

- 5 W. K. Anderson und P. F. Corey, *J. Med. Chem.* **20**, 812 (1977).
- 6 G. Dannhardt und W. Wiegrebe, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **310**, 802 (1977).
- 7 G. Dannhardt und R. Obergrusberger, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **311**, 977 (1978).
- 8 G. Dannhardt und R. Obergrusberger, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **312**, 498 (1979).
- 9 S. M. King, C. R. Bauer und R. E. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2253 (1951).
- 10 E. Wenkert, J. S. Bindra, C. J. Chang, D. W. Cockran und F. M. Schell, *Acc. Chem. Res.* **7**, 46 (1974).
- 11 T. F. Page, T. Alger und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5333 (1965).
- 12 J. R. Pugmire, M. J. Robins und D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1887 (1971).
- 13 S. Sakai, A. Kubo, M. Inaba, M. Katagiri und K. Tanno, *Yakugaku Zasshi* **86**, 856 (1966); *C. A.* **65**, 18559a (1966).
- 14 M. C. Kloetzel, J. L. Pinkus und R. M. Washburn, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4222 (1957).
- 15 P. J. G. Mann und W. R. Smithies, *Biochem. J.* **61**, 89 (1955).
- 16 A. H. Beckett, R. G. Lingard und A. E. E. Theobald, *J. Med. Chem.* **9**, 455 (1966).

[Ph 75]

Arch. Pharm. (Weinheim) **312**, 907–913 (1979)

Über die [3+2]-Cycloaddition von Nitronen und Isothiocyanaten

Gerwalt Zinner* und Elisabeth Eghtessad

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Beethovenstraße
55, 3300 Braunschweig
Eingegangen am 26. Januar 1979

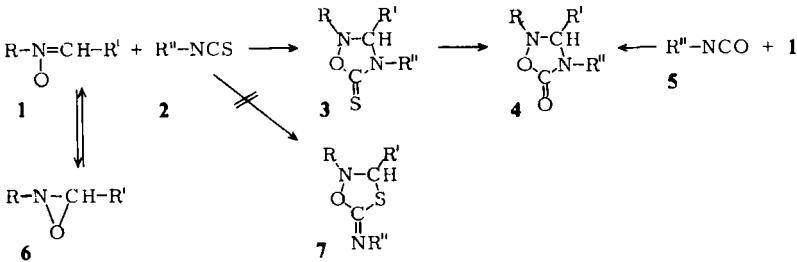
Die Nitrone **1** cyclisieren im allgemeinen mit Isothiocyanaten **2** zu 1,2,4-Oxadiazolidin-5-thionen **3**, in seltenen Fällen jedoch zu 1,2,4-Oxadiazolidin-5-onen **4**. Dinitrone des Glyoxals **8** ergeben mit Isothiocyanat (Isocyanat) die Produkte **9** bzw. **10**.

[3+2]Cycloaddition Reactions of Nitrones with Isothiocyanates

Cyclisation of nitrones **1** with isothiocyanates **2** commonly leads to 1,2,4-oxadiazolidine-5-thiones **3**, in some rare cases however to 1,2,4-oxadiazolidine-5-ones **4**. Glyoxal dinitrones **8** undergo reaction with isothiocyanates (isocyanates) to yield the products **9** and **10**, respectively.

Im Gegensatz zu der umfangreichen Literatur über [3+2]-Cycloadditionen von Nitronen **1**¹⁾ und Isocyanaten **5** (zu **4**) sind solche mit Isothiocyanaten **2** (zu **3**) nur in bemerkenswert wenigen Fällen beschrieben, für offenkettige Nitrone sogar nur singular für N-Methyl-C-phenylnitron (**1a****g**) und Phenylisothiocyanat (**2g**)²⁾. Die letztgenannte Reaktion konnten wir nur unter (zusätzlicher) Katalyse [z. B. durch Tributylmethoxy-

zinn³⁾] reproduzieren; die dem Produkt ausdrücklich nur im Analogieschluß zugeordnete Struktur eines 1,2,4-Oxadiazolidin-5-thions **3agg**²⁾ erhärteten wir durch Überführung (mit Wasserstoffperoxid) in das analoge, mit Phenylisocyanat (**5g**) authentisch zu erhaltende²⁾ 1,2,4-Oxadiazolidin-5-on **4agg**.

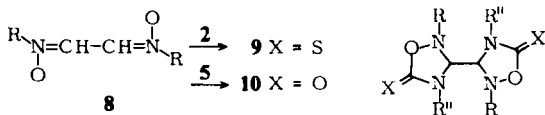


Schlüssel: **a** = Methyl, **b** = Ethyl, **c** = Allyl, **d** = *tert*-Butyl, **e** = 1-Adamantyl, **f** = 2-Adamantyl, **g** = Phenyl, **h** = 4-Chlorphenyl, **i** = 4-Nitrophenyl, **j** = 2,4-Dimethoxyphenyl, **k** = Benzyl, **l** = Benzoyl. Reihenfolge: R, (R'), R''.

Da die Cycloaddition von Nitronen zu **3** (wie auch zu **4**, wo sie aber keine Schwierigkeiten bereitet) eine Acylierung des Nitron-O-Atoms beinhaltet, sollte die angestrebte Umsetzung mit Isothiocyanaten erreicht werden können, wenn man sich des an Hydroxylaminen zur bevorzugten O-Acylierung⁴⁾ führenden Effektes einer N-Substitution mit einem in α -Stellung doppelt-verzweigten Substituenten, also einem *tert*-C-Atom, bedient.

Eine reine sterische Hinderung, wie sie *Black* und *Watson*⁵⁾ unter anderem für das Eintreten der Reaktion mit entsprechend verzweigten Pyrrolin-N-oxiden ansprechen, wird von uns wegen des ungleichartigen Verhaltens von am N mit 1-Adamantyl (*tert*-C) und 2-Adamantyl (*sec*-C) substituierten Nitronen (wie auch Hydroxylaminen) nicht als Ursache gesehen. Schließlich beschreiben auch *Black* und *Watson*⁵⁾ das Eintreten der Reaktion an einem sterisch ungehinderten Pyrrolin-N-oxid, bei dem aber durch zwangsweises Vorliegen der (*E*)-Konfiguration der Angriff des Dipolarophils nicht (wie bei offenkettigen Aldonitronen mit bevorzugter (*Z*)-Konfiguration) beeinträchtigt wird⁶⁾.

Mit Ausnahme der bei Einsatz von Benzoylisothiocyanat zu Typ **4** führenden***) Reaktion gelang aus allen von uns nach diesem Konzept mit der *tert*-Butyl- und der 1-Adamantyl-Gruppe als N-Substituent der Nitrone vorgenommenen Umsetzungen die Isolierung von **3** bzw. (ausgehend von Glyoxaldinitronen **8**) von Typ **9** der erwarteten [3+2]-Cycloadditionsprodukte (s. Tab. 1).



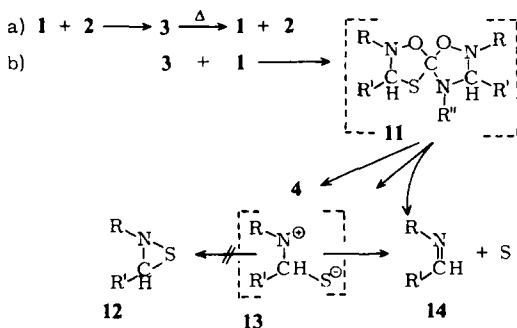
Tab. 1: Synthetisierte Vbdg. 3 und 9

Nr.	Vbdg.	R	R'	R''	Ausb. [%]
1	3dgg	<i>tert</i> -Butyl	Phenyl	Phenyl	95
2	3dgi	<i>tert</i> -Butyl	Phenyl	4-Nitrophenyl	95 ^{a)}
3	3dgi	<i>tert</i> -Butyl	Phenyl	Benzyl	95
4	3egg	1-Adamantyl	Phenyl	Phenyl	82
5	3egk	1-Adamantyl	Phenyl	Benzyl	70
6	3ddg	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	Phenyl	82
7	3ddi	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	4-Nitrophenyl	88 ^{a)}
8	3ddh	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	4-Chlorphenyl	95 ^{a)}
9	3ddk	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	Benzyl	3
10	3ddb	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	Ethyl	75
11	3ddc	<i>tert</i> -Butyl	<i>tert</i> -Butyl	Allyl	40
12	3djk	<i>tert</i> -Butyl	2,4-Dimethoxyphenyl	Benzyl	85
13	9dg	<i>tert</i> -Butyl	—	Phenyl	30
14	9dk	<i>tert</i> -Butyl	—	Benzyl	2
15	9eg	1-Adamantyl	—	Phenyl	16
16	9ek	1-Adamantyl	—	Benzyl	8

a) 4-Nitro- und 4-Chlorphenylisothiocyanat (**2i** und **2h**) gaben in der Pyrrolin-*N*-oxid-Reihe instabile Addukte an der [C=S]-Doppelbindung⁵⁾.

Das Produkt **3dgg** der Umsetzung 1 wurde 1974 von *Komatsu* und Mitarb.⁷⁾ durch Umsetzung von 2-*tert*-Butyl-3-phenyloxaziridin (**6dg**) mit Phenylisothiocyanat (**2g**) erhalten. Aufgrund der Versuchsbedingungen (105°/2 h) gehen wir davon aus, daß die Umsetzung dieser thermolabilen Substanz wie bei uns von dem ihm valenzisomeren Nitron gegeben wurde, zumal auch als Nebenprodukt (19 % Ausbeute), wie wir für die Reaktion von Nitronen in der Wärme bestätigen können, das O-Analogon **4dgg** isoliert wurde. Über den für solche Reaktionen möglichen Verlauf haben kürzlich *Zalupsky* und Mitarb.⁸⁾ an Hand des C,N-Diphenylnitrons einen über Isocyanat (und damit als Reaktion: **1** + **5** → **4**) führenden Mechanismus diskutiert, jedoch findet sich dafür kein Anlaß, da, auch von uns, niemals das Auftreten von Isocyanat festgestellt werden konnte. Da wir in anderen Fällen beim Arbeiten ohne Wärmeanwendung die normalen Produkte der Addition des Isothiocyanats isolieren konnten, die der Addition von Isocyanat entsprechenden Produkte aber nur beim Arbeiten in der Wärme, nehmen wir eine thermische Rückspaltung (**3** → **1** + **2**) an, gefolgt von einer Addition des nun wieder freigesetzten Anteils von **1** an die [C=S]-Doppelbindung des ungespalten gebliebenen Anteils von **3** zu einem spirocyclischen [N,O,O,S]-Derivat **11** der Orthokohlensäure, das als Cycloadditionsprodukt von 2 Mol Nitron an sowohl die [N=C]-, als auch die [C=S]-Doppelbindung von 1 Mol Isothiocyanat erscheint; verständlicherweise läßt sich die Ausbeute durch Zugabe von Nitron drastisch erhöhen. Das – nicht isolierte – Cycloaddukt **11** zerfiel in

voraussehbarer Weise in die 3 isolierten Produkte **4**, Aldimin **14** und Schwefel, wobei die beiden letztgenannten möglicherweise über ein primär abgespaltenes Nitreniumthiolat-Betain **13** (das sich nicht zum valenzisomeren Thiaziridin **12** stabilisiert) gebildet werden.



Das Produkt **3dgi** der Umsetzung **2** gab unter thermischer Belastung *nicht* diese Reaktionsfolge, sondern eine (reine) Rückspaltung, aus der sich das wieder freigesetzte Isothiocyanat **2** mit Anilin quantitativ zum entsprechenden Thioharnstoff abfangen ließ.

Umsetzungen des mit der 2-Adamantyl-Gruppe *N*-substituierten Nitrons **1f** führten nur zur Isolierung des unter [S → O]-Austausch gebildeten und authentisch mit Isocyanat **5** erhältlichen Cycloadditionsprodukts **4**.

Cycloadditionsprodukte des Typs **7**, bei denen also die [C=S]-Bindung einbezogen wäre, haben wir in keinem Falle isolieren können⁹⁾.

Tab. 2: 1,2,4-Oxadiazolidin-5-one **4** und **10**

a) aus Umsetzungen mit Isothiocyanaten **2**

	R	R'	R''	Ausb. [%]
4dgl	tert-Butyl	Phenyl	Benzoyl	6
4fgg	2-Adamantyl	Phenyl	Phenyl	40

b) aus (direkten) Umsetzungen mit Phenylisocyanat (**5g**)

	R	R'	R''	Ausb. [%]
4ddg	tert-Butyl	tert-Butyl	Phenyl	80
10dg	tert-Butyl	—	Phenyl	45
10eg	1-Adamantyl	—	Phenyl	40

Für Sachbeihilfen danken wir dem Fonds der Chemie, für die Aufnahme der ¹H-NMR- und der Massen-Spektren der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung Braunschweig-Stöckheim.

Experimenteller Teil

Von allen mit Summenformel und Mol.-Masse beschriebenen Substanzen wurden zutreffende elementaranalytische Daten (C,H,N; gegebenenfalls Cl, S) erhalten.

1. *N*-tert-Butyl-*C*-phenylnitron (**1dg**)

aus *N*-tert-Butylhydroxylamin und Benzaldehyd in Benzol am Wasserabscheider. Ausb. 80 %; Schmp. 73–75° (Benzol/Petrolether), [Lit.¹⁰ 62 %, Schmp. 75–76°], IR (KBr) 1580, 1560/cm; ¹H-NMR (CDCl₃/100 MHz): δ (ppm) = 1,62 (s, t-C₄H₉), 7,38–7,44 (t, 3-H, 4-H, 5-H), 7,56 (s, -CH=), 8,26–8,38 (q, 2-H, 6-H). C₁₁H₁₃NO (177,3).

2. *C,N*-Di-tert-butylnitron (**1dd**)

aus *N*-tert-Butylhydroxylamin und Pivalaldehyd bei Raumtemp. (2 d) und anschließendes Erwärmen auf 40° (3 h), Auflösen in Chloroform, Trocknen über Natriumsulfat. Ausb. 75 %, Schmp. 84–86° (n-Hexan), UVλ_{max}: 248 nm (ε ≈ 7500). ¹H-NMR (CDCl₃/100 MHz): δ (ppm) = 6,58 (s, -CH=), 1,55 (s, t-C₄H₉), 1,29 (s, t-C₄H₉). MS (70 eV): m/e = 157 (M⁺, 10,5 %) 141 (7,5), 126 (10,5), 86 (10,5), 57 (79), 43 (100), 42 (18), 41 (36). IR (KBr): 1590/cm.

3. *N*-tert-Butyl-*C*-(2,4-dimethoxyphenyl)nitron (**1dj**)

aus *N*-tert-Butylhydroxylamin und 2,4-Dimethoxybenzaldehyd durch Schmelzen auf dem Wasserbad und anschließendes Temperieren auf 40° (14 h), Auflösen in Chloroform, Trocknen über Natriumsulfat. Ausb. 85 %, Schmp. 105–107° (Chloroform/Petrolether), IR (KBr) 1590, 1550/cm (breit), C₁₃H₁₉NO₃ (237,3).

4. 1,2-Bis(tert-butylnitron)ethan (**8d**)

aus *N*-tert-Butylhydroxylamin und Glyoxalmonohydrat in Ethanol bei Raumtemp. Ausb. 92 %, Schmp. 198° (Ethanol), Lit.¹⁰ 193–195°. IR (KBr) 1500/cm. C₁₀H₂₀N₂O₂ (200,3).

5. 1,2-Bis(1-adamantylnitron)ethan (**8e**)

aus *N*-(1-Adamantyl)hydroxylamin und Glyoxalmonohydrat in Ethanol durch Rückflußerhitzen (2 h). Ausb. 95 %, Schmp. 278° (Ethanol). IR (KBr) 1500/cm. C₂₂H₃₂N₂O₂ (356,5).

6. 2-Methyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-thion (**3agg**)

15 mmol *N*-Methyl-*C*-phenylnitron, 60 mmol Phenylisothiocyanat und 0,1 ml Tributylmethoxyzinn beließ man 2 d bei 40°, 3 d bei Raumtemp. und 9 h bei 90°; anderntags wurde filtriert und mit Ether gewaschen. Ausb. 55 %, Schmp. 106–108° (Methanol), [Lit.² 108–109°]; C₁₅H₁₄N₂OS (270,4). Oxidation mit äquimol. Menge Wasserstoffperoxid in Methanol/Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat ergab 25 % 2-Methyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on (**4agg**), Schmp. 119–121° (Methanol/Wasser), Lit.² 122,5–124°. IR (KBr) 1745/cm (C=O); C₁₅H₁₄N₂O₂ (254,3).

7. 1,2,4-Oxadiazolidin-5-thione **3** der Tab. 1

Umsetzungen Nr. 1–12: 10 mmol Nitron und 20 mmol Isothiocyanat ließ man bei Raumtemp. stehen; die Reaktionsprodukte wurden mit Petrolether ausgewaschen.

- Nr. 1: (3 d) *2-tert-Butyl-3,4-diphenyl-*, Schmp. 127° (Ethanol), [Lit.⁷⁾ 129–130°]; C₁₈H₂₀N₂O₂S (312,4).
- Nr. 2: (3 d) *2-tert-Butyl-4-(4-nitrophenyl)-3-phenyl-*, Schmp. 105–107° (Benzol/Petrolether); C₁₈H₁₉N₃O₃S (357,4).
- Nr. 3: (3 d) *5-Benzyl-2-tert-butyl-4-phenyl-*, Schmp. 103–104° (Ethanol); C₁₉H₂₂N₂O₂S (326,5).
- Nr. 4: (3 d) *2-(1-Adamantyl)-3,4-diphenyl-*, Schmp. 166–167° (Ethylacetat); C₂₄H₂₆N₂O₂S (390,6).
- Nr. 5: (5 d) *2-(1-Adamantyl)-4-benzyl-3-phenyl-*, Schmp. 154–155° (Ethylacetat); C₂₅H₂₈N₂O₂S (404,6).
- Nr. 6: (5 d) *2,3-Di-tert-butyl-4-phenyl-*, Schmp. 153–154° (Ethanol); C₁₆H₂₄N₂O₂S (292,5).
- Nr. 7: (3 d unter Zusatz von Benzol) *2,3-Di-tert-butyl-4-(4-nitrophenyl)-*, Schmp. 166–167° (Benzol); C₁₆H₂₃N₃O₃S (337,4).
- Nr. 8: (5 d unter Zusatz von Benzol) *2,3-Di-tert-butyl-4-(4-chlorphenyl)-*, Schmp. 159–160° (Chloroform/Petrolether); C₁₆H₂₃ClN₂O₂S (326,9).
- Nr. 9: (3 d) *4-Benzyl-2,3-di-tert-butyl-*, Schmp. 112–116° (Petrolether); C₁₇H₂₆N₂O₂S (306,5).
- Nr. 10: (3 d) *2,3-Di-tert-butyl-4-ethyl-*, Schmp. 127–128° (Petrolether); C₁₂H₂₄N₂O₂S (244,4).
- Nr. 11: (7 d) *4-Allyl-2,3-di-tert-butyl-*, Schmp. 88–89° (n-Hexan); C₁₃H₂₄N₂O₂S (256,4).
- Nr. 12: (5 d) *4-Benzyl-2-tert-butyl-3-(2,4-dinethoxyphenyl)-*, Schmp. 79–81° (Chloroform/Petrolether); C₂₁H₂₆N₂O₃S (386,5).

weitere Umsetzungen:

- 3dgg** (Nr. 1) wurde bei 12 Torr einer Badtemp. von 130° ausgesetzt, nach Abdestillieren eines Gemisches aus Phenylisothiocyanat und *N*-tert-Butyl-C-phenylmethylenimin (**14dg**) isolierte man 34 % (ber. auf 50proz. Aufspaltung) *2-tert-Butyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on* (**4dg**), Schmp. 200–202° (Benzol/n-Hexan), [Lit.¹¹⁾ 201–202°]. IR (KBr) 1740/cm (C=O).
- 3dgg** (Nr. 1) wurde mit der äquimol. Menge *N*-tert-Butyl-C-phenylnitron (**1dg**) 2 h auf 125–135° erhitzt und nach dem Abkühlen mit Ether versetzt; neben Schwefel isolierte man 73 % *2-tert-Butyl-3,4-diphenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on* (**4dg**; physik. Angaben s.o.) und 50 % *N*-tert-Butyl-C-phenylmethylenimin (**14dg**), Sdp._{0,2} 40°, n_D²⁰ 1,5208, [Lit.¹²⁾ Sdp.₁₁ 90–92°, n_D²⁰ 1,5211], IR (Film) 1640/cm (C=N).
- 3dgg** (Nr. 3) gab bei Rückflußerhitzen mit Anilin in wasserfreiem Benzol quant. *N*-4-Nitrophenyl-*N'*-phenylthioharnstoff, Schmp. 161–163° (Benzol/Petrolether), [Lit.¹³⁾ 155–157°].

8. *[3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazolidin)]-5,5'-dithione 9* der Tab. 1.

- Umsetzungen Nr. 13–16:* Glyoxaldinitron und überschüssiges Isothiocyanat ließ man wie im einzelnen angegeben reagieren, die Reaktionsprodukte wurden mit Petrolether gefällt.
- Nr. 13: (4 d, 75–80° Badtemp.) *2,2'-Di-tert-butyl-4,4'-diphenyl-*, Schmp. 153–154° (Ether/Petrolether); C₂₄H₃₀N₄O₂S₂ (470,7).
- Nr. 14: (5 d, 75–80° Badtemp.) *4,4'-Dibenzyl-2,2'-di-tert-butyl-*, Schmp. 217° (Ethanol); C₂₆H₃₄N₄O₂S₂ (498,7).
- Nr. 15: (30 d Raumtemp.) *2,2'-Di(1-adamantyl)-4,4'-diphenyl-*, Schmp. 178–179° (Chloroform/Petrolether); C₃₆H₄₂N₄O₂S₂ (626,8).
- Nr. 16: (2 d, 75–80° Badtemp.) *2,2'-Di(1-adamantyl)-4,4'-dibenzyl-*, Schmp. 210–211° (Chloroform/Petrolether); C₃₈H₄₆N₄O₂S₂ (654,9).

9. *N*-tert-Butyl-C-phenylnitron (**1dg**) in wasserfreiem Benzol ergab mit Benzoylisothiocyanat (**2l**) nach 1 d Stehen bei Raumtemp. 6 % *4-Benzoyl-2-tert-butyl-3-phenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on* (**4dgl**),

Schmp. 134–136° (Ethanol). IR (KBr) 1780 und 1680/cm (C=O); C₁₉H₂₀N₂O₃ (324,4) und 47 % *N*-*tert*-Butyl-*C*-phenylmethylenimin (**14dg**), Sdp_{0,8} 57–61° (s.o.).

10. 2 mmol *N*-(2-Adamantyl)-*C*-phenylnitron (**1fg**) und 20 mmol Phenylisothiocyanat ergaben nach 14 d Stehen bei Raumtemp. 40 % 2-(2-Adamantyl)-3,4-diphenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on (**4fgg**). Schmp. 215–217° (Ethanol). IR (KBr) 1745/cm (C=O). [Lit.¹⁴] 217°, 1745/cm; C₂₄H₂₆N₂O₂ (374,5).

11. Nitrone und Phenylisocyanat

11.1 *C,N*-Di-*tert*-butylnitron (**1dd**) und Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol ergaben bei Raumtemp. (1 d) 80 % 2,3-Di-*tert*-butyl-4-phenyl-1,2,4-oxadiazolidin-5-on (**4dgg**), Schmp. 196–197° (Benzol/Petrolether). IR (KBr) 1730/cm (C=O), C₁₆H₂₄N₂O₂ (276,4).

11.2 1,2-Bis(*tert*-butylnitrono)ethan (**8d**) und Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol ergaben bei Raumtemp. (14 d) 45 % 2,2'-Di-*tert*-butyl-4,4'-diphenyl-[3,3'-bi(1,2,4-oxadiazolidin)]-5,5'-dion (**10dg**), Schmp. 276° (Ethanol). IR (KBr) 1750/cm (C=O); C₂₄H₃₀N₄O₄ (438,5).

11.3 1,2-Bis(1-adamantylnitrono)ethan (**8e**) und Phenylisocyanat in wasserfreiem Benzol ergaben nach 8 h Rückfluß 40 % 2,2'-Di(1-adamantyl)-4,4'-diphenyl-[3,3'-bi(1,2,4-oxadiazolidin)]-5,5'-dion (**14g**), Schmp. 298° (Benzol). IR (KBr) 1740/cm (C=O); C₃₆H₄₂N₄O₄ (594,8).

Literatur

- 1 S. den Übersichtsartikel: D.St. Black, R. Crozier und V.C. Davis, *Synthesis* 1975, 205.
- 2 H. Seidl, R. Huisgen und R. Grashey, *Chem. Ber.* 102, 926 (1969).
- 3 A.J. Bloodworth, A.G. Davies und S.C. Vasishtha, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1309.
- 4 S. die Literaturangaben bei: G. Zinner und U. Krüger, *Chem.-Ztg.* 100, 546 (1976); U. Krüger und G. Zinner, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 311, 39 (1978).
- 5 D.St. Black und K.G. Watson, *Aust. J. Chem.* 26, 2473 (1973).
- 6 R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, *Chem. Ber.* 102, 1102 (1969).
- ** über den [S → O]-Austausch s. unsere weiteren Ausführungen.
- 7 M. Komatsu, Y. Ohshiro, K. Yasuda, S. Ichijima und T. Agawa, *J. Org. Chem.* 39, 957 (1974).
- 8 P. Zalupsky, A. Martvon und F. Poranazec, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41, 3799 (1976).
- 9 Zur Frage der Bildungsmöglichkeit und Stabilität solcher Strukturen s. z.B. Lit.¹⁾
- 10 W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5739 (1957).
- 11 M. Komatsu, Y. Ohshiro, H. Hotta, M. Sato und T. Agawa, *J. Org. Chem.* 39, 948 (1974).
- 12 W.D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 5739 (1957).
- 13 W. Walter und K.P. Rueß, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 746, 54 (1971).
- 14 G. Zinner und B. Geister, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 306, 97 (1973).