

Synthesen substituierter elektronreicher *N*-Sulfonyl-1-azabutadiene

Richard Neidlein* und Udo J. Klotz¹⁾

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 4. September 1984

Es wird über die Synthesen der alkylthio- bzw. arylthiosubstituierten elektronreichen *N*-Sulfonyl-1-azabutadiene **3a–e** sowie **5a–d** und **10a–c**, über die dialkylaminosubstituierten *N*-Sulfonyl-1-azabutadiene **6a–g** und das Sulfoxid **11** berichtet.

Syntheses of Substituted Electron-rich *N*-Sulfonyl-1-azabutadienes

The syntheses of alkylthio- und arylthio-substituted electron-rich *N*-sulfonyl-1-azabutadienes **3a–e**, **5a–d**, and **10a–c**, of dialkylamino-substituted *N*-sulfonyl-1-azabutadienes **6a–g**, and the sulfoxide **11** are described.

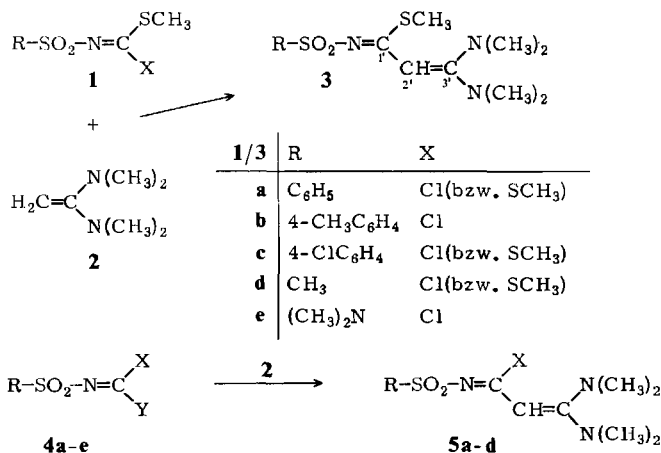
Im Hinblick auf einfache Heterocyclensynthesen haben wir vor einiger Zeit über Darstellung und chemisches Verhalten von *N*-Sulfonyl- sowie *N*-Acylisonitril-dichloriden^{2–4)} und *N*-Sulfonylimidokohlensäure-thioester-chloriden^{5–9)} berichtet.

In der Folgezeit wurde das Reaktionsverhalten der später auch auf anderen Wegen zugänglichen Isocyaniddichloride^{10a,10b)} von mehreren Arbeitskreisen und uns^{11–15)} eingehend untersucht; wurden beispielsweise cyclische Enamine als nucleophile Reaktanten eingesetzt, so erhielt man aus *N*-[Halogen(methylthio)methylen]sulfonamiden (**1**) die entsprechend substituierten Enamine¹⁶⁾. Die Bildung von *N*-Sulfonylketenimininen¹⁷⁾ gelang außerdem durch Umsetzung der cyclischen Enamine mit *N*-Sulfonylisocyaniddichloriden.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen wird nun die Brauchbarkeit von Sulfonamiden **1** und **4** gegenüber dem Keten-aminol **2** als elektronenreichem Olefin zur Darstellung von substituierten *N*-Sulfonyl-1-azadienen als Vertreter einer neuen Klasse von 1-Azadienen geprüft.

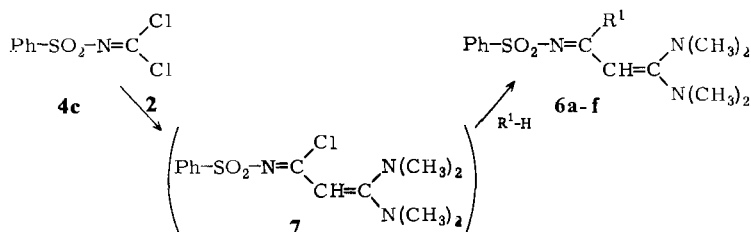
Obwohl eine große Anzahl unterschiedlich substituierter Azadiene bekannt ist, gibt es bisher keine Vertreter, deren push-pull-stabilisiertes Diensystem nicht Bestandteil eines Ringsystems ist und deren N-Atom Acyl- oder Sulfonylgruppen als Substituenten trägt. Aufgrund ihres Diencharakters könnten sich die neuen *N*-Sulfonyl-1-azadiene zu Cycloadditionsreaktionen anbieten und so die Synthese neuer funktionalisierter Heterocyclen ermöglichen.

Wird das Keten-aminol **2** in doppeltäquivalenter Menge bei tiefen Temperaturen (< –50°C) in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln ohne oder mit einer

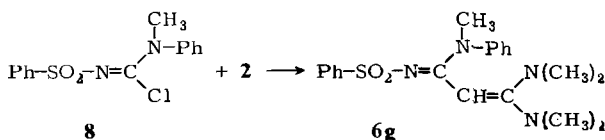


4	R	X	Y	5	R	X
a	C ₆ H ₅	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	a	C ₆ H ₅	SC ₂ H ₅
b	C ₆ H ₅	SC(CH ₃) ₃ [†]	SC(CH ₃) ₃ [†]	b	C ₆ H ₅	SC(CH ₃) ₃
c	C ₆ H ₅	Cl	Cl	c	C ₆ H ₅	SC ₆ H ₅
d	4-ClC ₆ H ₄	SC ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	d	4-ClC ₆ H ₄	SC ₂ H ₅
e	C ₆ H ₅	Cl	SC ₂ H ₅			

†) oder Cl



6	a	b	c	d	e	f
R ¹	N(CH ₃) ₂	N(C ₂ H ₅) ₂	N[CH(CH ₃) ₂] ₂	-N	-N	-N

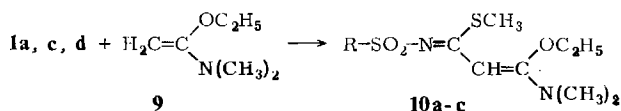


Hilfsbase mit *N*-[Chlor(methylthio)methylen]sulfonamiden **1** (Methode A) oder mit *N*-(Phenylsulfonyl)imidodithiokohlensäure-dimethylester (**1a**, X = SCH₃) (Methode B) umgesetzt, so können in relativ guten Ausbeuten die *N*-Sulfonyl-1-azadiene **3a–e** erhalten werden, wobei an C-2 eine CH₃S-Gruppe gebunden ist.

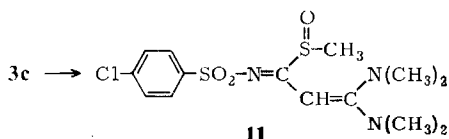
Auch im Falle der sehr viel reaktiveren *N*-Sulfonylisocyaniddichloride **4** und anderer teilweise sterisch anspruchsvollerer *N*-[Chlor(alkylthio)methylen]sulfonamide bzw. *N*-[Bis(alkylthio)methylen]arylsulfonamide **4** waren die alkylthio- bzw. arylthiosubstituierten elektronenreichen *N*-Sulfonyl-1-azadiene **3a–e** sowie **5a–d** zugänglich.

Darüber hinaus waren auch die an C-2 dialkylaminosubstituierten *N*-Sulfonyl-1-azadiene **6** für synthetische Untersuchungen von Interesse: Wird Phenylsulfonylisocyaniddichlorid (**4c**) bei -55 bis -45°C in Ether oder Tetrahydrofuran mit 2 Äquivalenten 1,1-Bis(dimethylamino)ethen (**2**) zur Reaktion gebracht, so werden nach Zugabe von sekundären aliphatischen Aminen R^1-H die 1-Azabutadiene **6** isoliert, wobei unterschiedliche Aufarbeitungsverfahren (s. exp. Teil) notwendig waren. Möglicherweise entsteht zunächst aus **4c** und **2** das *N*-Sulfonyl-2-chlor-1-azabutadien **7**, welches seinerseits dann mit den sekundären aliphatischen Aminen zu den Reaktionsprodukten **6a–f** weiterreagiert. Andererseits war auch aus dem weniger reaktiven *N*-(Phenylsulfonyl)chlorformamidin **8** und **2** in wasserfreiem Toluol zunächst unter Eiskühlung, dann unter Rückflußtemperatur das aminosubstituierte *N*-Sulfonyl-1-azabutadien **6g** zugänglich.

Analog reagierten die *N*-(Arylsulfonyl)imidodithiokohlensäure-dimethylester **1a,c,d** ($\text{X} = \text{SCH}_3$) mit dem Keten-*N,O*-acetal **9** zu *N*-Sulfonyl-1-azabutadienen **10a–c**, und **3c** konnte mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Tetrahydrofuran zum *S*-Oxid **11** oxidiert werden.



10	R
a	C_6H_5
b	$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$
c	CH_3



Eingehende spektroskopische Untersuchungen belegen diese Ergebnisse und sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren Dr. *W. Kramer* und *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren Apotheker *R. Lörwald*, *F. Beran* und *H. Rudy* für die Anfertigung der Massenspektren, Herrn *H. Rudy* und Herrn *G. Beutel* für die Elementaranalysen, der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktmikroskop Reichert, Wien, Gerät FP 61 der Fa. Mettler, Gießen, und Apparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi, Zürich. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 325. – UV/VIS-Spektren: DMR 4 der Fa. Carl Zeiss, Oberkochen. – ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker HX 90 E, WM 250 und T-60-A, Varian. – MS: MAT 311 A Varian

(Messung der metastabilen Zerfälle mittels DADI-Technik). — Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. Heraeus, Hanau.

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylthio)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**3a**)

Methode A: Zu einer Lösung von 2.28 g (20 mmol) 1,1-Bis(dimethylamino)ethen (**2**) in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man langsam bei -78°C eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) *N*-[Chlor(methylthio)methylen]benzolsulfonamid (**1a**; X = Cl) in 50 ml wasserfreiem Ether, rührt 30 min bei dieser Temp. und läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen. Man engt auf ca. 20 ml ein, filtriert ab, löst den Filtrationsrückstand in 100 ml Methylenchlorid und schüttelt dreimal mit 30 ml Wasser aus. Die über Natriumsulfat getrocknete organische Phase wird i. Vak. eingedampft; farblose Kristalle, Ausb. 1.38 g (42%).

Methode B: Zu einer Suspension von 1.31 g (5.0 mmol) *N*-(Phenylsulfonyl)imidodithio-kohlensäure-dimethylester (**1a**; X = SCH₃) in 15 ml wasserfreiem Toluol gibt man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 628 mg (5.5 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Toluol, rührt 10 h und engt die gelbliche Lösung i. Vak. bis auf wenige ml ein. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt; aus Ethanol farblose Kristalle, Ausb. 1.03 g (63%), Schmp. $107-108^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1565, 1530, 1485 cm^{-1} . — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 269 (3.99), 351 (4.27); (CH₂Cl₂): 272 (4.11), 350 (4.40); (Methanol): 265 (4.12), 340 (4.28); (0.5 N ethanol. KOH): 265 (4.35), 341 nm (4.34). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.94–7.91 (m, 2 arom. H), 7.42–7.39 (m, 3 arom. H), 4.91 (s, 1 H, CH), 2.93 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.19 (s, 3 H, SCH₃). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 173.0 (s, breit; C-1'), 169.2 (s, C-3'), 145.2 (s, C-1), 130.6 (d, C-4), 128.2 (d, C-3), 126.2 (d, C-2), 86.5 (d, C-2'), 41.2 (q, N(CH₃)₂), 14.2 (q, SCH₃). — MS (100 eV, 145°C): m/z (%) = 327 (24, M⁺), 280 (90, M⁺ – SMe), 186 (43, M⁺ – SO₂C₆H₅), 139 (100, 186 – SMe).

C₁₄H₂₁N₃O₂S₂ (327.5) Ber. C 51.35 H 6.46 N 12.83 S 19.58

Gef. C 51.43 H 6.57 N 12.60 S 19.51

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylthio)-2-propenyliden]-4-methylbenzolsulfonamid (**3b**):

Aus 2.28 g (20 mmol) **2** in wasserfreiem Ether und 2.64 g (10 mmol) **1b** in 50 ml wasserfreiem Ether analog **3a**; aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 1.16 g (34%), Schmp. $132-133^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 1580, 1525, 1470 cm^{-1} . — UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 223 (4.04), 271 (4.25), 346 nm (4.31). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.80 (d, ³J = 8.1 Hz; 2 H, AA'BB'), 7.20 (d, ³J = 8.1 Hz; 2 H, AA'BB'), 4.92 (s, 1 H, CH), 2.93 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.37 (s, 3 H, Aryl-CH₃), 2.20 (s, 3 H, SCH₃). — MS (70 eV, 138°C): m/z (%) = 341 (2, M⁺), 294 (23, M⁺ – SCH₃), 186 (38, M⁺ – SO₂C₆H₄CH₃), 139 (95, 294 – SO₂C₆H₄CH₃), 91 (85, C₆H₄CH₃⁺).

C₁₅H₂₃N₃O₂S₂ (341.5) Ber. C 52.76 H 6.79 N 12.30 S 18.78

Gef. C 52.82 H 6.80 N 12.09 S 17.97

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylthio)-2-propenyliden]-4-chlorbenzolsulfonamid (**3c**):

Aus 2.84 g (10 mmol) **1c** (X = Cl) in 50 ml wasserfreiem Ether und 2.28 g (20 mmol) **2** analog **3a**; Rohausb. 1.97 g (54%), aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Ausb. 946 mg (26%); Schmp. 132°C . — IR (KBr): 1550, 1525, 1480 cm^{-1} . — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 221 (3.62), 266 (3.76), 348 (3.87); (CH₂Cl₂): 275 (4.15), 352 (4.40); (Methanol): 226 (4.11), 271 (4.19), 346 (4.31); (0.5 N ethanol. KOH): 230 (4.14), 272 (4.12), 344 nm (4.31). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 (d, ³J = 8.4 Hz; 2 H, AA'BB'), 7.36 (d, ³J = 8.4 Hz; 2 H, AA'BB'), 4.89 (s, 1 H, CH; H/D-Austausch), 2.95 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 2.19 (s, 3 H, SCH₃). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 172.2 (s, breit; C-1'), 169.2 (s, C-3'), 144.1 (s, C-1), 136.6 (s, C-4), 128.4 (d, C-3), 127.7 (d, C-2), 87.7 (d, C-2'), 41.3 (q, N(CH₃)₂), 14.3 (q, SCH₃). — MS (100 eV,

130°C): m/z (%) = 361 (23, M^+), 314 (73, $M^+ - SCH_3$), 186 (34, $M^+ - SO_2C_6H_4Cl$), 175 (7, $SO_2C_6H_4Cl^+$), 139 (100, 314 - $SO_2C_6H_4Cl$), 111 (27, $C_6H_4Cl^+$).

$C_{14}H_{20}ClN_3O_2S_2$ (361.9) Ber. C 46.46 H 5.57 Cl 9.80 N 11.61 S 17.72
Gef. C 46.19 H 5.54 Cl 10.48 N 11.35 S 17.16

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylthio)-2-propenyliden]methansulfonamid (**3d**): Zu einer Lösung von 2.28 g (20 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem Ether gibt man bei -78°C langsam eine Lösung von 1.88 g (10 mmol) **1d** (X = Cl) in 60 ml wasserfreiem Ether, läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen und arbeitet dann analog **3a**; aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 1.09 g (41%), Schmp. 91–92°C. — IR (KBr): 1540, 1525 cm^{-1} . — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 268 (4.03), 346 (4.16); (CH_2Cl_2): 270 (4.06), 345 (4.40); (Methanol): 265 (4.08), 337 (4.30); (0.5 N ethanol. KOH): 264 (4.22), 336 nm (4.31). — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.89 (s, 1H, CH; H/D-Austausch), 3.00 (s, 3H, SO_2CH_3), 2.94 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 2.36 (s, 3H, SCH_3). — MS (100 eV, 70°C): m/z (%) = 265 (29, M^+), 218 (92, $M^+ - SCH_3$), 186 (16, $M^+ - SO_2CH_3$), 139 (100, 218 - SO_2CH_3).

$C_9H_{19}N_3O_2S_2$ (265.4) Ber. C 40.73 H 7.22 N 15.83 S 24.16
Gef. C 40.89 H 7.32 N 15.97 S 23.87

N'-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylthio)-2-propenyliden]-*N,N*-dimethylsulfamid (**3e**): Aus 2.17 g (10 mmol) **1e** in 60 ml wasserfreiem Ether bei -50°C und 2.28 g (20 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem Ether analog **3a**; Rohausb. 2.15 g (73%), aus Ether/Aceton (3:1) farblose Kristalle, Ausb. 854 mg (29%), Schmp. 89–90°C. — IR (KBr): 1530, 1490 cm^{-1} . — UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 267 (3.79), 379 (4.08); (CH_2Cl_2): 270 (4.08), 348 (4.42); (Methanol): 268 (4.26), 342 (4.34); (0.5 N ethanol. KOH): 266 (4.31), 341 nm (4.35). — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.90 (s, 1H, CH; H/D-Austausch), 2.91 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 2.79 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.40 (s, 3H, SCH_3). — MS (100 eV, 70°C): m/z (%) = 294 (36, M^+), 247 (73, $M^+ - SCH_3$), 186 (31, $M^+ - SO_2NMe_2$), 139 (100, 247 - SO_2NMe_2), 44 (64, NMe_2^+).

$C_{10}H_{22}N_4O_2S_2$ (294.4) Ber. C 40.79 H 7.53 N 19.03 S 21.78
Gef. C 40.96 H 7.91 N 18.77 S 21.33

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(ethylthio)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**5a**)

Methode A: Aus 528 mg (2.0 mmol) **4e** in 25 ml wasserfreiem Ether bei -40°C und 571 mg (5.0 mmol) **2** in 25 ml wasserfreiem Ether analog **3a**; aus Methylenchlorid/Diisopropylether farblose Kristalle, Ausb. 82 mg (12%).

Methode B: Eine Lösung von 2.38 g (10 mmol) *N*-(Phenylsulfonyl)isocyaniddichlorid (**4c**) in 100 ml wasserfreiem Ether wird bei -60 bis -55°C in 3 h mit einer Lösung von 2.28 g (20 mmol) **2** in 100 ml wasserfreiem Ether versetzt und noch 90 min bei -55 bis -45°C gerührt. Anschließend gibt man bei -45°C in 1 h portionsweise 0.74 ml (10 mmol) Ethanthiol und 6.2 ml (11 mmol) einer 1.77 N *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung in 40 ml wasserfreiem Ether zu, rührt noch 3 h bei -45 bis -20°C und läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach Einengen auf 20 ml wird abfiltriert, der Filtrationsrückstand in 10 ml Methylenchlorid gelöst, die Lösung zweimal mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt; das Öl gibt aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 670 mg (20%).

Methode C: Zu einer Suspension von 1.45 g (5.0 mmol) *N*-[Bis(ethylthio)methylen]benzolsulfonamid (**4a**) in 30 ml wasserfreiem Ether tropft man langsam bei Raumtemp. eine Lösung von 628 mg (5.5 mmol) **2** in 30 ml wasserfreiem Ether, rührt 4 d unter mehrmaligem stärkeren Begasen mit Stickstoff (zur Vertreibung des gebildeten Mercaptans), filtriert den Farbstoff ab, wäscht mit wenig Ether nach und kristallisiert aus Aceton um, farblose Kristalle, Ausb. 378 mg (23%), Schmp. 161°C (Zers.). — IR (KBr): 1550, 1520, 1480 cm^{-1} . —

UV (Hexan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 270 (4.12), 351 (4.42); (CH₂Cl₂): 275 (4.18), 352 (4.41); (Methanol): 273 (4.07), 346 nm (4.31). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.98–7.87 (m, 2 arom. H), 7.44–7.27 (m, 3 arom. H), 4.89 (s, 1 H, CH; H/D-Austausch), 3.0–2.65 (q, 2 H, CH₂CH₃), 2.93 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 1.16 (t, ³J = 7.4 Hz; 3 H, CH₂CH₃). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 341 (26, M⁺), 280 (82, M⁺ – SC₂H₅), 200 (35, M⁺ – SO₂C₆H₅), 139 (100, 280 – SO₂C₆H₅), 77 (49, C₆H₅⁺), 44 (63, NMe₂⁺).

C₁₅H₂₃N₃O₂S₂ (341.5) Ber. C 52.76 H 6.79 N 12.30 S 18.78

Gef. C 52.62 H 6.80 N 12.18 S 18.30

N-[1-(*tert*-Butylthio)-3,3-bis(dimethylamino)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**5b**)

Methode A: Aus 875 mg (3.0 mmol) **4b** (X = SC(CH₃)₃; Y = Cl) in 25 ml wasserfreiem Ether und 799 mg (7.0 mmol) **2** in 25 ml wasserfreiem Ether analog **5a** (Methode A); aus wenig Ethanol farblose Kristalle, Ausb. 643 mg (58%).

Methode B: Aus 1.19 g (5.0 mmol) **4c** in 50 ml wasserfreiem Ether, 1.14 g (10 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether, einer Lösung von 451 mg (5.0 mmol) *tert*-Butylmercaptan und 2.96 ml (5.5 mmol) einer 1.86 N *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung in 20 ml wasserfreiem Ether analog **5a** (Methode B); aus wenig Aceton farblose Kristalle, Ausb. 820 mg (44%).

Methode C: Aus 1.73 g (0.50 mmol) *N*-[Bis(*tert*-butylthio)methylen]benzolsulfonamid (**4b**; X = Y = SC(CH₃)₃) in 50 ml wasserfreiem Ether und 628 mg (5.5 mmol) **2** in 10 ml wasserfreiem Ether analog **5a** (Methode C). Nach 2 d wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert; aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 650 mg (35%), Schmp. 156°C. — IR (KBr): 1555, 1530 cm⁻¹ — UV (Hexan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 272 (4.27), 357 (4.60); (CH₂Cl₂): 276 (4.23), 356 (4.55); (Methanol): 272 (4.30), 350 nm (4.58). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8.00–7.88 (m, 2 arom. H), 7.45–7.35 (m, 3 arom. H), 4.84 (s, 1 H, CH; H/D-Austausch), 2.91 (s, 12 H, N(CH₃)₂), 1.33 (s, 9 H, SC(CH₃)₃). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 173.3 (s, breit; C-1'), 168.9 (s, C-3'), 144.8 (s, C-1), 130.6 (d, C-4), 128.1 (d, C-3), 126.5 (d, C-2), 86.6 (d, C-2'), 47.7 (s, C(CH₃)₃), 41.2 (q, N(CH₃)₂), 30.7 (q, C(CH₃)₃). — MS (100 eV, 150°C): m/z (%) = 369 (6, M⁺), 280 (30, M⁺ – SC₄H₉), 139 (33, 280 – SO₂C₆H₅), 77 (14, C₆H₅⁺).

C₁₇H₂₇N₃O₂S₂ (369.5) Ber. C 55.25 H 7.36 N 11.37 S 17.35

Gef. C 54.95 H 7.42 N 11.34 S 17.69

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(phenylthio)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**5c**): Zur Lösung von 2.38 g (10 mmol) **4c** in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man bei –55°C in 2 h eine Lösung von 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether, rührt 3 h bei dieser Temp. und gibt anschließend bei –45°C langsam eine Lösung von 1.10 g (10 mmol) Thiophenol sowie 7.1 ml (11 mmol) einer 1.55 N *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung in wasserfreiem Ether zu. Dann wird 10 h bei –20°C gerührt, auf Raumtemp. erwärmt und weitere 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den schmierigen Rückstand in 50 ml Methylenchlorid, schüttelt zweimal mit 30 ml Wasser aus, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und engt sie i. Vak. ein. Das viskose Öl wird mit Aceton versetzt; aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 1.71 g (44%), Schmp. 122°C. — IR (KBr): 1560, 1510 cm⁻¹. — UV (Hexan): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 268 (4.17), 351 (4.18); (CH₂Cl₂): 268 (4.12), 350 (4.39); (Methanol): 265 (4.22), 340 (4.26); (0.5 n ethanol. KOH): 263 (4.34), 340 nm (4.27). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.80–7.69 (m, 2 arom. H), 7.44–7.17 (m, 8 arom. H), 4.43 (s, 1 H, CH; H/D-Austausch), 2.93 (s, 12 H, N(CH₃)₂). — ¹³C-NMR (62.89 MHz, CDCl₃): δ = 169.5 (s, breit; C-1'), 168.9 (s, C-3'), 145.1 (s, C-1), 135.2 (d, arom. C), 130.3, 128.8, 128.7, 128.0, 126.2 (je d, arom. C), 87.6 (d, C-2'), 41.3 (q, N(CH₃)₂). — MS (100 eV, 150°C): m/z

(%) = 389 (6, M^+), 280 (100, $M^+ - SC_6H_5$), 139 (92, 280 – $SO_2C_6H_5$), 110 (52, $HSC_6H_5^+$), 77 (53, $C_6H_5^+$), 44 (49, NMe_2^+).

$C_{19}H_{23}N_3O_2S_2$ (389.5) Ber. C 58.58 H 5.95 N 10.79 S 16.46
Gef. C 58.48 H 6.02 N 10.53 S 16.39

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(ethylthio)-2-propenyliden]-4-chlorbenzolsulfonamid (**5d**): Zu einer Lösung von 3.24 g (10 mmol) *N*-[Bis(ethylthio)methylen]-4-chlorbenzolsulfonamid (**4d**) in 50 ml wasserfreiem Ether tropft man bei Raumtemp. in 1 h eine Lösung von 1.14 g (10 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether, dann läßt man die sich bildende Suspension 1 d bei Raumtemp. rühren und engt i. Vak. ein; aus Ether bzw. Ethylmethylether blaßgelbe Kristalle, Ausb. 424 mg (11%), Schmp. 120–121 °C. – IR (KBr): 1550, 1520 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 224 (4.12), 272 (4.09), 345 nm (4.32). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.85 (d, 3J = 8.6 Hz; 2H, AA'BB'), 7.36 (d, 3J = 8.6 Hz; 2H, AA'BB'), 4.88 (s, 1H, CH), 3.02–2.65 (q, 2H, CH_2CH_3), 2.95 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 1.08 (t, 3J = 7.3 Hz; 3H, CH_2CH_3). – MS (100 eV, 130 °C): m/z (%) = 375 (23, M^+), 333 (1), 301 (5, $M^+ - NMe_2$), 314 (83, $M^+ - SC_2H_5$), 200 (43, $M^+ - SO_2C_6H_4Cl$), 139 (100, 314 – $SO_2C_6H_4Cl$), 111 (9, $C_6H_4Cl^+$), 44 (26, NMe_2^+).

$C_{15}H_{22}ClN_3O_2S_2$ (375.9) Ber. C 47.92 H 5.90 Cl 9.43 N 11.18 S 17.06
Gef. C 47.94 H 5.74 Cl 9.68 N 11.25 S 16.45

N-[1,3,3-Tris(dimethylamino)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6a**): In eine Lösung von 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether gibt man im Verlauf von 90 min bei –65 bis –55 °C eine Lösung von 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether, rührt dann 1 h bei –55 bis –50 °C und tropft anschließend eine eisgekühlte Lösung von 1.26 g (28 mmol) Dimethylamin in 30 ml wasserfreiem Ether zu. Nach 2 h Rühren bei –45 bis –35 °C läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen, engt i. Vak. auf 30 ml ein, filtriert ab, löst den Filtrationsrückstand in 100 ml Methylenchlorid und schüttelt viermal mit 25 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Zusatz von 10 ml Tetrahydrofuran ergibt einen Niederschlag, Rohausb. 2.54 g (78%), aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 1.21 g (37%), Schmp. 132–133 °C. – IR (KBr): 1565, 1515 cm^{-1} . – UV (Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 241 (sh), 313 (4.08); (CH_2Cl_2): 253 (4.24), 322 (4.33); (Methanol): 250 (4.19), 320 (4.32); (0.5 *N* ethanol. KOH): 250 (4.33), 320 nm (4.33). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.96–7.85 (m, 2 arom. H), 7.40–7.28 (m, 3 arom. H), 4.10 (s, 1H, CH), 2.88 (s, 6H, $N(CH_3)_2$), 2.76 (s, 12H, $(N(CH_3)_2)_2$). – ^{13}C -NMR (62.89 MHz, $CDCl_3$): δ = 167.4 (s, C-3'), 165.9 (s, C-1'), 146.5 (s, C-1), 130.1 (d, C-4), 128.1 (d, C-3), 126.3 (d, C-2), 75.0 (d, C-2'), 40.4 (q, $(N(CH_3)_2)_2$), 38.9 (q, $N(CH_3)_2$). – MS (100 eV, 150 °C): m/z (%) = 324 (14, M^+), 280 (37, $M^+ - NMe_2$), 183 (21, $M^+ - SO_2C_6H_5$), 168 (100, 183 – Me), 77 (58, $C_6H_5^+$), 44 (42, NMe_2^+).

$C_{15}H_{24}N_4O_2S$ (324.5) Ber. C 55.53 H 7.46 N 17.27 S 9.88
Gef. C 55.46 H 7.45 N 17.48 S 9.78

N-[1-(Diethylamino)-3,3-bis(dimethylamino)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6b**): Aus 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether, 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether und 1.61 g (22 mmol) Diethylamin in 50 ml wasserfreiem Ether analog **6a**; Rohausb. 2.26 g (64%), aus Aceton, anschließend aus Ethanol, farblose Kristalle, Ausb. 1.08 g (31%), Schmp. 81–82 °C. – IR (KBr): 1545, 1500 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} (lg ϵ) = 256 (4.15), 327 nm (4.42). – 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.93–7.82 (m, 2 arom. H), 7.45–7.36 (m, 3 arom. H), 3.91 (s, 1H, CH; H/D-Austausch), 3.26 (q, 3J = 7.0 Hz; 2H, CH_2CH_3), 2.85 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 1.01 (t, 3J = 7.0 Hz; 3H, CH_2CH_3). – ^{13}C -NMR (62.89 MHz, $CDCl_3$): δ = 168.7 (s, C-3'), 163.8 (s, C-1'), 147.4 (s, C-1), 129.7 (d, C-4), 128.0 (d, C-3),

125.6 (d, C-2), 74.1 (d, C-2'), 42.7 (t, CH₂CH₃), 40.5 (q, N(CH₃)₂), 13.5 (q, CH₂CH₃). — MS (100 eV, 90°C): m/z (%) = 352 (13, M⁺), 308 (45, M⁺ — NMe₂), 280 (11, M⁺ — NEt₂), 211 (12, M⁺ — SO₂C₆H₅), 196 (53, 211 — Me), 77 (14, C₆H₅⁺), 44 (13, NMe₂⁺).

C₁₇H₂₈N₄O₂S (352.5) Ber. C 57.93 H 8.01 N 15.89 S 9.10

Gef. C 57.85 H 7.91 N 15.66 S 9.01

N-[1-(Diisopropylamino)-3,3-bis(dimethylamino)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6c**): Aus 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether, 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether und 2.23 g (22 mmol) Diisopropylamin in 50 ml wasserfreiem Ether analog **6a**; aus Aceton, anschließend Isopropylalkohol, farblose Kristalle, Ausb. 1.96 g (52%); Schmp. 143°C. — IR (KBr): 1575, 1495 cm⁻¹. — UV (Hexan): λ_{max} (lg ε) = 254 (4.11), 322 (4.07); (CH₂Cl₂): 255 (4.23), 329 (4.34); (Methanol): 254 (4.17), 327 (4.36); (0.5 N ethanol. KOH): 256 (4.4), 324 nm (4.37). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.92–7.81 (m, 2 arom. H), 7.42–7.28 (m, 3 arom. H), 4.08–3.69 (m, breit, 2H, HC(CH₃)₂), 3.85 (s, 1H, =CH), 2.86 (s, 12H, N(CH₃)₂), 1.10 (d, breit, ³J = 5.5 Hz; 12H, HC(CH₃)₂). — MS (100 eV, 130°C): m/z (%) = 380 (11, M⁺), 336 (9, M⁺ — NMe₂), 280 (19, M⁺ — C₆H₁₄N), 239 (7, M⁺ — SO₂C₆H₅), 224 (9, 239 — Me), 100 (82, NC₆H₄⁺), 77 (24, C₆H₅⁺), 44 (21, NMe₂⁺).

C₁₉H₃₂N₄O₂S (380.6) Ber. C 59.97 H 8.48 N 14.72 S 8.42

Gef. C 59.73 H 8.40 N 14.87 S 8.32

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-pyrrolidino-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6d**): Aus 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether bei –60 bis –50°C mit 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether und 1.56 g (22 mmol) Pyrrolidin in 50 ml wasserfreiem Ether analog **6a**; aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Ausb. 1.86 g (53%), Schmp. 157–159°C. — IR (KBr): 1570, 1495, 1450 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 254 (4.20), 324 nm (4.38). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.98–7.87 (m, 2 arom. H), 7.39–7.28 (m, 3 arom. H), 4.17 (s, 1H, CH), 3.59–3.02 (m, 4H, NCH₂), 2.74 (s, 12H, N(CH₃)₂), 1.94–1.68 (m, 4H, CH₂). — MS (100 eV, 140°C): m/z (%) = 306 (4, M⁺ — NMe₂), 280 (19, M⁺ — C₄H₈N), 209 (18, M⁺ — SO₂C₆H₅), 194 (100, 209 — Me), 77 (35, C₆H₅⁺), 70 (49, NC₄H₈⁺), 44 (23, NMe₂⁺).

C₁₇H₂₆N₄O₂S (350.5) Ber. C 58.26 H 7.48 N 15.99 S 9.15

Gef. C 58.14 H 7.41 N 15.84 S 9.03

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-piperidino-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6e**): Aus 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether, 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether und 1.87 g (22 mmol) Piperidin in 50 ml wasserfreiem Ether analog **6a**; Rohausb. 2.08 g (57%), aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Ausb. 948 mg (26%), Schmp. 176–177°C. — IR (KBr): 1550, 1520 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 258 (4.19), 328 nm (4.39). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.90–7.82 (m, 2 arom. H), 7.89–7.24 (m, 3 arom. H), 4.08 (s, 1H, CH; H/D-Austausch), 3.50–3.25 (m, 4H, NCH₂), 2.77 (s, 12H, N(CH₃)₂), 1.61–1.32 (m, 6H, CH₂). — MS (100 eV, 170°C): m/z (%) = 364 (15, M⁺), 320 (40, M⁺ — NMe₂), 280 (16, M⁺ — C₅H₁₀N), 223 (12, M⁺ — SO₂C₆H₅), 208 (68, 223 — Me), 84 (54, NC₅H₁₀⁺), 77 (21, C₆H₅⁺), 56 (19), 44 (15, NMe₂⁺).

C₁₈H₂₈N₄O₂S (364.5) Ber. C 59.31 H 7.74 N 15.37 S 8.80

Gef. C 59.45 H 7.74 N 15.21 S 8.65

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-morpholino-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6f**): Aus 2.38 g (10 mmol) **4c** in 100 ml wasserfreiem Ether, 2.28 g (20 mmol) **2** in 50 ml wasserfreiem Ether und 1.92 g (22 mmol) Morpholin in 50 ml wasserfreiem Ether analog **6a**; Rohausb. 2.97 g (81%), aus Aceton farblose Kristalle, Ausb. 1.32 g (36%), Schmp. 174°C. — IR (KBr): 1550, 1520 cm⁻¹. — UV (Methanol): λ_{max} (lg ε) = 259 (4.18), 329 nm (4.35). — ¹H-NMR (90

MHz, CDCl₃): δ = 7.89–7.78 (m, 2 arom. H), 7.40–7.33 (m, 3 arom. H), 4.04 (s, 1 H, CH), 3.58–3.25 (m, 8 H, NCH₂CH₂O), 2.82 (s, 12 H, N(CH₃)₂). — MS (100 eV, 160°C): m/z (%) = 366 (21, M⁺), 322 (32, M⁺ – NMe₂), 280 (30, M⁺ – C₄H₈NO), 225 (18, M⁺ – SO₂C₆H₅), 210 (100, 225 – Me), 77 (22, C₆H₅⁺), 44 (18, NMe₂⁺).

C₁₇H₂₆N₄O₃S (366.5) Ber. C 55.72 H 7.15 N 15.29 S 8.75

Gef. C 55.73 H 7.38 N 15.31 S 8.74

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylphenylamino)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**6g**): Zu einer Lösung von 2.28 g (20 mmol) **2** in 40 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 3.09 g (10 mmol) *N*-[Chlor(methylphenylamino)methylen]benzolsulfonamid (**8**) in 60 ml wasserfreiem Toluol, läßt auf Raumtemp. erwärmen und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der ölige Rückstand mit Ethanol versetzt und der in der Kälte ausgefallene Niederschlag abgesaugt. Nach Zugabe von Methanol/Ether zum eingedampften Filtrat erhält man einen Niederschlag, der dreimal aus Methanol/Ether (1:3) umkristallisiert wird, feine farblose Nadeln, Rohausb. 1.63 g (42%), Ausb. 650 mg (17%), Schmp. 152°C. — IR (KBr): 1560, 1520 cm⁻¹. — UV (Methanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 271 (4.31), 340 nm (4.15). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 8.00–7.89 (m, 2 arom. H), 7.42–7.12 (m, 8 arom. H), 4.10 (s, 1 H, CH; H/D-Austausch), 3.26 (s, 3 H, NCH₃), 2.66 (s, 12 H, N(CH₃)₂). — MS (100 eV, 140°C): m/z (%) = 386 (21, M⁺), 342 (5, M⁺ – NMe₂), 280 (72, M⁺ – N(Me)Ph), 245 (20, M⁺ – SO₂C₆H₅), 230 (42, 245 – Me), 106 (15, N(Me)Ph⁺), 77 (82, C₆H₅⁺), 44 (45, NMe₂⁺).

C₂₀H₂₆N₄O₂S (386.5) Ber. C 62.15 H 6.78 N 14.50 S 8.29

Gef. C 62.05 H 6.68 N 14.54 S 8.37

N-[3-(Dimethylamino)-3-ethoxy-1-(methylthio)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**10a**): Zu einer Suspension von 784 mg (3.0 mmol) *N*-(Phenylsulfonyl)imidodithiokohlensäuredimethylester (**1a**; X = SCH₃) in 20 ml wasserfreiem Ether gibt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 405 mg (3.5 mmol) 1-(Dimethylamino)-1-ethoxyethen (**9**) in 20 ml wasserfreiem Ether, rührt 1 d bei Raumtemp. und engt die gelbe Lösung i. Vak. ein. Der gelbe, viskose Rückstand wird durch präparative DC gereinigt (Laufmittel Aceton/Essigester 1:3). Nach Elution mit Methanol und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man **3a** als farblosen Feststoff, der gelbe, viskose Rückstand ist **10a**. Ausb. ca. 185 mg (19%, ¹H-NMR-spektroskop.). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 7.98–7.86 (m, 2 arom. H), 7.56–7.39 (m, 3 arom. H), 5.20 (s, 1 H, CH), 4.18 (q, ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 2.99 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.26 (s, 3 H, SCH₃), 1.36 (t, ³J = 7.0 Hz, 3 H, CH₂CH₃). — MS (100 eV, 140°C): m/z = 328 (14, M⁺), 327 (7, M⁺ – 1), 281 (52, M⁺ – SMe), 87 (15, M⁺ – SO₂C₆H₅), 44 (66, NMe₂⁺).

C₁₄H₂₀N₂O₃S₂ Ber. 328.0915 Gef. 328.0915 (MS)

4-Chlor-*N*-[3-(dimethylamino)-3-ethoxy-1-(methylthio)-2-propenyliden]benzolsulfonamid (**10b**): Aus 887 mg (3.0 mmol) **1c** (X = SCH₃) in 20 ml wasserfreiem Ether und 405 mg (3.5 mmol) **9** in 20 ml wasserfreiem Ether analog **10a**. Ausb. ca. 270 mg (25%, ¹H-NMR-spektroskop.). — ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.86 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, AA'BB'), 7.39 (d, ³J = 8.6 Hz, 2 H, AA'BB'), 5.19 (s, 1 H, CH), 4.26 (q, ³J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂CH₃), 3.05 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 2.21 (s, 3 H, SCH₃), 1.40 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, CH₂CH₃). — MS (100 eV, 120°C): m/z (%) = 362 (3, M⁺), 315 (12, M⁺ – SMe), 175 (100, SO₂C₆H₄Cl⁺), 111 (68, C₆H₄Cl⁺), 44 (18, NMe₂⁺).

C₁₄H₁₉ClN₂O₃S₂ Ber. 362.0526 Gef. 362.0526 (MS)

N-[3-(Dimethylamino)-3-ethoxy-1-(methylthio)-2-propenyliden]methansulfonamid (**10c**): Aus 598 mg (3.0 mmol) **1d** (X = SCH₃) in 20 ml wasserfreiem Ether und 405 mg (3.5 mmol)

9 in 20 ml wasserfreiem Ether analog **10a**; neben **3d** konnte **10c** isoliert werden. Ausb. ca. 450 mg (56%, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskop.). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 5.27 (s, 1 H, CH), 4.23 (q, 3J = 7.1 Hz, 2 H, CH_2CH_3), 3.04 (s, 3 H, CH_3), 3.02 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.34 (s, 3 H, SCH_3), 1.41 (t, 3J = 7.1 Hz, 3 H, CH_2CH_3). — MS (100 eV, 70°C): m/z (%) = 266 (15, M^+), 219 (59, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 187 (5, $\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{CH}_3$), 47 (53, SCH_3^+), 44 (39, NMe_2^+).

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ Ber. 266.0759 Gef. 266.0760 (MS)

N-[3,3-Bis(dimethylamino)-1-(methylsulfinyl)-2-propenyliden]-4-chlorbenzolsulfonamid (**11**): Zu einer Lösung von 543 mg (1.5 mmol) **3c** in 10 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 293 mg (1.7 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure in 7 ml Tetrahydrofuran, rührt 2 d bei Raumtemp. und kühlt 3 d auf -78°C . Der weiße Feststoff wird abgesaugt und zweimal mit 10 ml Ether gewaschen; aus Ethylmethylketon farblose Kristalle, Ausb. 215 mg (38%), Schmp. $165-168^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): 1600, 1585, 1570 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 7.78 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, AA'BB'), 7.38 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, AA'BB'), 5.52 (s, 1 H, CH), 3.17 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.60 (s, 3 H, SCH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3): δ = 171.2 (s, C-1'), 170.5 (s, C-3'), 144.2 (s, C-1), 136.9 (s, C-4), 128.9 (d, C-3), 127.2 (d, C-2), 87.7 (d, C-2'), 42.1 (q, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 40.0 (q, SCH_3). — MS (100 eV, 135°C): m/z (%) = 377 (1.8, M^+), 314 (1, $\text{M}^+ - \text{SOCH}_3$), 175 (11, $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$), 111 (16, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}^+$), 44 (63, NMe_2^+).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}_2$ (377.9) Ber. C 44.50 H 5.33 Cl 9.38 N 11.12 S 16.97

Gef. C 44.10 H 5.33 Cl 9.44 N 10.80 S 16.85

Ber. 377.0635 Gef. 377.0633 (MS)

- ¹⁾ ^{1a)} U. J. Klotz, Dissertation, Univ. Heidelberg 1984. — ^{1b)} R. Neidlein und U. J. Klotz, Arch. Pharm. (Weinheim), i. Druck.
- ²⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Lett. **1965**, 1753.
- ³⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Angew. Chem. **77**, 733 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 708 (1965).
- ⁴⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Chem. Ber. **99**, 239 (1966).
- ⁵⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Angew. Chem. **77**, 549 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 521 (1965).
- ⁶⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Tetrahedron Lett. **1966**, 5401.
- ⁷⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Arch. Pharm. (Weinheim) **300**, 180 (1967).
- ⁸⁾ R. Neidlein, R. Bottler und W. Haussmann, Arch. Pharm. (Weinheim) **300**, 579 (1967).
- ⁹⁾ R. Neidlein und W. Haussmann, Arch. Pharm. (Weinheim) **300**, 609 (1976).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} R. Gompper und R. Kunz, Chem. Ber. **99**, 2900 (1966). — ^{10b)} E. Kühle, B. Anders und G. Zumach, Angew. Chem. **79**, 663 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 649 (1967).
- ¹¹⁾ E. Kühle, B. Anders, E. Klauke, H. Tarnow und G. Zumach, Angew. Chem. **81**, 18 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 20 (1969), und dort zitierte weitere Literatur.
- ¹²⁾ H. Reimlinger, Chem. Ber. **104**, 2801 (1971).
- ¹³⁾ R. Neidlein und H. G. Reuter, Arch. Pharm. (Weinheim) **308**, 189 (1975).
- ¹⁴⁾ R. Neidlein und R. Bottler, Arch. Pharm. (Weinheim) **308**, 444 (1975).
- ¹⁵⁾ R. Appel, M. Halstenberg, F. Knoch und H. Kunze, Chem. Ber. **115**, 2371 (1982).
- ¹⁶⁾ R. Neidlein und U. Askani, Synthesis **1975**, 48.
- ¹⁷⁾ R. Neidlein und U. Askani, Arch. Pharm. (Weinheim) **310**, 820 (1977).

[274/84]