H, 4.63; N, 7.20; Gef. C, 46.39; H, 4.57; N, 7.18%. IR (Nujol): 1120 (s), O-Cl-O; 1665 (s), 1685 (s), C=O; 3155 (m), 3330 (m), N-H. UV/VIS: 295 (4.49).

5[ljk]: Blassgelbe, derbe Prismen, Schmp. 172° (Cyclisierung zu C); Ausb. 100%. $C_{16}H_{19}ClN_2O_6S$ (402.9). Ber. C, 47.70; H, 4.75; N, 6.95; Gef. C, 47.73; H, 4.89; N, 6.72%. IR (Nujol): 1105 (s), O-Cl-O; 1655 (s), C=O; 3210 (m), 3330 (m), N-H. UV/VIS: 296 (4.29).

5[ljl]: Farblose, Prismen, Schmp. 240–242° (Zers.); Ausb. 59%. $C_{16}H_{25}ClN_2O_6S$ (408.9). Ber. C, 47.00; H, 6.16; N, 6.85; Gef. C, 47.34; H, 6.18; N, 6.88%. IR (Nujol): 1115 (s), O-Cl-O; 1710 (s), C=O; 3165 (m), 3330 (m), N-H. UV/VIS: 228 (4.09)X, 276 (4.34).

5[ljm]: Farblose Nadeln, Schmp. 122–124° (Zers.); Ausb. 45%. $C_{17}H_{19}ClN_2O_6S$ (354.8). Ber. C, 40.62; H, 5.39; N, 7.89; Gef. C, 40.42; H, 5.50; N, 7.61%. IR (Nujol): 1110 (s), O-Cl-O; 1660 (s), C=O; 3195 (m), 3260 (m), 3340 (m), N-H. UV/VIS: 284 (3.91).

5[lka]: Hellgelbe Nadeln, Schmp. 160° (Zers.); Ausb. 100%. $C_{20}H_{21}ClN_2O_6S$ (442.9). Ber. C, 53.03; H, 4.67; N, 6.19; Gef. C, 53.04; H, 4.75; N, 6.09%. IR (KBr): 1100 (ss), O-Cl-O; 1650 (s), C=O; 3260 (m), N-H. UV/VIS: 262 (4.11), 302 (4.28).

5[lkb]: Farblose Prismen, Schmp. 171–173° (Zers.); Ausb. 100%. $C_{21}H_{23}ClN_2O_6S$ (466.9). Ber. C, 54.02; H, 4.96; N, 6.00; Gef. C, 54.46; H, 5.11; N, 5.67%. IR (KBr): 1105 (s), O-Cl-O; 1640 (m), C=O; 3240 (w), breit, N-H. UV/VIS: 227 (4.18)X, 305 (4.55).

5[lkc]: Beige Prismen, Schmp. 175° (Zers.); Ausb. 95%. $C_{21}H_{23}ClN_2O_7S$ (482.9). Ber. C, 52.23; H, 4.80; N, 5.80; Gef. C, 52.54; H, 4.85; N, 5.95%. IR (KBr): 1090 (ss), O-Cl-O; 1615 (s), C=O; 3300 (m), N-H. UV/VIS: 232.5 (4.14), 316 (4.49).

5[lld]: Farblose Prismen, Schmp. 196–198° (Zers.); Ausb. 94%. $C_{16}H_{21}ClN_2O_6S$ (404.9). Ber. C, 47.46; H, 5.23; N, 6.92; Gef. C, 48.01; H, 5.39; N, 7.04%. IR (KBr): 1090 (s), O-Cl-O; 1630 (s), C=N; 1640 (s), C=O; 3335 (m), N-H. UV/VIS: 226 (4.14), 300 (4.50). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆), extern. Standard: 2.62 (s, CH₃), 3.38 (s, NCH₃), 4.00 (ps, Morpholin CH₂), 7.58 (m), 8.18 (m), arom. H; 7.78 (d), 7.94 (d), J = 9.5 Hz, olefin. H; 9.94 (s, N-H).

S-Ketovinyl-thioimidsäureester und -isothioharnstoffe 6

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.5 mmol des entsprechenden N-monosubstituierten S-Ketovinyl-thioimidsäureesters bzw. N,N,N'-trisubstituierten S-Ketovinyl-isothioioniumsalzes 3–5 werden in 25 ml trockenem Aceton mit 2 g wasserfreiem K₂CO₃ bis zur vollständigen Lösung maschinell geschüttelt (10–60 min). Nach Abfiltrieren der anorganischen Salze wird das Filtrat ohne Erwärmen *i. Vak.* eingeeengt, der Rückstand in wenig CHCl₃ gelöst und zur Entfernung geringer Mengen KClO₄ nochmals filtriert. Im Falle der Thioimidsäureester **6[b], [c]** (R¹ = Aryl) wird nach Entfernen des CHCl₃ der feste Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Bei den Isothioharnstoffen **6[h]–[l]** [R¹ = N(Alkyl)] gibt man zur Chloroformlösung n-Hexan, reibt bis zur beginnenden Kristallisation an und lässt im Kühlschrank einige Stunden bis zu deren Vollendung stehen.

6[ba]: Gelbe Prismen, Schmp. 144–145°; Ausb. 93%. $C_{27}H_{19}NOS$ (343.5). Ber. C, 76.93; H, 4.99; N, 4.08; Gef. C, 76.43; H, 4.79; N, 3.93%. IR (KBr): 1635 (s), C=O. UV/VIS: 252 (4.21), 317 (4.34). MS (5 eV, 80°): 343 (7%), M⁺; 264 (10%), [M-C₆H₅]⁺; 238 (76%), [M-C₆H₅CO]⁺; 222 (35%), [C₆H₅COCHCNC₆H₅]⁺; 213 (68%), [C₆H₅CSNHC₆H₅]⁺; 180 (100%), [C₆H₅CNC₆H₅]⁺; 163 (37%), [C₆H₅COCHCHS]⁺; 121 (75%), [C₆H₅CS]⁺; 105 (72%), [C₆H₅CO]⁺; 91 (39%), [C₆H₅N]⁺.

6[bc]: Gelbe, glänzende Blättchen, Schmp. 133–134°; Ausb. 82%. $C_{23}H_{18}NO_2S$ (373.5). Ber. C, 73.97; H, 5.13; N, 3.75; Gef. C, 75.03; H, 5.38; N, 3.61%. IR (KBr): 1625 (s), C=O. UV/VIS: 325 (4.53). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.77 (s, OCH₃); 6.84 (d), olefin. H; 7.10 (m), 7.88 (m), olefin. und arom. H. MS (5 eV, 85°): kein M⁺; 238 (62%), [M-CH₂OC₆H₄CO]⁺; 213 (69%), [C₆H₅CSNHC₆H₅]⁺; 184 (100%), [C₆H₅CNC₆H₅]⁺; 135 (71%), [CH₂OC₆H₄CO]⁺; 121 (44%), [C₆H₅CS]⁺; 103 (51%), [C₆H₅CN]⁺; 91 (42%), [C₆H₅N]⁺.

6[ca]: Blassgelbe Nadeln, Schmp. 108–109.5°; Ausb. 77%. $C_{17}H_{15}NOS$ (281.4). Ber. C, 72.57; H, 5.37; N, 4.98; S, 11.40; Gef. C, 72.40; H, 5.37; N, 4.45; S, 12.47%. IR (KBr): 1645 (s), C=O. UV/VIS: 254 (4.08), 330 (4.32).

6[ha]: Gelbe Würfel, Schmp. 87.5–88°; Ausb. 84%. $C_{18}H_{18}N_2OS$ (310.4). Ber. C, 69.64; H, 5.84; N, 9.02; S, 10.33; Gef. C, 70.10; H, 6.01; N, 8.93; S, 10.07%. IR (KBr): 1645 (s), C=O. UV/VIS: 252 (4.18), 315 (4.26). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.05 (s, 2 NCH₃); 6.86 (d), =CH-CO, 7.31 (d), =CH-S, J = 9.5 Hz; 7.06 (m), 7.76 (m), arom. H.

6[hj]: Ockergelbe Blättchen, Schmp. 141–142°; Ausb. 70%. $C_{19}H_{20}N_2O_2S$ (340.5). Ber. C, 67.03; H, 5.92; N, 8.23; Gef. C, 67.36; H, 6.02; N, 8.07%. IR (KBr): 1630 (m), C=O. UV/VIS: 230 (4.29), 320 (4.53). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.06 (s, 2NCH₃); 3.73 (s, OCH₃); 6.79 (m), =CH-CO und arom. H; 7.10 (m), 7.75 (m), arom. H; 7.22 (d), J = 9 Hz, =CH-S.

6[ka]: Blassgelbe Nadeln, Schmp. 125–126° (unter S → N-Umlagerung); Ausb. 74%. $C_{20}H_{20}N_2O_2S$ (352.5). Ber. C, 68.15; H, 5.72; N, 7.95; Gef. C, 68.73; H, 5.85; N, 7.86%. IR (KBr): 1647 (s), C=O. UV/VIS: 234 (4.27), 255 (4.25)X, 313 (4.34). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.58 (m, Morpholin CH₂), 6.92 (d), =CH-CO, 7.37 (d), =CH-S, J = 9.5 Hz; 7.09 (m), 7.79 (m), arom. H. MS (68.2 eV, 75°): 352 (0.7%), M⁺; 247 (100%), [M-C₆H₅CO]⁺; 189 (22%), [C₆H₅NCN(CH₂)₄O]⁺; 86 (20%), [N(CH₂)₄O]⁺; 77 (30%), [C₆H₅]⁺.

6[kb]: Fast farblose Nadeln, Schmp. 126–127° (unter S → N-Umlagerung); Ausb. 85%. $C_{21}H_{22}N_2O_2S$ (366.5). Ber. C, 68.82; H, 6.05; N, 7.64; Gef. C, 68.92; H, 6.02; N, 7.59%. IR (KBr): 1610 (s), C=N; 1635 (m), C=O. UV/VIS: 227 (4.34)X, 266.5 (4.27), 315 (4.48).

6[kc]: Ockergelbe Stäbchen, Schmp. 132.5–134°; Ausb. 86%. $C_{21}H_{22}N_2O_3S$ (382.5). Ber. C, 65.94; H, 5.80; N, 7.32; Gef. C, 65.76; H, 5.80; N, 7.15%. IR (KBr): 1635 (m), C=O. UV/VIS: 230 (4.15), 319 (4.36). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.60 (m, Morpholin CH₂); 3.75 (s, OCH₃); 6.84 (m), =CH-CO und arom. H; 7.20 (m), =CH-S, (J = 9.5 Hz) und arom. H; 7.84 (m) arom. H.

6[l]b: Blassgelbe Nadeln, Schmp. 96–98°; Ausb. 79%, $C_{16}H_{20}N_2O_2S$ (304.4). Ber. C, 63.13; H, 6.62; N, 9.20; Gef. C, 63.45; H, 6.75; N, 9.25%. IR (KBr): 1615 (s), C=N; 1640 (s), C=O. UV/VIS: 270 (3.87), 312 (4.27). 1H -NMR ($CDCl_3$): 2.37 (s, CH_3); 3.24 (s, NCH_3); 3.28 (m), 3.66 (m), Morpholin CH_2 ; 7.14 (d), =CH–CO; 7.42 (d), J = 9.5 Hz, =CH–S; 7.18 (m), 7.82 (m), arom. H.

Bis(2-benzoyl-vinyl)sulfide (7a/1) und (7a/2)

3.3 mmol **3[a]a**, **5[a]a**, **5[g]a** oder **5[j]a** werden in 15 ml abs. Aceton suspendiert, mit 0.33 g (3.3 mmol) Triethylamin oder 2 g (Überschuss) wasserfreiem K_2CO_3 versetzt und kräftig geschüttelt (bei TEA sind 10 min, bei K_2CO_3 sind 1–2 hr maschinelles Schütteln erforderlich). Es wird filtriert (im Filtrat kann die entsprechende Thioamidkomponente dünnstichtchromatographisch nachgewiesen werden), das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt und der erhaltene Feststoff mit heissem Wasser gewaschen [aus der wässr. Phase lässt sich das Benzimidazol bzw. substituierte Cyanamid durch Rückextraktion mit $CHCl_3$ gewinnen und IR-spektroskopisch nachweisen (Bande bei 2200 cm^{-1})]. Durch Umkristallisation des Feststoffes aus Toluol werden 0.13 g (27%) **7a/2** erhalten. Aus der Toluolmutterlauge erhält man nach Einengen und Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol 0.33 g (68%) **7a/1**. Dieses enthält jedoch noch geringe Mengen **7a/2** und wird erst nach präparativer Trennung von 0.1 g des Gemisches an einer 2 mm Kieselschicht mit Benzen als Laufmittel, Extraktion der schneller wandernden Fraktion mit $CHCl_3$ und Abdampfen des Solvens in reiner Form gewonnen.

7a/1: Gelbe Nadeln, Schmp. 152–154°. $C_{18}H_{14}O_2S$ (294.4). Ber. C, 73.44; H, 4.79; S, 10.89; Gef. C, 74.02; H, 4.97; S, 11.64%. IR (KBr): 960 (m), =C–H Deform. trans; 1645 (s), C=O. UV/VIS: 258 (4.05), 350 (4.73). MS (70 eV, 80°): 294 (2.5%), M^+ ; 189 (28%), $[M-C_6H_5CO]^+$; 172 (25%); 163 (38%), $[M-C_6H_5COCH]^+$; 105 (100%), $[C_6H_5CO]^+$; 77 (82%), $[C_6H_5]^+$.

7a/2: Gelbe, flache Stäbchen, Schmp. 193–194° (im geschlossenen Röhrchen). $C_{18}H_{14}O_2S$ (294.4). Ber. C, 73.44; H, 4.79; S, 10.89; Gef. C, 73.22; H, 4.99; S, 11.47%. IR (KBr): 1645 (s), C=O. UV/VIS: 257.5 (3.94), 351 (4.33). MS (70 eV, 105°): 294 (2.2%), M^+ ; 189 (23%), $[M-C_6H_5CO]^+$; 172 (15%); 163 (25%), $[M-C_6H_5COCH]^+$; 105 (100%), $[C_6H_5CO]^+$; 77 (63%), $[C_6H_5]^+$.

Bis(2-p-toluoyl-vinyl)sulfid (7b). 0.30 g (1 mmol) **6[l]b** werden in 10 ml Methanol gelöst. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein blassgelber Feststoff aus. Er wird aus Dioxan/Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.16 g (100%); Schmp. 168–170°, Schmp.-Lit. 169–170°. ^{13}C Dünnschichtchromatographie (SiO_2 -Gel, Benzen/Aceton 10:1) zeigt das Vorliegen eines (*Z/E*)-Isomeren-gemisches.

Morpholinthiocarbonsäure-N-[(Z)-2-benzoyl-vinyl]-N-phenylamid (8[k]a)

Methode A. 0.17 g (0.5 mmol) **6[k]a** werden aufgeschmolzen, sofort abgekühlt und die glasige Masse durch Anreiben mit Ethanol zur Kristallisation gebracht. Ausb. quantitativ. Gehalt an **8[k]a**: ~80% (NMR-spektroskopisch).

Methode B. Eine Lösung von 0.1 g **9[k]a** in 2 ml Aceton- d_6 wird in einem 5 mm-NMR-Röhrchen 5 hr lang mit einer Solimed-UV-Lampe bestrahlt. Die folgende NMR-Untersuchung zeigte ein (*Z/E*)-Verhältnis von 2:3. IR (KBr): 1655 (s), CO. UV/VIS: 255 (4.24), 277 (4.20), 340 (4.08)X. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.66 (m, Morpholin CH_2); 6.26 (d, =CH–CO), 6.58 (d, =CH–N), J = 9.5 Hz; 7.19 (m), 7.81 (m), arom. H.

Thermische Umlagerung der S-ketovinylierten Verbindungen 6 zu den N-ketovinylierten Produkten 9

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die entsprechenden S-ketovinylierten **6** (1 mmol) werden die angegebene Zeitdauer in abs. Toluol unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Toluols *i. Vak.* wird aus dem jeweiligen Lösungsmittel umkristallisiert.

9[b]c: Orangerote Rhomboeder, Schmp. 217.5–219.5° (Toluol); 18.5 hr, Ausb. 59%. $C_{23}H_{19}NO_2S$ (373.5). Ber. C, 73.97; H, 5.13; N, 3.75; Gef. C, 75.03; H, 5.38; N, 3.61%. IR (KBr): 970 (s), =C–H Deform. trans; 1655 (s), C=O. UV/VIS: 285 (4.15), 352 (4.50). MS (5 eV, 75°): kein M^+ ; 341 (28%), $[M-S]^+$; 252 (53%), $[M-C_6H_5CS]^+$; 238 (100%), $[M-CH_3OC_6H_4CO]^+$; 213 (58%), $[C_6H_5NHCS_2C_6H_5]^+$; 180 (90%), $[C_6H_5CNC_6H_5]^+$; 135 (86%),

$[CH_3OC_6H_4CO]^+$; 121 (94%), $[C_6H_5CS]^+$; 103 (58%), $[C_6H_5CN]^+$; 91 (99%), $[C_6H_5N]^+$.

9[b]d: Orangerote Nadeln, Schmp. 171.5–172.5° (Ethanol: Benzen 2:1); 10 hr, Ausb. 36%. $C_{22}H_{16}N_2O_2S$ (388.5). Ber. C, 68.02; H, 4.15; N, 7.21; Gef. C, 68.46; H, 4.16; N, 7.12%. IR (KBr): 965 (m), =C–H Deform. trans; 1660 (s), C=O. UV/VIS: 266 (4.39), 363 (4.39). MS (5 eV, 70°): kein M^+ ; 268 (37%), $[M-C_6H_5CS]^+$; 238 (99%), $[M-NO_2C_6H_4CO]^+$; 212 (93%), $[C_6H_5CSNC_6H_5]^+$; 121 (100%), $[C_6H_5CS]^+$; 103 (59%), $[C_6H_5CN]^+$; 91 (24%), $[C_6H_5N]^+$.

9[c]a: Orangerote Tafeln, Schmp. 129–131° (Ethanol); 14 hr, Ausb. 53%. $C_{17}H_{13}NOS$ (281.4). Ber. C, 72.57; H, 5.37; N, 4.98; S, 11.40; Gef. C, 72.24; H, 5.87; N, 5.76; S, 12.47%. IR (KBr): 1675 (s), C=O. UV/VIS: 263 (4.33), 347 (4.69).

9[h]a: Gelbe Nadeln, Schmp. 112.5–114° (Methanol/Wasser 3:2), 2 hr, Ausb. 91%. $C_{18}H_{16}N_2OS$ (310.4). Ber. C, 69.64; H, 5.84; N, 9.02; S, 10.33; Gef. C, 69.69; H, 5.93; N, 8.93; S, 10.45%. IR (KBr): 970 (m), =C–H Deform. trans; 1660 (s), C=O. UV/VIS: 253.5 (4.14), 271 (4.08)X, 329 (4.08). 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.16 (s, 2 NCH_3); 6.14 (d, =CH–CO), 8.18 (d, =CH–N), J = 13.5 Hz; 7.26 (m), 7.72 (m) arom. H.

9[h]c: Grünlichgelbe Rhomboeder, Schmp. 129–130° (Isopropanol); 2 hr, Ausb. 60%. $C_{19}H_{20}N_2O_2S$ (340.5), (*Z/E*)-Gemisch 1:3. Ber. C, 67.03; H, 5.92; N, 8.23; Gef. C, 67.45; H, 6.09; N, 8.12%. IR (KBr): 965 (m), =C–H Deform. trans; 1650 (s), C=O. UV/VIS: 281.5 (4.30), 329.5 (4.26). 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.16 (s, 2 NCH_3); 3.76 (s, OCH_3); 6.14 (d, =CH–CO), 8.15 (d, =CH–N), J = 14 Hz; 6.19 (d, =CH–CO), 6.52 (d, =CH–N), J = 9 Hz; 6.80 (m), 7.20 (m), 7.74 (m), arom. H.

9[i]a: Beige Prismen, Schmp. 60.5–62.5° (Methanol/Wasser 1:1); 2.5 hr, Ausb. 47%. $C_{13}H_{16}N_2OS$ (248.4). Ber. C, 62.87; H, 6.49; N, 11.28; Gef. C, 63.28; H, 6.58; N, 11.02%. IR (KBr): 970 (m), =C–H Deform. trans; 1665 (s), C=O. 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.23 (s, 2 NCH_3); 3.33 (s, NCH_3); 5.13 (d, =CH–CO), 7.86 (d, =CH–N), J = 13.5 Hz; 7.38 (m), 7.85 (m), arom. H.

9[k]a: Gelbe Prismen, Schmp. 148–150° (Ethanol); 1.5 hr, Ausb. 100%. $C_{20}H_{20}N_2O_2S$ (352.5). Ber. C, 68.15; H, 5.72; N, 7.95; Gef. C, 68.62; H, 5.74; N, 7.83%. IR (KBr): 960 (m), =C–H Deform. trans; 1655 (s), C=O. UV/VIS: 256 (4.40), 285 (4.42), 326 (4.45). 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.47 (m), 3.70 (m), Morpholin CH_2 ; 6.13 (d), =CH–CO, 8.21 (d), =CH–N, J = 14 Hz; 7.27 (m), 7.69 (m), arom. H. MS (70 eV, 100°): 352 (0.4%), M^+ ; 247 (100%), $[M-C_6H_5CO]^+$; 105 (100%), $[C_6H_5CO]^+$; 86 (37%), $[N(CH_2)_4O]^+$; 77 (38%), $[C_6H_5]^+$.

9[k]c: Ockergelbe, flache Rhomboeder, Schmp. 139.5–140.5° (Isopropanol); 5 hr, Ausb. 83%. $C_{21}H_{22}N_2O_2S$ (382.5). Ber. C, 65.94; H, 5.80; N, 7.32; Gef. C, 66.83; H, 5.87; N, 7.23%. IR (KBr): 965 (m), =C–H Deform. trans; 1665 (s), C=O. UV/VIS: 286 (4.26), 326 (4.21). 1H -NMR ($CDCl_3$): 3.53 (m), 3.75 (m), Morpholin CH_2 ; 3.78 (s, OCH_3); 6.14 (d, =CH–CO), 8.18 (d, =CH–N), J = 13.5 Hz; 6.80 (m), 7.32 (m), 7.73 (m), arom. H.

9[l]b: Gelbe Blättchen, Schmp. 113–115° (Isopropanol/Petrolether); 5 hr, Ausb. 100%. $C_{16}H_{20}N_2O_2S$ (304.4). Ber. C, 63.13; H, 6.62; N, 9.20; Gef. C, 63.23; H, 6.65; N, 9.06%. IR (KBr): 680 (w), =C–H Deform. trans; 1650 (s), C=O. UV/VIS: 264 (4.15)X, 287 (4.18)X, 322 (4.43). 1H -NMR ($CDCl_3$): 2.37 (s, CH_3); 3.40 (s, NCH_3); 3.75 (ps, Morpholin CH_2); 6.22 (d, =CH–CO), 7.87 (d, =CH–N), J = 13.5 Hz; 7.18 (m), 7.77 (m), arom. H.

Reaktion lithierter Thioamide 1 mit β -Chlorvinylketonen 2; Direktarstellung von N-Ketovinylothioamiden 9

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 5 mmol des N-monosubstituierten Thioamids **1** werden in 30 ml abs. Ether mit 3.6 ml (5 proz. Überschuss) einer 1.46 molaren Lösung von BuLi in n-Hexan tropfenweise bei –40 bis –50° unter Rühren versetzt. Nach 1 hr Nachrühren gibt man bei gleicher Temp. 5 mmol des entsprechenden **2** in 10 ml Ether langsam zu, rührt noch 2 hr bei –10°, 4 hr bei Raumtemp. und arbeitet wie beschrieben auf.

9[b]a: Nach Abfiltrieren des LiCl wird die rote Lösung *i. Vak.* vom Solvens befreit, mit etwas Ethanol versetzt und stehen gelassen. Der nach mehreren Tagen ausgefallene Feststoff wird aus Ethanol umkristallisiert. Orangerote Nadeln, Schmp. 122–125.5°; Ausb. 59%. $C_{22}H_{17}NOS$ (343.5). Ber. C, 76.94; H, 4.98; N, 4.08; Gef. C, 77.53; H, 5.01; N, 3.74%. IR (KBr): 965 (m), =C–H

Deform. trans; 1650 (s), C=O. UV/VIS: 264 (4.16), 352 (4.36). ¹H-NMR (CDCl₃): 6.01 (d, =CH-CO), 8.77 (d, =CH-N), J = 14 Hz; 7.24 (m), 7.63 (m), arom. H. ¹³C-NMR (CDCl₃): 206.3 (C=S); 190.08 (C=O); 146.7 (d, =CH-N), 110.9 (d, =CH-CO). MS (5 eV, 70°): kein M⁺; 311 (42%), [M-S]⁺; 238 (100%), [M-C₆H₅CO]⁺; 222 (92%), [M-C₆H₅CS]⁺; 212 (94%), [C₆H₅NCSC₆H₅]⁺; 131 (54%), [C₆H₅COCHCH]⁺; 121 (95%), [C₆H₅CS]⁺; 105 (95%), [C₆H₅CO]⁺; 103 (88%), [C₆H₅CN]⁺; 91 (87%), [C₆H₅N]⁺.

9[b]c): Man saugt den ausgefallenen Feststoff ab und erhält aus diesem nach Waschen mit Wasser und Umkristallisation aus Toluol 1.25 g (67%) **9[b]**c. Aus dem ether. Filtrat gewinnt man noch 0.13 g (8%) eines dünn-schichtchromatographisch (SiO₂-Gel, Benzen/Aceton 4:1) als 1:1 Gemisch von **9[b]**e und **6[b]**e ausgewiesenen Produktes. Identität mit dem durch S→N-Umlagerung von **6[b]**e erhaltenen Präparat.

9[b]d): Die Mischung, bestehend aus **6[b]**d und **9[b]**d, wird filtriert, das Filtrat *i. Vak.* eingeeengt und das verbleibende Öl durch Anreiben mit Ethanol zur Kristallisation gebracht: 1.2 g. Durch mehrfache fraktionierte Kristallisation aus Ethanol/Benzen 2:1 werden 0.6 g (31%) **9[b]**d erhalten, identisch mit dem Produkt der S→N-Umlagerung von **6[b]**d. Der nach Filtration der Reaktionsmischung verbliebene Rückstand wird mit Wasser und Ethanol gewaschen und mit den **6[b]**d-reichen Fraktionen bei der Kristallisation von **9[b]**d vereinigt. Daraus wird (N-Phenylthiocarbimidäure) - S - [2 - (p-nitro-benzoyl)vinyl]ester (**6[b]**d) in reiner Form als aus Ethanol schneller kristallisierende Komponente gewonnen: Ausb. 0.4 g (21%). Gelbe Blättchen, Schmp. 124–125.5°; C₂₂H₁₆N₂O₃S (388.5). Ber. C, 68.02; H, 4.15; N, 7.21; Gef. C, 68.40; H, 3.98; N, 6.84%. IR (KBr): 1640 (s), C=O. UV/VIS: 261.5 (4.35), 340 (4.29).

9[c]a): Nach Filtration wird *i. Vak.* eingeeengt, das verbleibende Öl in Ether gelöst, erneut filtriert und nach Verdampfen des Ethers auf -40° abgekühlt. Der nach Anreiben mit Ethanol auskristallisierende Feststoff wird bei -40° abgesaugt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 45%. Verbindung ist identisch mit dem aus der S→N-Umlagerung von **6[c]**a erhaltenen Produkt.

Morpholino(N-phenyl-thiocarbimidäure) - S - [(E) - 2-benzoyl-vinyl - ester (10[k]a), verunreinigt mit 20% 9[k]a. 0.56 g (2.5 mmol) **1[k]** werden in 15 ml abs. THF mit 1.8 ml (5% Überschuss) 1.46 M BuLi-Lösung in n-Hexan bei -50° metalliert. Nach 1 hr gibt man bei der gleichen Temp. 0.42 g (2.5 mmol) **2a** in 10 ml abs. THF langsam zu, rührt noch 2 hr bei -40° und 4 hr bei Raumtemp. Nach Entfernen des Lösungsmittels *i. Vak.* und Anreiben des Rückstandes mit Ethanol erhält man 0.65 g (74%) eines fast farblosen Feststoffes. Er wandelt sich beim Versuch der Reinigung in **9[k]a** um. IR (KBr): 965 (m), =C-H Deform. trans; 1655 (s), C=O, **9[k]a**; 1645 (s), C=O, **10[k]a**. UV/VIS: 255 (4.04), 297 (4.05). ¹H-NMR (CDCl₃): 3.59 (m, Morpholin CH₂); 6.13 (d, =CH-CO), 8.20 (d, =CH-N), J = 14 Hz; **9[k]a**; 6.95 (d, =CH-CO), 7.68 (d, =CH-S), J = 15 Hz; **10[k]a**; 7.10 (m), 7.74 (m), arom. H.

N - (2-Benzoyl-vinyl) - N',N' - dimethyl - N - phenyl - harnstoff (11)

0.82 g (5 mmol) N,N-Dimethyl-N'-phenyl-harnstoff werden in 30 ml abs. THF bei -40° mit 3.6 ml BuLi (1.46 molar in n-Hexan) metalliert. Nach 1 hr werden bei -20° 0.83 g (5 mmol) **2a** in 20 ml abs. Ether zugetropft und 4.5 hr bei 10° gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels *i. Vak.* versetzt man den roten, zähen Rückstand mit Wasser und kristallisiert den nach kurzem Stehen

abgeschiedenen Feststoff aus Methanol/Wasser 1:1 um. Blasse gelbe, derbe Spiesse, Schmp. 111–112.5°; Ausb. 82%; C₁₈H₁₈N₂O₂ (294.4). Ber. C, 73.44; H, 6.16; N, 9.52; Gef. C, 73.45; H, 5.89; N, 9.63%. IR (KBr): 980 (m), =C- Deform. trans; 1650 (s), C-C=O; 1685 (s), N-C=O. UV/VIS: 258 (3.40), 352 (4.38). ¹H NMR (CDCl₃): 2.79 (s, 2NCH₃); 6.11 (d, =CH-CO), 8.15 (d, =CH-N), J = 13.5 Hz; 7.26 (m), 7.69 (m), arom. H. ¹³C-NMR (CDCl₃): 190.2 (C-C=O); 157.8 (N-C=O); 146.8 (d, =CH-N), 102.9 (d, =CH-CO).

Danksagung—Den Mitarbeitern der analytischen Abteilung unserer Einrichtung gilt der Dank. Frau Völzke danken wir für geschickte Mitarbeit bei der Darstellung von Ausgangsstoffen.

LITERATUR

- ¹Vgl. u.a.: W. Schroth, G. Dill, N. K. Dung, N. M. Khoi, P. Binh, H.-J. Waskiewicz und A. Hildebrandt, *Z. Chem.* **14**, 52 (1974); W. Schroth und G. Dill, *DDR-Pat.* 106, 649 (1974), *C. A.* **82**, 112 091 (1975); W. Schroth, G. Dill und A. Hildebrandt, *DDR-Pat.* 106, 650 (1974); *C. A.* **82**, 73011 (1975); W. Schroth, *Z. Chem.* **19**, 154 (1979).
- ²W. Schroth, R. Spitzner, Publikationen in Vorbereitung vgl. auch nachstehende Mitteilungen.
- ³Vgl. W. Walter und J. Krohn, *Chem. Ber.* **102**, 3786 (1969).
- ⁴M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll, *Houben/Weyl—Methoden der organischen Chemie* (Hrsg. E. Müller), Bd. IX, 900. Stuttgart (1955).
- ⁵A. Goerdeler und K. Stadelbauer, *Chem. Ber.* **98**, 1556 (1965); ⁶J. Goerdeler und H. Horstmann, *Ibid.* **93**, 663 (1960); ⁷W. Walter und J. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 476.
- ⁸A. E. Dixon und J. Hawthorne, *J. Chem. Soc.* **91**, 122 (1901); ⁹M. J. Janssen und J. Spoelstra, *Z. Chem.* **10**, 391 (1970); ¹⁰W. Walter und J. Voss, *Org. Compds. Sulphur, Selenium, Tellurium* **5**, 139 (1979).
- ¹¹C. J. Cavallito, C. M. Martini und F. C. Nachod, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2544 (1951); ¹²P. S. Chochlov, N. F. Savenko und N. K. Bliznjuk, *UdSSR-Pat.* 234 391 (1969), *C. A.* **70**, 106008u (1969).
- ¹³J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 510 (1968).
- ¹⁴A. E. Pohland und W. R. Benson, *Chem. Rev.* **66**, 161 (1966).
- ¹⁵B. Cavalchi, D. Landini und F. Montanari, *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, 1204.
- ¹⁶Vgl. R. S. Budhram, B. C. Uff, R. A. Jones und R. O. Jones, *Org. Magn. Reson.* **13**, 89 (1980); ¹⁷M. L. Martin, M. L. Filleux-Blanchard, G. J. Martin und G. A. Webb, *Ibid.* **13**, 396 (1980).
- ¹⁸D. Landini und F. Montanari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 180.
- ¹⁹G. W. Fischer, *Chem. Ber.* **103**, 3470 (1970).
- ²⁰J. W. Schulenberg und S. Archer, *Org. Reactions* **14**, 1 (1965).
- ²¹Vgl. M. J. Rybinskaja, A. N. Nesmejanov und N. K. Kočetkov, *Usp. Chim. (UdSSR)* **38**, 961 (1969).
- ²²Vgl. dazu R. R. Schmidt, *Synthesis* **1972**, 333, *Angew. Chem.* **85**, 235 (1973); ²³Vgl. auch M. Hanack, *Angew. Chem.* **90**, 346 (1978).
- ²⁴R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976).
- ²⁵M. A. Anufriev, E. V. Racino, M. I. Lifšic, L. B. Sokolov und E. V. Komarov, *Ž. obšč. Chim.* **50**, 2631 (1980).
- ²⁶Vgl. G. R. Bedford und P. J. Taylor, *Org. Magn. Reson.* **9**, 49 (1977); ²⁷L. Kozierski und J. Dabrowski, *Ibid.* **5**, 459 (1973).
- ²⁸R. Gipp, *Houben/Weyl—Methoden der organischen Chemie* (Hrsg. E. Müller), Bd. VII/2a, 480, Stuttgart (1973).