

Thion- und Dithioester, 52. Mitt.<sup>1)</sup>:

## Zur Reaktion von Dithionmalonestern mit *N,N*-Dimethylformamidacetalen

Klaus Hartke\* und Andreas Kraska

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 22. Januar 1992

Bei der Reaktion der Dithionmalonester **1** mit den Formamidacetalen **2** entsteht ein Gemisch der 2-(Dialkylaminomethylen)dithionmalonester **4** und der Thionacrylester **6**. Die Kondensation von **4** mit Hydrazinen liefert die Pyrazole **7** und **8**, mit Hydroxylaminsulfonsäure die Isothiazole **10** und mit Amidinen die Pyrimidine **11-13**.

**Thiono and Dithio Esters, LII<sup>1)</sup>: Reaction of Dithiono Malonates with *N,N*-Dimethylformamide Acetals**

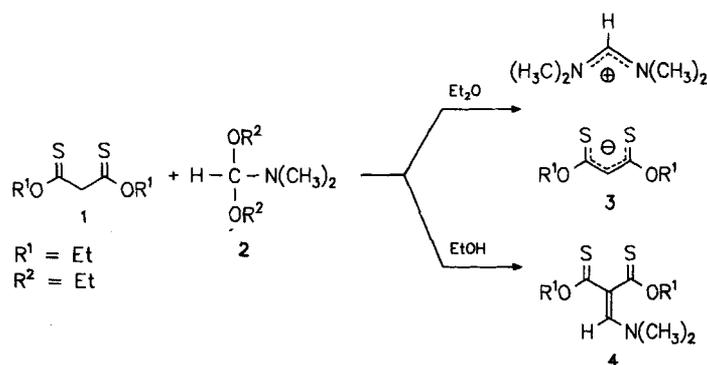
The reaction of the dithiono malonates **1** with the formamide acetals **2** leads to the 2-dialkylaminomethylene dithionomalonates **4** and the thiono acrylates **6**. The condensation of **4** with hydrazines gives rise to the pyrazoles **7** and **8**, with hydroxylamine sulfonic acid to the isothiazoles **10**, and with amidines to the pyrimidines **11-13**.

Wir haben kürzlich gezeigt, daß der Reaktionsablauf bei der Umsetzung von Dithiomalonsäure-*O,O*-diethylester (**1a**) und *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (**2a**) entscheidend vom Lösungsmittel abhängt<sup>2)</sup>: In Diethylether erhielten wir bei Raumtemp. das *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidiniumsalz des Dithiomalonsäure-*O,O*-diethylesters (**3a**) und in Ethanol den 2-(Dimethylaminomethylen)dithiomalonsäure-*O,O*-diethylester (**4a**). Ein weiteres Studium der Reaktion in Ethanol hat gezeigt, daß die Verhältnisse jedoch komplizierter sind, als wir zunächst angenommen hatten (Schema 1).

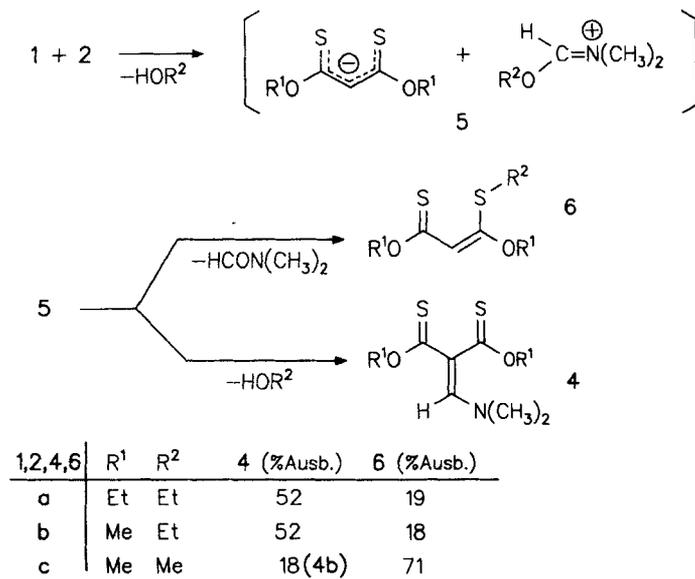
Unsere derzeitigen Kenntnisse über Amidacetale<sup>3)</sup> lassen vermuten, daß nach ionischem Zerfall von **2** in ein Alkoholat-Anion und ein Iminium-Kation unter Deprotonierung von **1** die Zwischenstufe **5** entsteht. Das Anion von **5** kann entweder durch sein Kation am Schwefel zu **6** alkyliert werden, oder es kondensiert mit seinem Kation am mittleren Kohlenstoff unter Bildung von **4**. Welcher Reaktionsweg bevorzugt ist, hängt erwartungsgemäß weniger von der alkoholischen R<sup>1</sup>-Gruppe im Ester **1** ab (vgl. **4a/6a** mit **4b/6b**) als vielmehr von der R<sup>2</sup>-Gruppe im Formamidacetal **2**. Da ein Methyltransfer leichter erfolgt als ein Ethyltransfer, entsteht im Falle **4c/6c** bevorzugt das Methylierungsprodukt **6c** (Schema 2).

Mit unsubstituiertem Hydrazin bildet **4** unter Eliminierung von Dimethylamin und H<sub>2</sub>S die Pyrazole **7** (z.B. R<sup>1</sup> = Et, R<sup>3</sup> = H)<sup>2)</sup>. Mit Methylhydrazin und **4a** erhielten wir ein sc nicht trennbares 1:2-Gemisch der isomeren Pyrazole **7a** und **8a**, aus dem **7a** nach einiger Zeit kristallin ausfiel. Die Isomerenzuordnung ist NMR-spektroskopisch möglich: **7a** zeigt einen NOE-Effekt zwischen N-CH<sub>3</sub> und 5-H<sup>4)</sup>, außerdem erkennt man eine kleine <sup>4</sup>J-Kopplung zwischen den genannten Protonen im 400 MHz-NMR-Spektrum. Mit Phenylhydrazin und **4a** oder **4b** entsteht nur jeweils ein Pyrazolisomer und zwar **8b** bzw. **8c**. Hier läßt sich die Isomerenzuordnung über einen NOE-Effekt zwischen den *ortho*-Wasserstoff des Phenylrings und der 5-Methoxygruppe treffen.

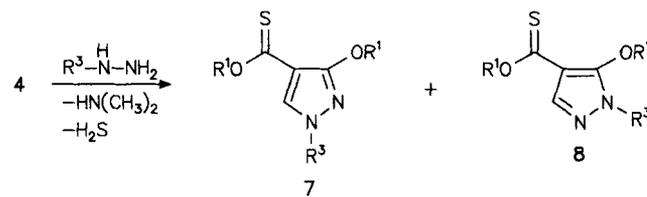
Ein überraschendes Ergebnis beobachteten wir bei der Kondensation von **4** mit Hydroxylamin. Statt des erwarteten Isoxazols **9** isolierten wir das Isothiazol **10**. Danach reagiert das Hydroxylamin als Aminierungsmittel, wobei durch nucleophilen Angriff eines Thiocarbonylschwefels am Hydroxylamin eine N-S-Bindung entsteht unter gleichzeitigem Austritt der OH-Gruppe. Setzt man Hydroxyl-



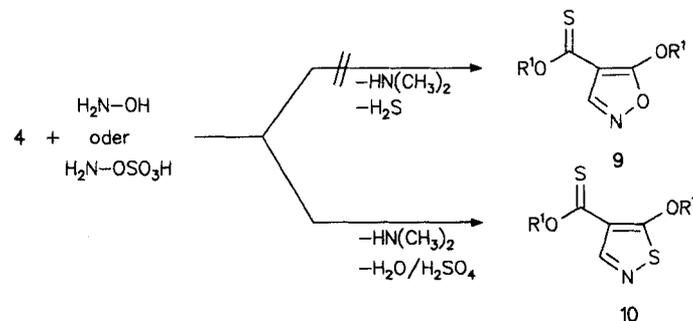
Schema 1



Schema 2



7,8	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	7 (%Ausb.)	8 (%Ausb.)
a	Et	Me	ca. 16	ca. 33
b	Et	Ph	-	75
c	Me	Ph	-	72



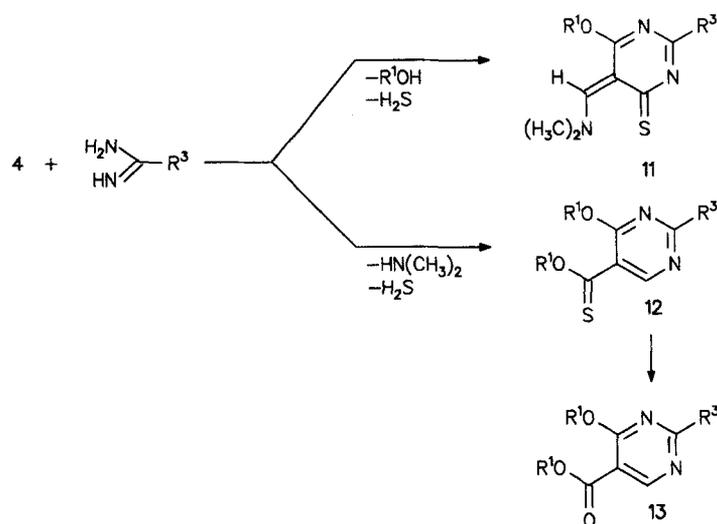
10	R <sup>1</sup>	%Ausb.
a	Et	89
b	Me	88

Schema 3

aminsulfonsäure als wirksames Aminierungsmittel ein, so erhält man die Isothiazole **10a** und **10b** in hoher Reinheit und nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 3).

Bei der Kondensation von **4** mit Amidinen können verschiedene Produkte gebildet werden. Wir hatten in Lit.<sup>2)</sup> bei der Umsetzung von **4a** mit Acetamidin ausschließlich das

5-(Dimethylaminomethylen)-6-ethoxy-2-methyl-5H-pyrimidin-4-thion in 80proz. Ausbeute erhalten. Auch **4b** liefert mit Acetamidin laut NMR-Spektren des Rohproduktes ausschließlich **11a**. Mit Benzamidin ergibt **4a** jedoch das Pyrimidin **12b** als Hauptprodukt (Rohausbeute laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ca. 36%) und das Pyrimidin **11b** nur als



11-13	R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	11 (%Ausb.)	12 (%Ausb.)	13 (%Ausb.)
a	Me	Me	74	—	—
b	Et	Ph	23	31	5

Schema 4

Nebenprodukt (ca. 23%). Bei der anschließenden Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel erleidet **12b** noch eine partielle Entschwefelung unter Bildung von **13b** (Schema 4).

Die vorstehenden Beispiele zeigen, daß bei der Synthese der 2-(Dialkylaminomethylen)dithionmalonsäureester **4** schon geringfügige strukturelle Veränderungen der Edukte zu einem anderen Produktspektrum führen können. Dies gilt auch für die Kondensation des hochreaktiven **4** mit Stickstoffnucleophilen zu heterocyclischen Ringsystemen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gerät 398 der Fa. Perkin-Elmer.- NMR-Spektren (TMS als innerer Standard): T 60 (Meßtemp. 37°C) der Fa. Varian und JNM-FX-100 (25°C) sowie JNM-GX-400 (20°C) der Fa. Jeol.- Massenspektren: Vacuum Generators 70-70 bei 70 eV.- Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heitzschmikroskop HM-Lux.

### 2-(Dimethylaminomethylen)dithiomalonensäure-*O,O*-diethylester (**4a**) und (*Z*)-3-Ethoxy-3-ethylthio-thioacrylsäure-*O*-ethylester (**6a**)

Eine Lösung von 7.69 g (40 mmol) Dithiomalonensäure-*O,O*-diethylester (**1a**) in 90 ml wasserfreiem Ethanol wird mit 11.78 g (80 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (**2**) 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Eindampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein rotes Öl, das an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> 2:1 flashchromatographiert wird<sup>5)</sup>. Man erhält als erste gelbe Fraktion 1.67 g (19%) **6a**, als weitere Fraktion 5.2 g (52%) **4a** (nach Umkristallisation).

**4a**: Gelbe Kristalle vom Schmp. 61°C (n-Hexan), Lit.<sup>2)</sup>: 63°C (Ethanol). Spektroskopische Daten: Lit.<sup>2)</sup>.

**6a**: Gelbes Öl vom Sdp. 110-113°C/0.05 Torr, Lit.<sup>2)</sup>: Sdp. 105-108°C/0.02 Torr. Spektroskopische Daten: Lit.<sup>2)</sup>.

### 2-(Dimethylaminomethylen)dithiomalonensäure-*O,O*-dimethylester (**4b**) und (*Z*)-3-Ethylthio-3-methoxy-thioacrylsäure-*O*-methylester (**6b**)

Aus 3.30 g (20 mmol) Dithiomalonensäure-*O,O*-dimethylester (**1b**) und 5.89 g (40 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-diethylacetal (**2**) analog **4a/6a**. Die erste gelbe Fraktion enthält 680 mg (18%) **6b**, eine weitere Fraktion 2.3 g (52%) **4b** (nach Umkristallisation).

**4b**: Gelbe Kristalle vom Schmp. 57°C (Ethanol).- C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (219.3) Ber. C 43.8 H 5.97 N 6.4 S 29.2 Gef. C 43.7 H 5.81 N 6.3 S 28.8.- MS (70 eV, 60°C): *m/z* = 219 (82%) M<sup>+</sup>, 204 (100).- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.02 (1H, s, CH), 4.09 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 3.08 (6H, bs, NCH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 210.6 (C=S), 155.3 (CH), 117.4 (C-2), 58.3 und 58.1 (OCH<sub>3</sub>), 40-50 (sehr breit, NCH<sub>3</sub>).

**6b**: Gelbes Öl, nicht destillierbar wegen thermischer Umalkylierungen.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.12 (1H, s, 2-H), 4.05 und 3.85 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>), 2.89 (2H, q, SCH<sub>2</sub>), 1.30 (3H, t, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### (*Z*)-3-Methoxy-3-methylthio-thioacrylsäure-*O*-methylester (**6c**)

Aus 8.21 g (50 mmol) Dithiomalonensäure-*O,O*-dimethylester (**1b**) mit 11.92 g (100 mmol) *N,N*-Dimethylformamid-dimethylacetal (**2**) analog **4a/6a**. Die erste gelbe Fraktion enthält 5.8 g (71%) **6c**, eine weitere 1.9 g (18%) **4b**.

**6c**: Gelbe Kristalle vom Schmp. 49-51°C (Ethanol), Lit.<sup>2)</sup>: 46-49°C.- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 206.7 (C=S), 173.4 (C-3), 103.8 (C-2), 58.5 und 56.8 (OCH<sub>3</sub>), 13.2 (SCH<sub>3</sub>).

### 3-Ethoxy-1-methyl-4-pyrazolthiocarbonsäure-*O*-ethylester (**7a**) und 5-Ethoxy-1-methyl-4-pyrazolthiocarbonsäure-*O*-ethylester (**8a**)

Eine Lösung von 1.24 g (5 mmol) **4a** und 260 mg (5 mmol) Methylhydrazin in 40 ml wasserfreiem Ethanol wird unter N<sub>2</sub> 4 h auf 40-50°C erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. wird der ölige Rückstand an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub> chromatographiert: 530 mg (49%) eines gelben Öls, das aus **7a** und **8a** (1:2) besteht und *sc* nicht getrennt werden konnte. Nach längerem Stehenlassen kristallisiert reines **7a** aus.

**7a:** Bläßgelbe Kristalle vom Schmp. 65-67°C.- C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (214.3) Ber. C 50.4 H 6.58 N 13.1 S 15.0 Gef. C 50.3 H 6.51 N 12.9 S 15.0.- MS (70 eV, 30°C): m/z = 214 (100%) M<sup>+</sup>.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.86 (1H, s, 5-H), 4.61 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 4.28 (2H, q, OCH<sub>2</sub>), 3.71 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.44 und 1.41 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 203.9 (C=S), 159.5 (C-3), 136.5 (C-5), 111.4 (C-4), 66.5 und 65.1 (OCH<sub>2</sub>), 39.4 (NCH<sub>3</sub>), 14.7 und 13.8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**8a:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.92 (1H, s, 3-H), 4.64 und 4.32 (4H, 2q, OCH<sub>2</sub>), 3.68 (3H, s, NCH<sub>3</sub>), 1.47 und 1.43 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 203.2 (C=S), 152.5 (C-5), 141.5 (C-3), 111.6 (C-4), 71.7 und 66.6 (OCH<sub>2</sub>), 34.2 (NCH<sub>3</sub>), 15.4 und 13.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 5-Ethoxy-1-phenyl-4-pyrazolthiocarbonsäure-O-ethylester (**8b**)

Eine Lösung von 990 mg (4 mmol) **4a** und 480 mg (4.4 mmol) frisch destilliertem Phenylhydrazin in 35 ml wasserfreiem Ethanol wird 6 h unter N<sub>2</sub> auf 70°C erhitzt, i.Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit n-Hexan/Ethylacetat 1:1 flashchromatographiert<sup>5)</sup>. Die erste Fraktion, aus Ethanol umkristallisiert, liefert 830 mg (75%) bräunliche Kristalle vom Schmp. 59-61°C.- C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (276.3) Ber. C 60.8 H 5.84 N 10.1 S 11.6 Gef. C 60.7 H 5.68 N 10.0 S 11.7.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.11 (1H, s, 3-H), 7.35-7.75 (5H, m, Ph-H), 4.68 und 4.18 (4H, 2q, OCH<sub>2</sub>), 1.49 und 1.26 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 203.2 (C=S), 152.2 (C-5), 142.6 (C-3), 137.8, 129.1, 127.7 und 123.2 (Ph-C), 113.0 (C-4), 72.0 und 66.8 (OCH<sub>2</sub>), 15.2 und 13.9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 5-Methoxy-1-phenyl-4-pyrazolthiocarbonsäure-O-methylester (**8c**)

Eine Lösung von 440 mg (2 mmol) **4b** und 240 mg (2.2 mmol) frisch destilliertem Phenylhydrazin in 25 ml wasserfreiem Ethanol wird 9 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend i.Vak. eingedampft. Der aus Ethanol umkristallisierte Rückstand liefert 355 mg (72%) rötlich schimmernde Kristalle vom Schmp. 118-120°C.- C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (248.3) Ber. C 58.0 H 4.87 N 11.3 S 12.9 Gef. C 58.0 H 4.73 N 11.3 S 12.7.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.09 (1H, s, 3-H), 7.66-7.69 (2H, m, Ph-H), 7.45-7.49 (2H, m, Ph-H), 7.37-7.40 (1H, m, Ph-H), 4.23 und 3.94 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 203.6 (C=S), 153.5 (C-3), 142.3 (C-5), 137.6, 129.2, 127.9 und 123.0 (Ph-C), 112.4 (C-4), 62.6 und 57.5 (OCH<sub>3</sub>).

#### 5-Ethoxy-4-isothiazolthiocarbonsäure-O-ethylester (**10a**)

495 mg (2 mmol) **4a** in 40 ml wasserfreiem Ethanol werden unter Rühren bei Raumtemp. portionsweise mit 565 mg (5 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure versetzt. Nach weiteren 2 h gibt man bei 0°C 270 mg (5 mmol) Natriumethanolat hinzu, filtriert, dampft i.Vak. ein, löst den Rückstand in CHCl<sub>3</sub>, dampft erneut ein und kristallisiert aus Ethanol um: 385 mg (89%) gelbe Kristalle vom Schmp. 88°C.- C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (217.3) Ber. C 44.2 H 5.10 N 6.4 S 29.5 Gef. C 44.1 H 5.10 N 6.7 S 29.1.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.77 (1H, s, 3-H), 4.63 und 4.25 (4H, 2q, OCH<sub>2</sub>), 1.57 und 1.46 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 202.7 (C=S), 184.7 (C-5), 161.4 (C-3), 121.8 (C-4), 72.8 und 67.1 (OCH<sub>2</sub>), 14.7 und 13.7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 5-Methoxy-4-isothiazolthiocarbonsäure-O-methylester (**10b**)

Aus 253 mg (1.2 mmol) **4b**, 350 mg (3.0 mmol) Hydroxylamin-O-sulfonsäure und 165 mg (3 mmol) Natriumethanolat analog **10a**: 180 mg (88%) gelbe Kristalle vom Schmp. 63-64°C (Ethanol).- C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (189.2) Ber. C 38.1 H 3.73 Gef. C 38.2 H 3.86.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.77 (1H, s, 3-H), 4.19 und 4.13 (6H, 2s, OCH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 203.0 (C=S), 186.2 (C-5), 161.3 (C-3), 121.5 (C-4), 63.2 und 57.9 (OCH<sub>3</sub>).

#### 5-(Dimethylaminomethylen)-6-methoxy-2-methyl-4,5-dihydropyrimidin-4-thion (**11a**)

Eine Lösung von 115 mg (5 mmol) Natrium in 5 ml wasserfreiem Ethanol wird unter Rühren mit 475 mg (5 mmol) fein zerriebenem Acetamidinhydrochlorid versetzt und nach 10 min filtriert. Zu dem Filtrat gibt man 1.1 g (5 mmol) **4b** in 40 ml Ethanol und erwärmt unter N<sub>2</sub> 2 h auf 60°C. Der nach Eindampfen i.Vak. verbleibende Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert: 780 mg (74%) gelbe Kristalle vom Schmp. 118°C.- C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS (211.3) Ber. C 51.2 H 6.20 N 19.9 S 15.2 Gef. C 51.5 H 6.05 N 19.9 S 14.8.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.42 (1H, s, CH), 4.02 (3H, OCH<sub>3</sub>), 3.59 und 3.14 (6H, 2s, NCH<sub>3</sub>), 2.62 (3H, s, CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 192.6 (C=S), 168.0 (C-6), 162.0 (C-2), 155.6 (=CH), 121.8 (C-5), 54.0 und 43.0 (NCH<sub>3</sub>), 25.6 (OCH<sub>3</sub>).

#### 5-(Dimethylaminomethylen)-6-ethoxy-2-phenyl-4,5-dihydropyrimidin-4-thion (**11b**)

#### 4-Ethoxy-2-phenyl-5-pyrimidinthiocarbonsäure-O-ethylester (**12b**) und 4-Ethoxy-2-phenyl-5-pyrimidincarbonsäureethylester (**13b**)

Eine Lösung von 95 mg (4 mmol) Natrium in 5 ml wasserfreiem Ethanol wird unter Rühren mit 635 mg (4 mmol) fein zerriebenem Benzamidinhydrochlorid versetzt und nach 10 min filtriert. Zu dem Filtrat gibt man 990 mg (4 mmol) **4a** in 40 ml Ethanol und kocht rückfließend 5 h unter N<sub>2</sub>. Der nach Eindampfen i.Vak. verbleibende Rückstand wird an Kieselgel mit CHCl<sub>3</sub> chromatographiert. Die erste Fraktion liefert nach dem Umkristallisieren 358 mg (31%) **12b**. Eine weitere Fraktion enthält 50 mg (5%) reines **13b**, eine dritte 260 mg (23%) **11b**.

**11b:** Gelbe Kristalle vom Schmp. 70-73°C.- C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>OS (287.4) Ber. C 62.7 H 5.96 N 14.6 S 11.2 Gef. C 62.5 H 5.72 N 14.5 S 11.2.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 8.63 (1H, s, CH), 8.40-8.42 (2H, m, Ph-H), 7.45-7.49 (3H, m, Ph-H), 4.73 und 4.56 (2H, 2m, OCH<sub>2</sub>), 3.18 und 3.60 (6H, 2s, NCH<sub>3</sub>), 1.45 (3H, t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 192.8 (C=S), 164.0 (Ph-C), 162.0 (C-2), 156.5 (CH), 136.9 (C-6), 131.0, 128.5 und 128.3 (Ph-C), 122.5 (C-5), 62.9 (OCH<sub>2</sub>), 43.1 und 43.2 (NCH<sub>3</sub>), 14.5 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**12b:** Gelbe Kristalle vom Schmp. 65°C (Ethanol).- C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (288.4) Ber. C 62.5 H 5.59 N 9.7 S 11.1 Gef. C 62.6 H 5.49 N 9.6 S 10.9.- MS (70 eV/90°C): m/z = 288 (100%) M<sup>+</sup>.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.10 (1H, s, 6-H), 8.44-8.46 (2H, m, Ph-H), 7.47-7.51 (3H, m, Ph-H), 4.70 und 4.62 (4H, 2q, OCH<sub>2</sub>), 1.51 und 1.47 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 208.6 (C=S), 165.0 und 164.5 (C-2, -4), 160.3 (C-6), 136.7, 131.4, 128.6, 128.5 und 119.9 (Ph-C), 68.7 und 63.0 (OCH<sub>2</sub>), 14.2 und 13.6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**13b:** Gelbe Kristalle vom Schmp. 48-50°C.- C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (272.3) Ber. C 66.2 H 5.92 N 10.3 Gef. C 66.1 H 5.99 N 10.5.- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 9.07 (1H, s, 6-H), 8.45-8.48 (2H, m, Ph-H), 7.46-7.56 (3H, m, Ph-H), 4.69 und 4.39 (4H, 2q, OCH<sub>2</sub>), 1.52 und 1.40 (6H, 2t, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 167.4 und 166.4 (C-2, -4), 163.7 (C=O), 160.7 (C-6), 136.8, 131.9, 128.8 und 128.5 (Ph-C), 109.8 (C-5), 63.1 und 61.0 (OCH<sub>2</sub>), 13.8 und 14.2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

## Literatur

51. Mitt.: K. Hartke und N. Rettberg, *Tetrahedron Lett.* 32, 4679 (1991).
- H.-G. Müller, K. Hartke, Th. Kämpchen, W. Massa und F. Hahn, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 321, 873 (1988).
- R.F. Abdulla und R.S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* 35, 1675 (1979).
- Vgl. hierzu z.B. W. Holzer, *Tetrahedron* 47, 393 (1991).
- W.C. Still, M. Kahn und A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43, 2923 (1978).

[Ph 17]