

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 168–175 (1981)

Synthesen bicyclischer 1,2,6-Thiadiazine

Wolfgang Offermann***), Kurt Eger*)**) und Hermann J. Roth

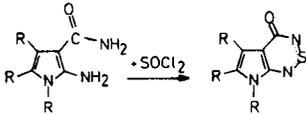
Pharmazeutisches Institut der Universität, An der Immenburg 4, 5300 Bonn-Endenich
Eingegangen am 9. April 1980

α -Aminosäureamide aus der Pyrrol- Furan- und Thiophen-Reihe werden zu neuen Schwefelheterocyclen umgesetzt. Die Stabilität dieser Verbindungen wird untersucht.

Synthesis of Bicyclic 1,2,6-Thiadiazines

α -Aminocarboxamides of the pyrrole, furane and thiophene series were converted to new sulfur heterocycles. The reaction conditions and the stabilities of the products are described.

In zwei vorangegangenen Mitt. haben wir über die Bildung bzw. die Bedingungen berichtet^{1,2)}, die zu dem Ringsystem der Pyrrolo[2,3-c]thiadiazine führen.



Die Darstellung der Pyrrolothiadiazinone gelang bisher nur, wenn der Pyrrolring der Bicyclen in 5,6,7-Stellung, bzw. der des eingesetzten Pyrroles in 1,4,5-Stellung durch Phenylreste stabilisiert war. Daraus ergaben sich im Interesse einer weiteren bis universellen Synthese folgende Fragestellungen:

- 1) sind diese Positionen auch durch Alkylreste besetzbar,
- 2) sind andere Fünfringheterocyclen wie Furane und Thiophene einsetzbar,
- 3) sind außer Thionylchlorid auch andere Schwefelhalogenide, wie Dischwefeldichlorid oder Sulfurylchlorid, zum Ringschluß befähigt?

Die zur Klärung dieser Frage benötigten Säureamide werden durch Hydrolyse aus den bereits beschriebenen 2-Amino-3-cyano-pyrrolen³⁾ nach zwei Methoden hergestellt. Während die 4,5-diphenylsubstituierten Pyrrole als schwer verseifbare Nitrile durch Einwirkung eines Gemisches aus Polyphosphorsäure/Phosphorsäure bei 120° hydrolysiert werden¹⁾, sind die Ausbeuten bei einigen leichter verseifbaren Nitrilen besser, wenn man in konz. Schwefelsäure bei Raumtemperatur umsetzt. Tab. 1 zeigt die nach beiden Methoden hergestellten Säureamide.

Um die Reaktion der Schwefelchloride mit cyclischen α -Enaminonitrilen auf die entsprechenden Thiophene **13**, **14**, **17**, **18** auszudehnen, werden diese nach der von *Gewald* und Mitarb.⁴⁾ angegebenen Methode synthetisiert und wie in Tab. 1 angegeben partiell verseift. Nach Angaben der Autoren lassen sich alkylaryl- bzw. diarylsubstituierte Thiophene auf diese Weise nicht darstellen. Deshalb werden Ketone über eine

Tab.1:

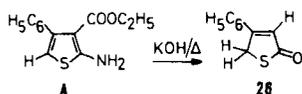
Nitrilvers. Methode

R	X	Nr	Methode	X	Nr	Methode
-C ₆ H ₅	>N-CH ₂ -C ₆ H ₅	1	1	s 1	19	A
	>N-(CH ₂) ₂ -C ₆ H ₅	2	1	s 2	20	A
	>N-C ₆ H ₁₁	3	1	s 3	21	C
	>N-(CH ₂) ₅ -CH ₃	4	1	s 4	22	B
	>N-CH ₃	5	1	s 5	23	A
	>N-CH-(CH ₃) ₂	6	1	s 6	24	A
	>N-(CH ₂) ₃ -N-(CH ₃) ₂	7	1	s 7	25	A
	>O	8	1	s 8	28	C
-CH ₃	>N-C ₆ H ₅ -Cl (p)	9	1			
	>N-C ₆ H ₁₁	10	2			
	>N-(CH ₂) ₅ -CH ₃	11	1			
	>O	12	- s. exp Teil	s 12		
	>S	13	1	s 13	29	Aa
-(CH ₂) ₃ -	>S	14	1			
-(CH ₂) ₄ -	>S	14a ⁵⁾	1			
-(CH ₂) ₆ -	>N-C ₆ H ₅	15	1			
	>N-CH ₂ -C ₆ H ₅	16	2			
	>S	17 ⁵⁾	1	s 17	30	Ab
-(CH ₂) ₅ -	>S	18	1			

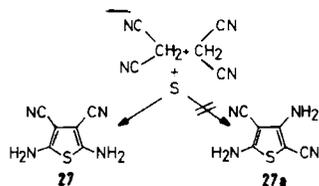
bzw.

A: Thionylchlorid
B: Schwefeldichlorid
C: Dischwefeldichlorid

Knoevenagel-Reaktion mit der methylenaktiven Komponente zum Crotonsäurederivat kondensiert und mit Schwefel umgesetzt. Beim Versuch, den so erhaltenen Ester zu verseifen, decarboxyliert und hydrolysiert dieser zum Thiophenon **26**.

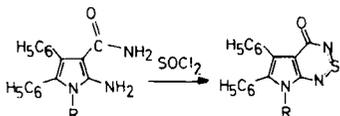


Bei weiteren Versuchen zur Synthese phenylsubstituierter Thiophene fanden wir eine Möglichkeit zur selektiven Darstellung von 2,5-Diamino-3,4-dicyano-thiophen (**27**), welches bereits von *Gewald* und Mitarb.⁵⁾ aus Schwefel, Malonitril und Dimethylformamid erhalten wurde. Sie erhielten **27** jedoch zusammen mit dem isomeren 3,5-Diamino-2,4-dicyano-thiophen (**27a**).



27 besitzt Bedeutung als Ausgangsverbindung zur Darstellung der Pyrrolopyrimidinantibiotika Tubercidin, Sangivamycin und Toyocamycin⁶⁾.

Bei unseren bisherigen Ringschlußversuchen haben wir nur Thionylchlorid in einem inerten Lösungsmittel eingesetzt²⁾. Dabei bildete sich unabhängig von der Temperatur immer das Thiadiazin.



Um festzustellen, welchen Einfluß der N-ständige Substituent des Pyrrolringes auf die Ringschlußreaktion hat, werden die Pyrrole **1–7** als Ausgangsprodukte mit Thionylchlorid umgesetzt. Es bilden sich in guten Ausbeuten die Pyrrolo[2,3-*c*]-thiadiazinone **19–25** (s. Tab. 1).

Daraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

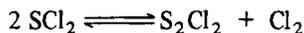
1) die Schwefelheterocyclen werden in teilweise sehr guten Ausbeuten erhalten, wenn man Thionylchlorid ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur auf die Ausgangsverbindungen einwirken läßt.

2) der Phenylring am Pyrrolstickstoff ist für die Stabilität des Thiadiazins nicht essentiell.

Um festzustellen, wie sich die Pyrrole bei Einwirkung von Schwefelchloriden verhalten, bei denen der Schwefel in einer niedrigeren Oxidationsstufe als im Thionylchlorid vorliegt, wird deren Verhalten gegenüber Schwefeldichlorid und Dischwefeldichlorid untersucht. Schwefeldichlorid wurde schon von *Clemens* und Mitarb.^{7,8)} zur Synthese offenkettiger Schwefeldiimide verwendet, als Nebenprodukt erhielten sie immer elementaren Schwefel und die Hydrochloride der eingesetzten Amine.

Setzt man die Pyrrole **1–7** mit Schwefeldichlorid im Überschuß allein oder in inerten Lösungsmitteln um, so erhält man ebenfalls die Bicyclen **19–25**, wenn auch in etwas geringeren Ausbeuten. Da in unserem Fall weder die Hydrochloride der Amino-pyrrole noch elementarer Schwefel isoliert werden können, nehmen wir an, daß die Reaktion nach einem anderen Mechanismus abläuft:

Schwefeldichlorid ist teilweise dissoziiert in Dischwefeldichlorid und Chlor:



Eventuell fungiert Chlor bei der Umsetzung als Oxidationsmittel.

Auch das von *Mayer* und *Pleiß*⁹⁾ zur Synthese offenkettiger Schwefeldiimide eingesetzte Dischwefeldichlorid haben wir mit den Pyrrolen **1–7** zur Reaktion gebracht. Wieder erhält man die Verbindungen **19–25**. Wegen der besseren Ausbeuten, die man normalerweise bei Anwendung von Thionylchlorid erhält, ist dieses Schwefelhalogenid vorzuziehen.

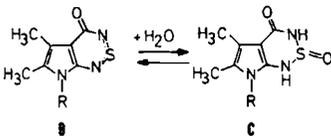
Im Gegensatz zu dem von *Grill* und *Kresze*¹⁰⁾ beschriebenen 1,3-Didehydro-benzothiadiazinon sind unsere Verbindungen nicht hydrolyseempfindlich. Sie kristallisieren gut und sind ziegelrot.

Da *Hinsberg*¹¹⁾ durch Erhitzen von schwefliger Säure mit *o*-Phenylen-diaminen zu Benzothiadiazolen, den sog. „Piazthiolen“ gekommen ist, haben wir auch Versuche mit diesem Reagens durchgeführt. Erhitzen der Säureamide in Dioxan mit schwefliger Säure führt jedoch zu keiner Umsetzung. Ebenfalls ergebnislos verlaufen Versuche, die

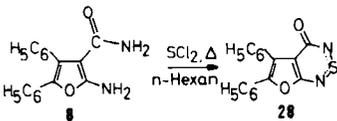
Carbamoyl-pyrrole **1-7** nach dem von *Knollmüller*¹²⁾ angegebenen Verfahren mit Sulfamid zu Thiadiazindioxiden umzusetzen.

Versucht man die oben beschriebenen Verfahren auf die 4,5-aliphatisch substituierten Säureamidpyrrole **9-11** zu übertragen, beobachtet man eine wesentlich heftigere Reaktion. Es bilden sich sehr empfindliche Verbindungen, die sich schon in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit zersetzen. Setzt man der Reaktionslösung Phosphorpentoxid oder Dicyclohexylcarbodiimid zu, so lassen sich Substanzen isolieren, die das für diese Pyrrolthiadiazine typische Verhalten zeigen: Die gelbrote Fluoreszenz im UV-Licht bei 360 nm. Die $-N=S=N$ -Schwingungen im Fingerprintbereich des IR-Spektrums bei 1030 und 1125, sowie die Carbonylbande bei 1630 cm^{-1} .

Wegen ihrer Instabilität ist es uns bisher nicht gelungen, diese Verbindungen rein zu erhalten. Die Elementaranalyse der Rohprodukte liefert sehr ungenaue Werte, so daß eine eindeutige Beschreibung z.Zt. noch nicht möglich ist. Nach den IR-Spektren zu schließen, liegen sie im Gemisch vor mit dem Hydrolyseprodukt **C**, was sich aus dem Auftreten der NH-Bande und der S=O-Schwingung bei 1080 cm^{-1} schließen läßt.

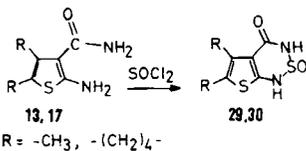


Bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Schwefeldichlorid auf die Furane **8** und **12** beobachtet man einen sehr viel heftigeren Reaktionsverlauf als bei den entsprechenden Pyrrolen. Es erweist sich daher als günstig, die Komponenten in Suspension zu erhitzen. Wie beim analogen Pyrrol erhält man nur aus dem Diphenylfuran **8** eine eindeutig zu charakterisierende Verbindung **28**. Sie ist wie die anderen Thiadiazine intensiv rot gefärbt.



Aus dem Dimethylfuran **12** erhält man nur ein Gemisch (s. Umsetzungen von **9-11**).

Während die in den Positionen 4 und 5 alkylierten Pyrrole und Furane bisher keine eindeutig charakterisierbaren Thiadiazine liefern, erhält man bei der Umsetzung der Thiophene **13** und **17** mit Thionylchlorid bei Raumtemperatur die Thieno-thiadiazinone **29** und **30**.

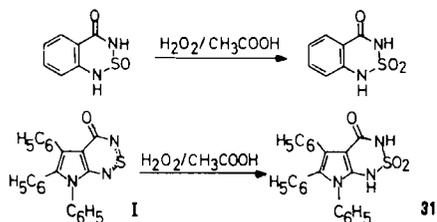


Untersuchungen, ob beide Phenylreste für die Stabilität der Pyrrolo- und Furo-thiadiazinone notwendig sind, sind im Gange.

Vergleicht man die Stabilität der neuen Heterocyclen **19–25** und **28** mit der des Benzolanalogen 1,3-Dihydro-2,1,3-benzothiadiazin-4-ons¹⁰⁾, so fällt auf, daß diese in wäßrigneutraler und salzsaurer Lösung über mehrere Tage unzersetzt haltbar sind.

Kochen der salzsaurer Lösung führt dagegen in kurzer Zeit zur Ringspaltung und Nitrilbildung. In verdünnter Lauge sind die Verbindungen sämtlich instabil, unter Ringspaltung bilden sich bei Raumtemperatur die Ausgangsverbindungen zurück.

Während *Grill* und *Kresze*¹⁰⁾ das Hydrolyseprodukt der 1,3-Didehydroverbindung, nämlich das 2,4-Dihydro-2,1,3-benzothiadiazin-4-on mit Wasserstoffperoxid zum Dioxid oxidieren, gelingt die Oxidation der heterocyclischen Didehydroverbindung **I**¹⁾ ohne vorangehende Hydrolyse zu **31**.



Dies ist verständlich, da unsere Verbindungen, wie bereits erwähnt, nicht hydrolyseempfindlich sind. *Diels-Alder*-Reaktionen gelangen jedoch nicht.

Herrn Dr. Ph. *Fresenius*, Karlsruhe, und Herrn Dr. J. *Kurz*, Bayer AG, Wuppertal, danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR 33 und 20A in KBr (Beckman). *¹H-NMR-Spektren*: T-60 (Varian), TMS int. *UV-Spektren*: DB-GT (Beckman) in Methanol. *Schmp.*: Tottoli Gerät, unkorrt.

Allgemeine Darstellung der heterocyclischen Carbonsäureamide **1–18**

Methode 1:

30 mmol der heterocyclischen 2-Amino-3-cyano-Verbindung werden mit 60 g Polyphosphorsäure und 75,0 g Phosphorsäure (85 %) 5 h bei 110–120° gerührt. Die heiße Lösung wird auf Eis gegossen und nach dem Erkalten mit konz. Kalilauge vorsichtig neutralisiert. Die Substanz läßt man absetzen, wäscht mit viel Wasser nach und kristallisiert um.

Methode 2:

30 mmol des heterocyclischen Nitrils werden mit 150,0 g konz. Schwefelsäure versetzt und 5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach gießt man das Gemisch auf Eis und arbeitet wie oben beschrieben auf.

Substanz	Summenformel (Molmasse)	Eigenschaften Ausb. (% d. Th.)	Schmp. ° (Lösungsmittel)	Ber. Gef.	C	H	N
1	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O (367,4)	rötl. Krist. (89)	187–189 (Ethanol)	78,5 78,3	5,8 6,0		
2	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O (385,1)	rötl. Krist. (73)	158–160 (Ethanol)	78,8 78,0	6,1 6,1	11,0 11,0	
3	C ₂₃ H ₂₅ N ₃ O (359,2)	rötl. Krist. (83)	193–195 (Ethanol)	77,1 76,8	6,7 6,6		
4	C ₂₃ H ₂₇ N ₃ O (361,5)	rötl. Krist. (55)	120–122 (Dioxan)	76,4 76,0	7,5 7,3		
5	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O (291,3)	rötl. Krist. (85)	210–212 (Dioxan)	74,2 73,8	5,9 5,5		
6	C ₂₀ H ₂₁ N ₃ O (319,4)	rötl. Krist. (48)	185–188 (Ethanol)	75,2 74,4	6,6 6,4		
7	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ O (362,5)	rötl. Krist. (77)	158–160 (Dioxan)	72,9 71,9	7,2 7,0		
8	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂ (278,3)	gelbl. Krist. (68)	200 (Ethanol)	73,4 72,5	5,1 5,1	10,1 10,1	
9	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ O (263,6)	farbl. Krist. (66)	200–202 (Dioxan)	59,3 59,0	5,3 5,1		
10	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O (235,2)	farbl. Krist. (74)	140–142 (Ethanol)	66,6 66,8	8,6 8,9		
11	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ O (237,3)	farbl. Krist. (60)	106–108 (Ethanol)	65,8 65,3	9,8 10,1		
12	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ (154,2)	farbl. Krist. (65)	108–110 (Ethanol)	54,5 54,1	6,5 6,4		
13	C ₇ H ₁₀ N ₂ OS (170,2)	bräunl. Krist. (55)	176–178 (Ethanol)	49,4 49,4	5,9 5,7		
14	C ₈ H ₁₀ N ₂ OS (182,2)	bräunl. Krist. (25)	169–171 (Ethanol)	52,7 52,7	5,5 5,4	15,4 15,2	
15	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O (255,3)	rötl. Krist. (71)	208–210 (Ethanol)	70,6 71,2	6,7 6,8		
16	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269,3)	gelbl. Krist. (81)	153–155 (Ethanol)	71,3 71,1	7,1 7,4		
17	C ₉ H ₁₂ N ₂ OS (196,2)	farbl. Krist. (75)	186 ⁵⁾ (Ethanol)	55,1 55,3	6,2 6,4		
18	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ OS (210,2)	bräunl. Krist. (43)	183–186 (Ethanol)	57,1 56,9	6,7 6,75	13,3 13,4	

4-Phenyl-2,5-H-3,4-didehydro-thiophen-2-on (26)

4,9 g (20 mmol) 2-Amino-4-phenyl-thiophen-carbonsäure-3-ethylester löst man in 100 ml konz. Kalilauge und erhitzt 5 Std. zum Rückfluß. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle werden aus Benzol umkristallisiert. Hellgraue Kristalle, Schmp. 166–168°, Ausb. 1,2 g (34 % d.Th.). $C_{10}H_8OS$ (176,1) Ber.: C 68,1, H 4,6, S 18,2; Gef.: C 68,0, H 4,4, S 18,1. IR: 3030, 2930, 1655 cm^{-1} ; 1H -NMR (DMSO-d₆): δ (ppm) = 8,0–7,4 (m, H arom), 7,0 (2H), 4,75 (1H).

2,5-Diamino-3,4-dicyano-thiophen (27)

6,6 g (0,1 mol) Malonitril und 3,2 g (0,1 mol) gepulverter Schwefel werden in 25 ml Ethanol suspendiert. Unter starkem Rühren setzt man 12,5 ml Diethylamin zu, dabei erwärmt sich das Gemisch auf etwa 35°. Man rührt so lange, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Stehenlassen im Kühlschrank fällt ein hellgrünes Pulver aus, welches aus Dimethylformamid umkristallisiert wird. Ausb.: 2,26 g (30 % d.Th.), Schmp.: 242–246° (Zers.). Die Substanz stimmt in ihrem IR-Spektrum mit den Literaturangaben überein⁹.

Allgemeine Darstellung der 5,6-diphenylsubstituierten Pyrrolo- bzw. Furo[2,3-c]1,2,6-thiadiazin-4-one 19–25 und 28–30

Methode Aa:

20 mmol Säureamid werden heiß in Dioxan oder Chloroform gelöst und tropfenweise mit etwa 10 ml Thionylchlorid versetzt. Die ausgefallenen Kristalle werden mit Methanol gewaschen.

Methode Ab:

20 mmol des Säureamids versetzt man mit etwa 20 ml Thionylchlorid. Nach Beendigung der Reaktion (erkennbar an der Rotfärbung der Lösung) zieht man überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. ab, wäscht den Rückstand mit Methanol und kristallisiert aus dem angegebenen Lösungsmittel um.

Methode B:

10 mmol Säureamid löst man heiß in Chloroform und versetzt mit etwa 3 ml Schwefeldichlorid. Das Gemisch engt man nach Abklingen der Reaktion i. Vak. ein, wäscht und kristallisiert um.

Methode C:

10 mmol Säureamid erhitzt man 3 Std. am Rückfluß in einem Gemisch aus 5 ml Dischwefeldichlorid und 35 ml n-Hexan. Ohne daß die Substanz in Lösung geht, setzt sie sich zum Schwefelheterocyclus um. Nach dem Absaugen wäscht man mit viel n-Hexan und kristallisiert um.

Substanz	Summenformel (Molmasse)	Eigenschaften Ausb. (% d. Th.)	Schmp. ° (Lösungs- mittel)	Ber. Gef.	C	H	N	S
19	$C_{24}H_{17}N_3OS$ (395,2)	ziegelrote Krist. (84)	184–186 (Ethylacetat)		72,9	4,3	10,6	8,1
					71,9	4,2	10,3	8,6
20	$C_{25}H_{19}N_3OS$ (409,4)	ziegelrote Krist. (78)	161–163 (Ethylacetat)		73,5	4,65	10,3	7,8
					73,3	4,45	10,8	8,2
21	$C_{23}H_{21}N_3OS$ (387,3)	dunkelrote feine Krist. (95)	177–180 (Ethanol)		71,5	5,2	10,9	8,3
					70,9	5,5	10,5	8,6
22	$C_{23}H_{23}N_3OS$ (389,3)	ziegelrotes Pulver (90)	110 (Ethylacetat)		70,9	5,9	10,8	8,2
					70,0	6,1	10,5	8,4

Substanz	Summenformel (Molmasse)	Eigenschaften Ausb. (% d. Th.)	Schmp. ^o (Lösungs- mittel)	Ber. Gef.	C	H	N	S
23	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ OS (319,2)	ziegelrote Krist. (92)	242–246 (Ethylacetat)		67,7 66,7	4,1 4,2	13,2 12,8	10,1 10,4
24	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ OS (347,2)	rote Krist. (64)	100 (Zers.) (Ethylacetat)		69,1 68,4	4,9 4,35	12,1 11,9	9,2 9,7
25 : HCl	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₄ OS (427,7)	hellrote Krist. (60)	228–230 (Ethanol)		61,7 60,2	5,4 5,3	13,1 13,0	7,5 7,4
28	C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₂ S (306,2)	hellrotes Pulver (87)	220–223 (Ethanol)		66,6 66,3	3,3 3,4	9,2 9,0	10,5 10,0
29	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂ S ₂ (216,2)	gelbbraune Krist. (66)	206–208 (Ethanol)		38,9 38,6	3,7 3,7	13,0 12,8	29,7 30,7
30	C ₉ H ₁₀ N ₂ O ₂ S ₂ (242,2)	zitronengelbe Krist. (79)	196 (Ethanol)		44,6 43,5	4,2 4,15	11,6 11,3	26,5 26,4

Die Verbindungen **19–25** und **28** zeigen im UV-Spektrum ein Maximum bei 460 nm, im IR-Spektrum sind die Banden bei 1640 (C=O), 1120 und 1030 cm⁻¹ (–N=S=N–) charakteristisch.

1,4,7-Trihydro-5,6,7-triphenyl-pyrrolo[2,3-c]1,2,6-thiadiazin-4-on-2,2-dioxid (**31**)

20 mmol 2-Amino-1,4,5-triphenyl-pyrrol-3-carbonsäureamid¹⁾ werden nach Methode A zum Thiadiazin umgesetzt. 3,81 g (10 mmol) Thiadiazin werden in 50 ml Eisessig gelöst, danach läßt man 100 ml 35proz. Wasserstoffperoxidlösung zutropfen. Reaktionstemp. 30°. Nach etwa 3 Std. hat die Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen. Nach vorsichtigem Einengen kristallisieren feine, weiße Nadelchen aus. Schmp.: >300°, Ausb. 1,0 g (25 % d.Th.) C₂₃H₁₇N₃O₃S (415,2) Ber.: C 66,5 H 4,1 N 10,1; Gef.: C 65,6 H 4,2 N 10,3.

Literatur

** Auszugsweise vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 7.9.1976 in Frankfurt/Main.

*** Aus der Dissertation W. Offermann, Bonn 1977.

- 1 H.J. Roth und K. Eger, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 186 (1975).
- 2 M. Kim-Su, K. Eger und H.J. Roth, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 721 (1976).
- 3 H.J. Roth und K. Eger, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 179 (1975).
- 4 K. Gewalt, E. Schinke und H. Böttcher, Chem. Ber. 99, 94 (1966).
- 5 K. Gewalt et al., J. Prakt. Chem. 314, 303 (1972).
- 6 E.C. Taylor und R.W. Hendess, J. Am. Chem. Soc. 87, 1995 (1965).
- 7 D.H. Clemens, A.J. Bell und J.L. O'Brien, Tetrahedron Lett. 1965, 1487, 1491.
- 8 R. Mayer und U. Pleiß, Int. J. Sulfur Chem. 2, 285 (1973).
- 9 H. Grill und G. Kresze, Justus Liebig's Ann. Chem. 749, 171 (1971).
- 10 O. Hinsberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22, 2895 (1889).
- 11 M. Knollmüller, Monatsh. Chem. 102, 1055 (1971).