Arch. Pharm. (Weinheim) *320*, 749–755 (1987)

Stickstoffhaltige Derivate der Tetronsäure

Karl-Bernd Walter und Hans-Hartwig Otto*

Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg

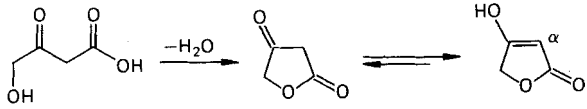
Eingegangen am 20. November 1986

Aus Tetronsäure (**TA**) werden die Hydrazide **1–4** und **10** und daraus zahlreiche Folgeprodukte (**9, 11–17**) dargestellt und charakterisiert.

Nitrogen-Containing Derivatives of Tetronic Acid

The hydrazides **1–4** and **10** are obtained from tetronic acid, and transformed into the derivatives **9** and **11–17**.

Tetronsäure (**TA**), das γ-Lacton der 4-Hydroxyacetessigsäure, kann als das cyclische Analogon des Acetessigesters (**AEE**) aufgefaßt werden. **TA** wurde 1896 durch *Wolff* und *Schwabe* aud Ethyl 2,4-dibromacetoacetat erstmals dargestellt[1].



TA

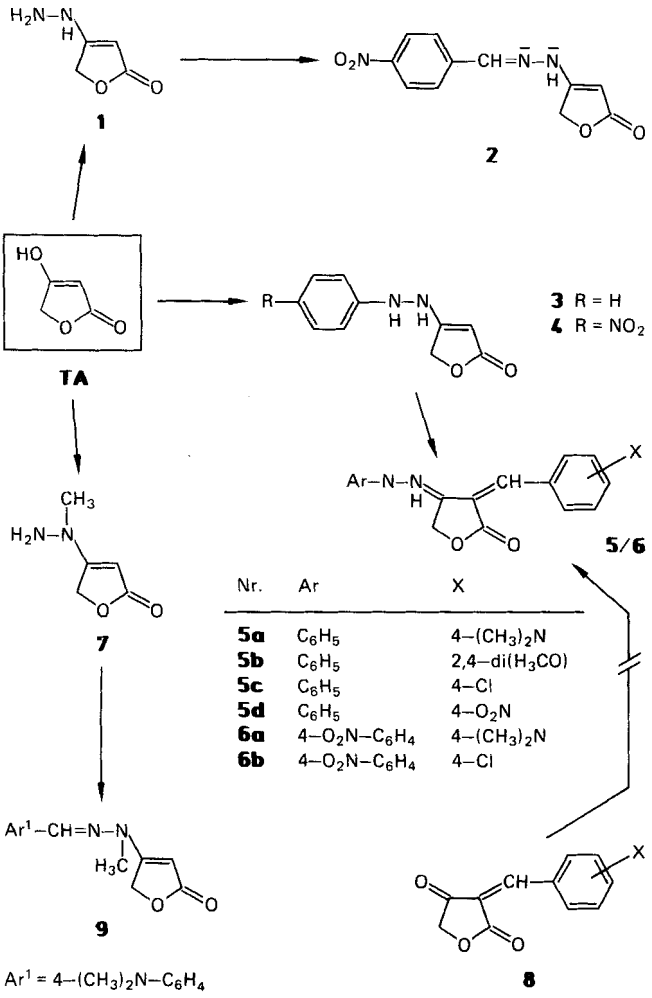
Heute wird **TA** aus Ethyl 4-chloracetoacetat technisch dargestellt[2]. Sie ist eine starke Säure (pKs = 3.76[3]), die sowohl in Wasser als auch in org. Lösungsmitteln löslich und deren α-Position elektrophilen Substitutionen gut zugänglich ist[4, 5]. Neben 5-Alkyl- und 5-Aryl-Derivaten[6] sind mehrere Umsetzungen unter Einbeziehung der C-4-Carbonylgruppe beschrieben[4, 7, 8]. 4-Amino-2(5*H*)-furanone, Tetronsäureamide, wurden von *Hiyama* u. Mit.[9] durch Ringschluß entspr. Vorstufen erhalten.

Hier wird über Reaktionen mit Hydrazinen – und Folgereaktionen – berichtet, die zeigen, daß **TA** im Gegensatz zu **AEE** mit diesen Reagentien in der Regel nur an C-4 und nicht mit der Estergruppe d. h. unter Öffnung des Lactonringes reagiert, was mit der auch bei anderen Reaktionen überraschenden Stabilität gegenüber alkalischen Reagentien in Einklang steht[10].

Setzt man **TA** in siedendem EtOH mit Phenylhydrazin[1] bzw. 4-Nitrophenylhydrazin um, so erhält man in guten Ausbeuten die 2′-Aryl-Hydrazide **3** und **4**. Mit Hydrazinhydrat ist auch das ebenfalls kristalline, nicht substituierte **1** zugänglich. Hingegen erhielten wir mit Methylhydrazin unter ähnlichen Bedingungen in Übereinstimmung mit *Gelin*[11] ausschließlich das 1′-Methylhydrazid **7**, dessen Struktur durch das mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd erhältliche Kondensationsprodukt **9** bestätigt wird. Aus **1** erhält man analog **2**. Umsetzungen mit arom. Aldehyden[5, 8] in Gegenwart von PTS geben aus **3** die Aryliden-phenylhydrazono-Derivate **5** und aus **4** die entspr. Nitro-Derivate **6**. Die Darstellung von **5** bzw. **6** aus den Arylidenderivaten[12] **8** gelang nicht.

0365-6233/87/0808-749 $ 02.50/0

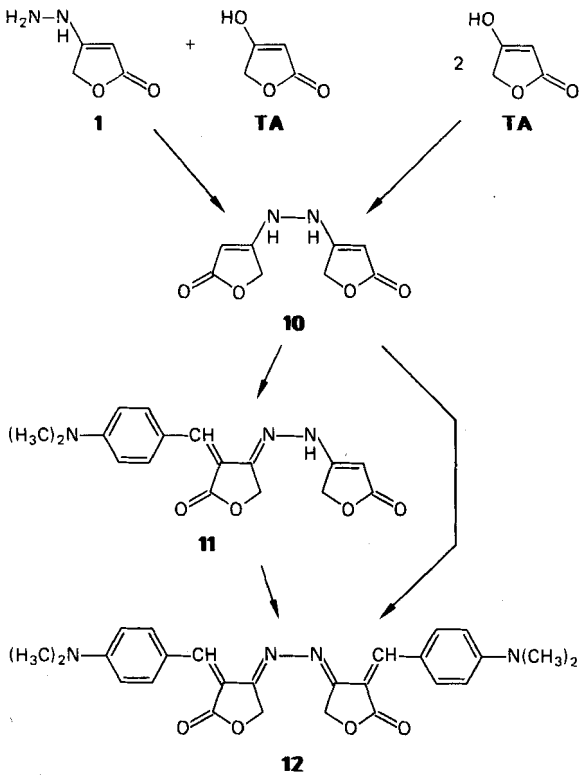
© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1987



Nr.	Ar	X
5a	C_6H_5	4–$(CH_3)_2N$
5b	C_6H_5	2,4–di(H_3CO)
5c	C_6H_5	4–Cl
5d	C_6H_5	4–O_2N
6a	4–O_2N–C_6H_4	4–$(CH_3)_2N$
6b	4–O_2N–C_6H_4	4–Cl

Bei der Darstellung von **1** tritt das Bistetronsäurehydrazid **10** bis zu 30 % als Nebenprodukt auf, das gezielt in guter Ausbeute entweder aus **1** und **TA** oder aus 2 **TA** und Hydrazinhydrat erhältlich ist, und aus dem mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd je nach molarem Verhältnis die intensiv farbigen Verbindungen **11** und/oder **12** erhalten werden.

Wolfbeis und *Junek*[13] beschreiben die Reaktion von **TA** mit Anilin und o-Ameisensäureester zu **13**. Das Analoge **14** konnten wir aus **TA** und Methoxy-bis(dimethylamino)methan erhalten, während *Gelin*[14] etwa gleichzeitig die Darstellung aus **TA** und Dimethylformamid-diethylacetal beschreibt. Das Butylthio-Derivat **17** entsteht als E/Z Gemisch (45:55) sowohl aus **14** als auch aus dem durch Reaktion von **TA** mit o-Ameisensäureester erhältlichen **16**. Von den weiteren Reaktionsmöglichkeiten von **14** erscheint uns besonders die mit Guanidincarbonat in 60–70 proz. Ausbeute verlaufende



Synthese des u. W. noch nicht beschriebenen 2-Aminofuro[3,4-d]pyrimidin-5-ons (**15**) interessant. Die Struktur dieser als Hydrat kristallisierenden Verbindung ist durch Analyse und spektrale Daten gesichert.

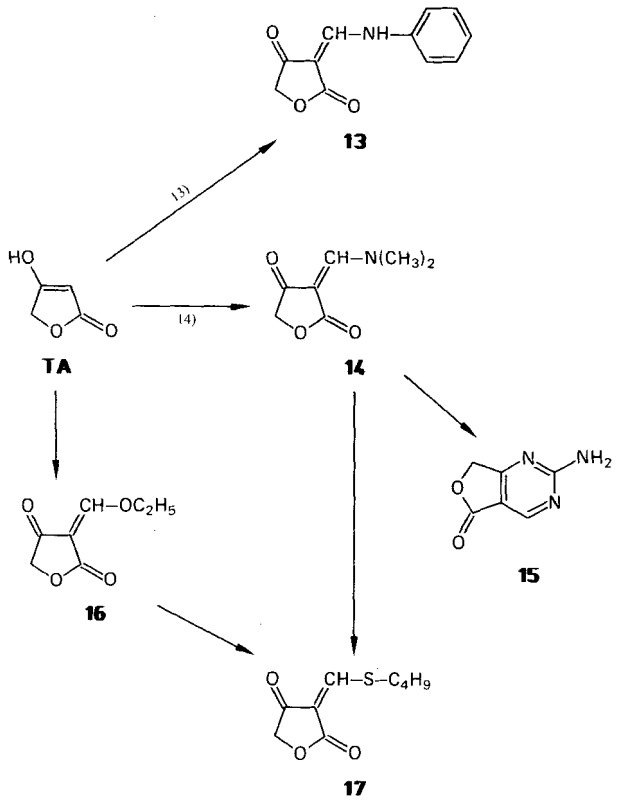
Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt, für die Unterstützung unserer Arbeiten und der LONZA AG, Basel, für freundlicherweise zur Verfügung gestellte Tetronsäure.

Experimenteller Teil

Schmp.: (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop, Reichert AG, Wien. – *IR-Spektren* (KBr): Perkin-Elmer IR 1310, Beckman IR 4240. – *NMR-Spektren*: Varian T60, Bruker WP80 und WM250; δ-Werte aus 60 MHz Spektren, falls nicht anders angegeben; TMS inn. Standard; Meßtemp. etwa 37°; Lösungsmittel $CDCl_3$, falls nicht anders angegeben. – *UV/VIS-Spektren*: Beckmann 25. – *Elementaranalysen*: Pharmazeutisches Institut der Universität Freiburg.

4-Hydrazido-2(5H)-furanon (**1**)

Zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 0.3 g (6 mmol) Hydrazinhydrat in 5 ml EtOH werden während 90 min 0.5 g (5 mmol) **TA** in 25 ml EtOH getropft. Dabei wird die Temp. schrittweise auf ca. 30° reduziert. Nach etwa 2.5 h ist die Lösung vollständig zugetropft, man rührt noch 1 h weiter. Nach 12 h im Kühlschrank wird der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand



wird zusammen mit dem Niederschlag aus EtOH umkristallisiert. Ausb. 0.32 g (56 %), farblose Kristalle, Schmp. 148–150°. – IR: 3330, 3240 (NH), 1710 (C=O), 1650 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR ([D_6]-DMSO): δ (ppm) = 4.58 (s, 1H, CH), 4.66 (s, 2H, OCH_2), 8.48 (s, 3H, NH). – $C_4H_6N_2O_2$ (114.1) Ber. C 42.1 H 5.29 N 24.5 Gef. C 42.3 H 5.35 N 24.3.

4-[2-(4-Nitrobenzyliden)hydrazido]-2(5H)-furanon **(2)**

0.11 g (1 mmol) **1** werden in 20 ml EtOH und 0.5 ml ethanol. HCl gelöst und mit 0.17 g (1.1 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann wird der Niederschlag abgetrennt. Ausb. 0.15 g (60 %), gelbe Kristalle, Schmp. 242–244° (EtOH/Nitromethan). – IR: 3240 (NH), 1715 (C=O), 1510, 1340 cm^{-1} (NO_2). – ^{1}H-NMR ([D_6]-Aceton): δ (ppm) = 5.02 (s, 2H, OCH_2), 5.07 (s, 1H, CH), 7.8–8.5 (m, 5H, aromat. + olef.), 11.92 (s, 1H, NH). – $C_{11}H_9N_3O_4$ (247.2) Ber. C 53.4 H 3.66 N 17.0 Gef. 53.7 H 3.85 N 16.8.

4-(4-Nitrophenylhydrazido)-2(5H)-furanon **(4)**

Zu 0.76 g (5 mmol) 4-Nitrophenylhydrazin in 20 ml schwach siedendem EtOH werden 0.5 g (5 mmol) **TA** in 15 ml Wasser getropft. Es wird 2 h unter Rückfluß erwärmt, nach dem Abkühlen 12 h im Kühlschrank belassen und der gebildete Niederschlag abgetrennt. Ausb. 0.96 g (82 %), orange Kristalle, Schmp. 219–220° (EtOH). – IR: 3260 (NH), 1685 (C=O), 1500, 1345 cm^{-1} (NO_2). – ^{1}H-NMR ([D_6]-Aceton/[D_6]-DMSO 1:1): δ (ppm) = 4.62 (s, 1H, CH), 4.80 (s, 2H, OCH_2), 6.7–8.2 (m, 4H, aromat.), 9.18 (s, 1H, NH), 9.47 (s, 1H, NH). – $C_{10}H_9N_3O_4$ (235.2) Ber. C 51.1 H 3.85 N 17.9 Gef. C 51.3 H 3.99 N 17.7.

3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-4-phenylhydrazonotetrahydro-2-furanon **(5a)**

0.57 g (3 mmol) **3** werden mit 0.51 g (3.5 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd und einer Spatelspitze PTS in 40 ml EtOH 5 h bei 60° gerührt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat weitere 5 h bei gleicher Temp. gerührt. Die vereinigten Niederschläge werden umkristallisiert. Ausb. 0.58 g (60 %), dunkelrote Kristalle, Schmp. 230–231° ($CHCl_3$/Petrolether). – IR: 3280 (NH), 1725 cm^{-1} ((C=O). – ^{1}H-NMR ([D_6]-Aceton/[D_6]-DMSO 1:1): δ (ppm) = 3.13 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.00 (s, 2H, OCH_2), 6.6–8.6 (m, 10 H, aromat. + olef.), 9.13 (s, 1H, NH). – $C_{19}H_{19}N_3O_2$ (321.4) Ber. C 71.0 H 5.95 N 13.1 Gef. C 70.9 H 5.85 N 13.3.

3-(2,4-Dimethoxybenzyliden)-4-phenylhydrazonotetrahydro-2-furanon **(5b)**

Wie **5a** aus 0.19 g (1 mmol) **3** und 0.16 g (2 mmol) 2,4-Dimethoxybenzaldehyd. Ausb. 0.12 g (35 %), orangerote Kristalle, Schmp. 185–186° (EtOH). – IR: 3310 (NH), 1735 cm^{-1} (C=O). – ^{1}H-NMR ([D_6]-Aceton/$CDCl_3$ 1:1): δ (ppm) = 3.96 (s, 6H, OCH_3), 5.02 (s, 2H, OCH_2), 8.83 (s, 1H, NH), 6.5–9.5 (m, 9H, aromat. + olef.). – $C_{19}H_{18}N_2O_4$ (338.3) Ber. C 67.4 H 5.36 N 8.3 Gef. C 67.7 H 5.56 N 8.0.

3-(4-Chlorbenzyliden)-4-phenylhydrazonotetrahydro-2-furanon **(5c)**

Wie **5a** aus 0.29 g (1.5 mmol) **3** und 0.28 g (2 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd bei 40°. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.1 g (19 %), rote Kristalle, Schmp. 189–191°. – IR: 3280 (NH), 1730 cm^{-1} (C=O). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 4.80 (s, 2H, OCH_2), 6.6–7.5 (m, 10 H, aromat. + olef.), 8.33 (s, 1H, NH). – $C_{17}H_{13}ClN_2O_2$ (312.7) Ber. C 65.3 H 4.18 Cl 11.3 N 9.0 Gef. C 65.1 H 4.27 Cl 11.2 N 9.0.

3-(4-Nitrobenzyliden)-4-phenylhydrazonotetrahydro-2-furanon **(5d)**

Wie **5a** aus 0.57 g **3** und 0.53 g (3.5 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 50 ml EtOH, 15 h unter Rückfluß erhitzen. Ausb. 0.05 g (5 %), dunkelrote Kristalle, Schmp. 212–213° ($CHCl_3$/Petrolether). – IR: 3310 (NH), 1740 (C=O), 1540, 1340 cm^{-1} (NO_2). – $C_{17}H_{13}N_3O_4$ (323.3) Ber. C 63.2 H 4.05 N 13.0 Gef. C 62.9 H 4.18 N 12.8.

3-(4-Dimethylaminobenzyliden)-4-(4-nitrophenylhydrazono)tetrahydro-2-furanon **(6a)**

0.4 g (1.7 mmol) **4**, 0.3 g (2 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd und eine Spatelspitze PTS werden in 50 ml EtOH 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 h im Kühlschrank wird der Niederschlag abgetrennt. Ausb. 0.38 g (61 %), dunkelrote Kristalle, Schmp. 267–268° (EtOH/THF 5:1). – IR: 3400, 3250 (NH), 1720 (C=O), 1520, 1320 cm^{-1} (NO_2). – ^{1}H-NMR. ([D_6]-Aceton/[D_6]-DMSO 1:1): δ (ppm) = 3.14 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5.16 (s, 2H, OCH_2), 6.8–8.8 (m, 9H, aromat. + olef.), 10.46 (s, 1H, NH). – $C_{19}H_{18}N_4O_4$ (366.4) Ber. C 62.3 H 4.95 N 15.3 Gef. C 62.1 H 4.93 N 15.0.

3-(4-Chlorbenzyliden)-4-(4-nitrophenylhydrazono)tetrahydro-2-furanon **(6b)**

Wie **6a** aus 0.7 g (3 mmol) **4** und 0.56 g (4 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd, 20 h Rückfluß. Der nach Abkühlen ausgefallene Niederschlag wird abgetrennt, das Filtrat i. Vak. eingeengt, die vereinigten Niederschläge werden zunächst aus EtOH, dann aus Nitromethan umkristallisiert. Ausb. 0.27 g (25 %), dunkelrote Kristalle, Schmp. 233–235°. – IR: 3310 (NH), 1745 (C=O), 1505, 1320 cm^{-1} (NO_2). – ^{1}H-NMR ([D_6]-DMSO): δ (ppm) = 5.15 (s, 2H, OCH_2), 7.2–8.7 (m, 9H, aromat. + olef.), 10.65 (s, 1H, NH). – $C_{17}H_{12}ClN_3O_4$ (357.8) Ber. C 57.1 H 3.38 Cl 9.9 N 11.7 Gef. C 57.2 H 3.58 Cl 9.7 N 11.8.

4-(1-Methylhydrazido)-2(5H)-furanon **(7)**

Zu einer 40° warmen Lösung von 0.16 g (3.5 mmol) Methylhydrazin in 5 ml EtOH werden 0.3 g (3 mmol) **TA** in 20 ml EtOH langsam getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand durch wenig EtOH/Ether zur Kristallisation gebracht und aus Dioxan/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 0.18 g(47 %), farblose Kristalle, Schmp. 134–138° (Lit.[11] 147°). – IR: 3300, 3200 (NH), 1720 (C=O), 1650 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR ([D_6]-Aceton): δ (ppm) = 3.15 (s, 3H, NCH_3), 4.48 (s, 1H, CH), 4.67 (s, 2H, NH_2), 4.78 (s, 2H, OCH_2). – $C_5H_8N_2O_2$ (128.1) Ber. C 46.9 H 6.29 N 21.9 Gef. C 47.1 H 6.35 N 21.7.

4-[2-(4-Dimethylaminobenzyliden)-1-methylhydrazido]-2(5)-furanon **(9)**

Wie **2** aus 0.13 g (1 mmol) **7** und 0.16 g (1.1 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd bei ca. 40° in 1 h. Der Niederschlag wird mit $NaHCO_3$-Lsg., Wasser und EtOH gewaschen. Ausb. 0.18 g (69 %), hellrosa Kristalle, Schmp. 235–237°. – IR: 1725 (C=O), 1635 (C=N), 1605 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 3.02 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 3.30 (s, 3H, NCH_3), 4.86 (s, 1H, CH), 5.10 (s, 2H, OCH_2), 6.5–7.7 (m, 5H, aromat. + olef.). – $C_{14}H_{17}N_3O_2$ (259.3) Ber. C 64.8 H 6.60 N 16.2 Gef. C 64.6 H 6.52 N 16.4.

1,2-Bis(5-oxo-2H-3-furyl)hydrazin **(10)**

0.5 g (10 mmol) Hydrazinhydrat in 10 ml EtOH werden zu einer auf 50° erwärmten Lösung von 2 g (20 mmol) TA in 20 ml EtOH getropft und bei 50° 2 h gerührt. Dabei bildet sich ein Niederschlag; zur vollständigen Ausfällung wird über Nacht im Kühlschrank belassen. Dann filtriert man das Reaktionsprodukt ab und bringt das Filtat i. Vak. zur Trockene. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus nicht umgesetzter **TA**, die erneut mit Hydrazinhydrat umgesetzt wird. Ausb. 1.63 g (83 %), farblose Kristalle, Schmp. 236–237°. – IR: 3430–3050 (NH), 1715 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR ([D_6]-DMSO): δ (ppm) = 4.78 (s, 4H, OCH_2), 4.79 (s, 2H, CH), 9.58 (s, 2H, NH). – $C_8H_8N_2O_4$ (196.2) Ber. C 49.0 H 4.10 N 14.3 Gef. C 49.2 H 4.29 N 14.1.

4-{[2-(4-Dimethylaminobenzyliden)-5-oxotetrahydro-3-furyliden]hydrazido}-2(5H)-furanon **(11)**

Zu einer siedenden Lösung von 0.19 g (1 mmol) **10** und einer Spatelspitze PTS in 3 ml DMF werden 0.15 g (1 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 ml EtOH getropft. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird der Niederschlag abgetrennt. Ausb. 0.21 g (64 %), rote Kristalle, Schmp. 257–258° (DMSO). – IR: 1725, 1690 cm^{-1} (C=O). – UV (DMF): λ_{max} = 276, 499 nm. – ^{1}H-NMR ([D_6]-DMSO): δ (ppm) = 3.25 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 4.6 (bs, 2H, OCH_2 [C-2']), 5.36 (s, 2H, OCH_2 [C-5]), 6.00 (s, 1H, CH), 6.8–8.8 (m, 5H, aromat. + olef.). – $C_{17}H_{17}N_3O_4$ (327.3) Ber. C 62.4 H 5.23 N 12.8 Gef. C 62.3 H 5.19 N 12.9.

3,3'-Azino-bis[4-(4-dimethylaminobenzyliden)tetrahydro-5-furanon] **(12)**

0.19 g (1 mmol) **10** werden mit 0.3 g (2 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd und einer Spatelspitze PTS in 10 ml DMF auf 60° erwärmt. Der nach 2–3 h abgeschiedene Niederschlag wird nach Abkühlen abgetrennt und mit DMF ausgekocht. Ausb. 0.08 g (33 %), grünlich-purpur schimmernde Kristalle, Schmp. > 350° (Zers.). – IR: 1745 cm^{-1} (C=O). – UV (DMF): λ_{max} = 278; 585 nm. – $C_{26}H_{26}N_4O_4$ (458.5) Ber. C 68.1 H 5.71 N 12.2 Gef. C 67.8 H 5.68 N 12.1.

3-Dimethylaminomethylen-tetrahydro-2,4-furandion **(14)**[14]

0.25 g (2.5 mmol) **TA** werden mit 0.4 g (3 mmol) Methoxy-bis(dimethylamino)methan 30 min auf 50–60° erwärmt. Nach Abkühlen wird der gebildete Niederschlag abgetrennt und mit kaltem Ether gewaschen. Ausb. 0.31 g (80 %), orange Kristalle, Schmp. 147–148° (EtOH/Hexan). – IR: 1740, 1655 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 3.40 (s, 3H, NCH_3), 3.82 (s, 3H, NCH_3), 4.45 (s, 2H, OCH_2), 7.48 (s, 1H, CH). – $C_7H_9NO_3$ (155.1) Ber. C 54.2 H 5.85 N 9.0 Gef. C 54.1 H 5.95 N 9.1.

2-Aminofuro[3,4-d]pyridin-5(7H)-on-dihydrat **(15)**

0.25 g (1.5 mmol) $Ba(OH)_2$, 0.27 g (1.5 mmol) Guanidincarbonat und 0.23 g (1.5 mmol) **14** werden in 20 ml 60proz. wäßrigem EtOH 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird $BaCO_3$ abgetrennt, das Filtrat i.Vak. eingeengt und der Rückstand aus Pyridin/Essigester umkristallisiert. Ausb. 0.17 g (61 %), farblose Kristalle, Schmp. 78–80°, Entweichen des Kristallwassers, und 113–115°. – IR: 3430–3200 (NH), 1745 (C=O), 1675 (C=N), 1610 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR ([D_5]-Pyridin, 80 MHz): δ (ppm) = 4.41 (s, 2H, OCH_2), 8.44 (bs, 6H, NH_2 + 2 Wasser), 9.97 (s, 1H, CH). – $C_6H_5N_3O_2 \cdot 2\ H_2O$ (187.2) Ber. C 38.5 H 4.84 N 22.5 Gef. C 38.2 H 4.99 N 22.5. – Die thermogravimetrische Untersuchung zeigt, daß **15** bei 84–85° 7.5 % Gewicht verliert.

(E/Z)-3-Ethoxymethylen-tetrahydro-2,4-furandion **(16)**

0.5 g (5 mmol) **TA** werden unter Argon mit 3.7 g (25 mmol) Orthoameisensäureethylester 2 h zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und 24 h im Kühlschrank wird der Niederschlag unter Argon abgetrennt und aus CCl_4 umkristallisiert. Ausb. 0.47 g (60 %), orangegelbe Kristalle, Schmp. 89–92°. – IR: 1755, 1700 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR (80 MHz): δ (ppm) = 1.53 (t, 3H, CH_3), 4.35–4.72 (q, 2H, CH_2), 4.51, 4.55 (2s, 2H, OCH_2), 7.74, 7.94 (2s, H, CH). – $C_7H_8O_4$ (156.1) Ber. C 53.8 H 5.16 Gef. C 53.6 H 5.21. – Das Isomerenverhältnis E/Z beträgt 42:58.

(E/Z)-3-Butylthiomethylen-tetrahydro-2,4-furandion **(17)**

A: 0.31 g (2 mmol) **16** werden in THF unter N_2 mit 0.19 g (2.1 mmol) Butanthiol und einigen Kristallen PTS 12 h auf 50–60° erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch wenig Ether zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.21 g (53 %).
B: wie vorstehend, jedoch aus **14** und äquimol. Mengen Buthanthiol und PTS durch 20 h Erwärmen unter Rückfluß.
Schmp. 57–60° (Ether). – IR: 1760, 1700 (C=O), 1555 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR: δ (ppm) = 0.95 (t, 3H, CH_3), 1.15–2.0 (m, 4H, $(CH_2)_2$), 3.10 (t, 2H, SCH_2), 4.55, 4.60 (2s, 2H, OCH_2), 8.55, 8.65 (2s, H, CHS). – $C_9H_{12}O_3S$ (200.2) Ber. C 54.0 H 6.03 S 16.0 Gef. C 54.1 H 6.03 S 16.1. – Das Isomerenverhältnis E/Z beträgt 45:55. – *Z-Isomer*, durch fraktionierende Kristallisation aus Ether, Schmp. 72–73°, – IR: 1740, 1690 (C=O), 1550 cm^{-1} (C=C). – ^{1}H-NMR (80 MHz): δ (ppm) = 0.95 (t, 3H, CH_3), 1.15–2.0 (m, 4H, $(CH_2)_2$), 3.10 (t, 2H, SCH_2), 4.55 (s, 2H, OCH_2), 8.55 (s, H, CHS).

Literatur

1 L. Wolff und C. Schwabe, Liebigs Ann. Chem. *291*, 231 (1896).
2 K. J. Boosen, Swiss Pat. 529128 (1972), R. Miller und L. Tenud, Swiss Pat. Appl. 3982/81, 3983/81 (1981), 604/84 (1984).
3 W. D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. *60*, 859 (1938).
4 S. Gelin, P. Pollet, J. Heterocycl. Chem. *12*, 787 (1975).
5 D. G. Schmidt und H. Zimmer, ibid. *20*, 787 (1983).
6 L. R. Krepski, L. E. Lynch, S. M. Heilmann und J. K. Rasmussen, Tetrahedron Lett. *26*, 981 (1985).
7 E. A. Fehnel, J. A. Deyrup und M. B. Davidson, J. Org. Chem. *23*, 1996 (1958).
8 D. G. Schmidt, P. D. Seemuth und H. Zimmer, ibid. *48*, 1914 (1983).
9 T. Hiyama, H. Oishi und H. Saimoto, Tetrahedron Lett. *26*, 2459 (1985).
10 K.-B. Walter, Dissertation Freiburg 1984.
11 S. Gelin und P. Pollet, J. Heterocycl. Chem. *16*, 505 (1979).
12 H. Zimmer, W. W. Hillstrom, J. C. Schmidt, P. D. Seemuth und R. Voegeli, J. Org. Chem. *43*, 1541 (1978).
13 O. S. Wolfbeis und H. Junek, Z. Naturforsch. *34b*, 283 (1979).
14 S. Gelin und B. Chantegrel, J. Heterocycl. Chem. *18*, 663 (1981).

[Ph 274]