Zur Chemie des Kohlensubstoffs, III¹ Bildung von Pyrimidinthionen

Chemistry of Carbon Subsulphide, III¹ Formation of Pyrimidinthiones

WOLFGANG STADLBAUER, THOMAS KAPPE und ERICH ZIEGLER

Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Z. Naturforsch. **33b**, 89–93 [1978]; eingegangen am 27. September 1977)

Carbon Subsulphide, 2-Aminopyridine, N-Phenylbenzamidine, β -Aminocrotonate

Carbon subsulphide, C_3S_2 , reacts with 2-aminopyridine (**1a**) and N-phenylbenzamidine (**1b**) to yield the corresponding higher condensed derivatives **4** and **7**. Attempts to obtain mesoionic compounds by reaction of N-substituted 2-aminopyridines or N,N'-disubstituted benzamidines were not successful. Efforts to yield a pyridinethione derivative by reaction of C_3S_2 with β -aminocrotonate (**1c**) failed. In this case the sulphur-bridged compound **8** could be isolated.

Wie in der vorangegangenen Mitteilung berichtet¹, reagiert Kohlensubstoffs (C_3S_2) mit Enolen, Thioenolen und Thioamiden, die die allgemeine Gruppierung $HO-C(R)=CHR'$, $HS-C(R)=CHR'$ bzw. $HS-C(R)=NR$ besitzen, unter Bildung der entsprechenden heterocyclischen Pyron- und Thiazinderivate. Dabei wurde beobachtet, daß die Reaktion nicht auf der Stufe der Monoadditionsverbindung stehen bleibt, wie dies am O-analogen Kohlensoxid (C_3O_2) festzustellen war, sondern daß sich – statistisch betrachtet – Zwei- bis Vierfachaddukte bilden. Die vorliegende Arbeit untersucht nun die Umsetzung von Substanzen, die die Gruppierungen $NH_2-C(R)=NR'$ und $NH_2-C(R)=CHR'$ aufweisen, mit Kohlensubstoffs. In Analogie zum C_3O_2 sollten dabei Thiomalonylsysteme vom Typ **2** bzw. **3** erhalten werden:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. KAPPE,
Institut für Organische Chemie der Universität Graz,
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz.

Reaktion mit 2-Aminopyridin und N-substituierten 2-Aminopyridinen

2-Aminopyridin (**1a**), das die Amidinstruktur $NH_2-C(R)=NR'$ besitzt, gibt mit C_3O_2 bei 20 °C ein nicht definiertes Gemisch von Verbindungen². Erst bei –70 °C erhält man das monokondensierte 4H-Pyrido[1.2-a]pyrimidin-2.4-dion und daneben das Diamid³. Kohlensubstoffs dagegen reagiert bei 60–80 °C in wenigen Minuten zu **4a**, das aufgrund der Elementaranalyse statistisch 3 Moleküle C_3S_2 auf ein Molekül **1a** enthält. Senkt man nach dem Beispiel des Kohlensoxids die Temperatur, so isoliert man bei Zimmertemperatur nicht ein geringer kondensiertes Produkt, sondern im Gegenteil nach mehrtägigem Stehen das Tetraaddukt **4b**. Da die Reaktion bei 20 °C bereits äußerst langsam und unvollständig verläuft, ist auf eine weitere Temperatursenkung verzichtet worden. Erhitzt man dagegen das Reaktionsgemisch von **1a** und C_3S_2 wesentlich über 80 °C, so erhält man ein dunkles Reaktionsprodukt, das aber kaum noch Stickstoff enthält und hauptsächlich aus polymerem C_3S_2 besteht.

Die Struktur von **4a** und **4b** wurde in Anlehnung an die Arbeiten von MONEY⁴ (Strukturaufklärung der Reaktion von 4-Hydroxypyronen mit C_3O_2 durch selektive Ringöffnung) aufgestellt. Obwohl die Elementaranalyse genau und reproduzierbar das

Tri- bzw. Tetraaddukt bestätigt, zeigen die Massenspektren nur das Thiomalonyl- α -aminopyridin (**2a**) neben einigen wenigen höhermolekularen Bruchstücken. Dieses Verhalten von Mehrfachaddukten des Kohlensubdisulfids bei der elektronenstoßinduzierten Fragmentierung wurde bereits früher festgestellt. Die IR-Spektren von **4a** und **4b** ähneln einander ebenfalls sehr, nicht aber die Schmelzpunkte (**4a**: 165 °C; **4b**: 220 °C). Im Fingerprintbereich weisen beide IR-Spektren große Ähnlichkeit mit dem des polymeren Kohlensubdisulfids⁵ auf. Daraus kann auf einen analogen Aufbau dieser drei Verbindungen geschlossen werden. Die Farbe von **4a, b** ist in festem Zustand schwarz wie auch die des polymeren Kohlensubdisulfids; in Lösung (DMF, DMSO) tiefrot.

Die Ergebnisse der Umsetzung von C_3S_2 mit **1a** sowie die Bildung einer zwitterionischen Verbindung aus 2-Mercaptopyridin und C_3S_2 ¹ ließen ähnliches auch bei der Reaktion von C_3S_2 mit N-substituierten 2-Aminopyridinen wie N-Phenyl-, N-Benzyl- und N-(4'-Tolyl)-2-aminopyridin erwarten. Als Reaktionsprodukte sollten bicyclische mesoionische Sechsringsheterocyclus analog zu den von KAPPE und PORTS⁶ aus C_3O_2 (bzw. aktiven Malonestern) und den entsprechend N-substituierten 2-Aminopyridinen synthetisierten Pyrimidinbetainen erhalten werden. Bis jetzt wurde aber mit C_3S_2 kein Reaktionsprodukt dieser Art isoliert.

Bei der Reaktion von **1a** mit C_3O_2 wird auch das entsprechende Malonyldiamid isoliert³. Ein analoges Dithiomalonyldiamid kann aber weder im Reaktionsgemisch von **1a** und C_3S_2 bei 20 °C noch bei 80 °C gefunden werden. Ein interessantes Nebenergebnis brachte aber der Versuch, das als Vergleichssubstanz benötigte N,N'-Di-(2-pyridyl)-dithiomalonsäurediamid nach der Methode von BARNIKOW⁷ aus 2-Pyridylisothiocyanat (**5**) und

Natriumacetylaceton herzustellen. Das mit Hilfe von Thiophosgen aus **1a** hergestellte **5**⁸ zerfällt bei der Herstellung zum Teil in das Thiadiazol **6**.

Der Mechanismus dieser in der Literatur⁸ nicht erwähnten Reaktion ist noch unklar, die Struktur von **6** steht aber in völliger Übereinstimmung mit IR-, NMR- und Massenspektrum sowie mit den C-, H-, N- und S-Werten der Elementaranalyse.

Reaktion mit N-Phenylbenzamidin und N,N'-disubstituierten Benzamidinen

Ähnlich wie **1a** reagiert N-Phenylbenzamidin (**1b**) und gibt mit C_3S_2 bei Zimmertemperatur das 2-fach-Additionsprodukt **7**. Das Massenspektrum von **7** zeigt wiederum nur das 1:1-Addukt.

Wie bei den N-substituierten 2-Aminopyridinen war auch mit N,N'-Diphenylbenzamidin und N-Benzyl-N'-phenylbenzamidin durch Reaktion mit C_3S_2 keine Umsetzung zu monocyclischen mesoionischen Sechsringsheterocyclus (wie z.B. mit C_3O_2 ⁶) erzielbar. Der Niederschlag, der nach einigen Tagen schließlich auftritt, enthält keinen Stickstoff und kann als polymeres C_3S_2 identifiziert werden.

Reaktion mit β -Aminocrotonsäureethylester

Nachdem gezeigt werden konnte, daß Verbindungen wie 2-Aminopyridin (**1a**) und N-Phenylbenzamidin (**1b**), die die Amidinstruktur $\text{NH}_2\text{-C(R)=NR'}$ besitzen, leicht mit C_3S_2 zu den entsprechenden Pyrimidinthionen **2a, b** (bzw. zu deren Mehrfachaddukten **4a, b** und **7**) umgesetzt werden können, sollten auch Enamine der allgemeinen Struktur $\text{NH}_2\text{-C(R)=CHR'}$ mit Kohlensubdisulfid unter Bildung von Thiopyronen reagieren. Als einer der reaktivsten Vertreter dieser Gruppe gibt der β -Aminocrotonsäureethylester (**1c**) mit C_3O_2 bekanntlich⁹ bei 20 °C in glatter Reaktion das entsprechende 4-Hydroxy-2-pyridon. Dagegen ge-

lang es uns nicht, ein definiertes Additionsprodukt wie **3** oder höhermolekulare Addukte aus C_3S_2 und **1c** zu erhalten. Zwar kann ein dunkler Niederschlag isoliert werden, der im Massenspektrum die Masse 492 zeigt, aber weder Stickstoff noch Schwefel enthält. Auch die Anwendung verschiedener Reaktionstemperaturen sowie Säure- und Basenkatalyse brachte kein anderes Ergebnis. Dies deckt sich mit den Ergebnissen, die bei Verbindungen mit Enolstruktur¹ beobachtet werden konnten. Es scheint, daß Reaktionen von C_3S_2 mit Substraten, bei denen als Primärschritt der Angriff eines nucleophilen C-Atoms statt eines Heteroatoms erfolgt, wesentlich langsamer¹ oder – wie auch bei **1c** – überhaupt nicht ablaufen.

Auch die säulenchromatographische Untersuchung des Reaktionsgemisches von C_3S_2 und **1c** mit anschließender Reinigung der Fraktionen durch präparative Schichtchromatographie und Überprüfung der neuerlich getrennten Fraktionen im Massenspektrometer brachte kein Ergebnis in dieser Richtung. Dagegen konnte als Hauptprodukt die Verbindung **8** mit der Masse 288 isoliert werden, die auch auf anderem Wege durch Umsetzung von **1c** mit Morpholin-N-sulfonylchlorid¹⁰ nach der von GOMPPER *et al.*¹¹ beschriebenen Methode zugänglich ist.

Daß auf beiden Wegen **8** erhalten wird, ist durch Übereinstimmung aller spektroskopischen und physikalischen Daten einschließlich des Schmp. und Mischschmp. gesichert. Es war aber nicht möglich, **8** aus **1c** durch Umsetzung mit Schwefel oder H_2S herzustellen. Die Anwesenheit von C_3S_2 (oder anderer schwefelhaltiger Agentien, die bei der Pyrolyse von CS_2 entstehen) scheint also notwendig zu sein. Neben **8** können im Reaktionsgemisch von **1c** und C_3S_2 noch zwei weitere Verbindungen isoliert werden, die die Masse 325 und 530 besitzen, aber denen die im MS typische schwefelbedingte Fragmentierung fehlt und die möglicherweise Selbstkondensationsprodukte von **1c** sind.

Der Versuch, **8** statt mit Morpholin-N-sulfonylchlorid mit Thionylchlorid aus **1c** zu gewinnen, wie dies schon mit guten Ergebnissen bei Cumarinen und Carbostyriolen geschehen ist^{11,12} war erfolglos. **1c** wird dabei stets zu einem undefinierten, dunklen Reaktionsgemisch zersetzt. Die im Massenspektrum erkennbare Abspaltung von NH_3 aus **8** sollte durch Cyclisierung 2.6-Ethoxycarbonyl-3.5-dimethylthiazin geben. Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes von **8** in inerten Lösungsmitteln führt zu keiner Umsetzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ($135^\circ C$) zersetzt sich **8** unter NH_3 - und H_2S -Entwicklung. Weitere Versuche, den Ringschluß mit HCl -Gas oder Acetanhydrid herbeizuführen, scheiterten ebenfalls.

Das Sulfid **8** zeigt ungewöhnliches spektroskopisches Verhalten: Obwohl die Struktur durch MS und Elementaranalyse eindeutig bestätigt wird, scheint im IR-Spektrum der festen Verbindung (als KBr-Preßling) keine typische Estercarbonylbande auf, sondern nur eine $C=O$ -Bande bei 1610 cm^{-1} . Das IR-Lösungsmittelspektrum (in CCl_4) besitzt neben einer starken Bande bei 1585 cm^{-1} noch eine weitere, viel schwächere bei 1645 cm^{-1} . Im 1H -NMR-Spektrum kann man das Auftreten von doppelten Ethylester- und Methylsignalen sowie je nach Lösungsmittel zwei bis drei verschiedene NH -Signale beobachten. Die relative Verschiebung ist im polaren $DMSO-d_6$ am stärksten. Die Signale haben hier *ca.* 1,0 ppm Differenz. Im unpolaren $CDCl_3$ sind es nur 0,2 bis 0,7 ppm, und auch das Integrationsverhältnis verringert sich von 30 auf 25% des Gesamtsignals.

Zur Erklärung des Sachverhaltes muß man annehmen, daß **8** nicht als einfaches Monomeres, sondern je nach Aufnahmebedingung (fest, gelöst in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln) verschieden assoziiert vorliegt. So deutet das Verschwinden der Estercarbonylbande im IR auf intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrücken hin. Die nicht äquivalenten NMR-Signale lassen ebenfalls auf ein Gemisch von assoziiertem und nicht assoziiertem bzw. verschieden assoziiertem **8** schließen.

Schlußbemerkung

Daß zwischen C_3O_2 und C_3S_2 keine prinzipiellen Reaktionsunterschiede bestehen, wurde bereits bei Enolen und Thioamiden¹ gezeigt. Dasselbe gilt auch für die Reaktion mit Amidinen. Als gutes Beispiel für die Tatsache, daß C_3S_2 nicht so reaktionsfreudig ist wie C_3O_2 , kann der Vergleich der Umsetzungen mit 2-Aminopyridin (**1a**) dienen: reagiert C_3O_2 bei $20^\circ C$ bereits zu einem undefinierten Verbindungsgemisch, so verläuft die Reaktion mit C_3S_2 bei dieser Temperatur noch äußerst langsam und unvollständig. Um einen befriedigenden Reaktionsverlauf und das Monoaddukt mit C_3O_2 zu erhalten, muß die

Reaktionstemperatur um ca. 90 °C gesenkt werden, während beim C_3S_2 erst eine Temperaturerhöhung um 60 °C eine geringere Mehrfachaddition bewirkt. Daß trotz des Überschusses an **1a** eher ein Mehrfachaddukt als die 1:1-Verbindung erhalten wird, im Gegensatz zum C_3O_2 ¹³, deckt sich mit den Ergebnissen bei Enolen und Thioamiden¹. Der Thiomalonylrest wird also vom C_3S_2 eher als Reaktionspartner akzeptiert als das Amidin, dessen Reaktivität durch die Temperaturerhöhung ansteigt. Das Ergebnis ist dann ein geringer kondensiertes Produkt.

Verbindungen, die 2 Heteroatome als Nucleophile besitzen, wie z. B. Amidine oder Thioamide, sind wesentlich leichter zur Reaktion zu bringen als Verbindungen, die nur ein nucleophiles Heteroatom sowie ein nucleophiles C-Atom aufweisen (Enole, Enamine). Eine Ausnahme bildet das Strukturelement des bereits aufgepfropften Thiomalonylrestes, $HS=C(R)=CHR'$, das zwar nur ein Heteroatom, den Schwefel, besitzt, trotzdem aber den bevorzugten Reaktionspartner für C_3S_2 darstellt. Die Herstellung eines zwitterionischen Produktes war auch nur mit einem schwefelhaltigen Substrat erfolgreich¹, daher scheint bei diesen Reaktionen das Schwefelatom allgemein eine Sonderstellung einzunehmen.

Experimentelles

1. Kohlensubdisulfid

Die Herstellung erfolgt im Prinzip nach der Methode von LENGYEL¹⁴ durch Dampfdruckpyrolyse von CS_2 im elektrischen Bogenlicht. Genaue Beschreibung der modifizierten Methode siehe Lit.¹⁵

2. 4-Mercapto-2H.5H.13H-1.6-dithia-7.12-diaza-benzo[a]anthracen-2.5.13-trithion (**4a**)

0,05 g (0,5 mmol) C_3S_2 in 150 ml Xylol werden mit 1,0 g (10 mmol) **1a** 1 h auf 60–80 °C gehalten. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich rötlich und nach wenigen Minuten beginnt ein dunkler Niederschlag auszufallen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Xylol suspendiert man in 10 ml Aceton und filtriert ab. Ausb. 0,065 g (93%) schwarzbraune Prismen vom Schmp. 158–165 °C (Erw. P.).

IR (KBr): 3600–3000 s (breit), 1660 m (C=C, C=N), 1630 m (C=C), 1550 w, 1510 m (C=C), 1460 s (C=C, C=N), 1425 sh, 1290 m (C=S), 1235 s (C=S), 1100 m, 865 w (C–S), 740 cm^{-1} m (C–S).

MS (*m/e*): 270(1), 256(2), 236(1), 234(2), 228(1), 226(3), 224(1), 196(2), 195(3), 194(15%, Masse v. **2a**), 192(5), 178(1), 168(5), 166(23), 162(3), 161(9), 160(5), 150(14), 137(8), 136(4), 134(8), 128(4), 118(4), 106(5), 105(8), 103(5), 102(6), 101(55%, $HS-C^+=C=C=S$),

100(13%, C_3S_2), 97(5), 96(6), 95(8), 94(100%, **1a**), 93(6), 89(9), 88(8), 79(13), 78(60), 77(5), 76(35), 69(25), 68(8), 67(50), 66(15), 64(70).

$C_{14}H_6N_2S_8$ (394,59)

Ber. C 42,61 H 1,53 N 7,10 S 48,75,
Gef. C 41,77 H 1,99 N 7,47 S 48,47.

3. 1-Mercapto-3H.13H.15H-4.6.14-trithia-7.12-diaza-benzo[b]-chrysen-3.5.13.15-tetrathion (**4b**)

0,05 g (0,5 mmol) C_3S_2 in 150 ml Xylol werden mit 1,0 g (10 mmol) **1a** 72 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach einigen Stdn. beginnt ein dunkler Niederschlag auszufallen. Man filtriert, wäscht mit Xylol gut nach und suspendiert den Rohniederschlag in 50 ml Aceton. Nach dem Abfiltrieren wäscht man solange mit Aceton nach, bis das Filtrat farblos bleibt. 0,06 g (95%) schwarzbraune Prismen, Schmp. 220 °C (Erw. P.).

IR (KBr): 3500–3000 s (breit), 1650 m (C=N, C=C), 1630 m (C=C), 1540 w, 1510 m (C=C), 1460 s (C=C, C=N), 1425 sh, 1280 m (C=S), 1240 m (C=S), 1105 m, 865 w (C–S), 730 cm^{-1} m (C–S).

MS (*m/e*): 284(7), 270(15), 260(10), 244(10), 238(30), 236(24), 234(40), 228(10), 196(20), 195(18), 194(100%, Masse von **2a**), 178(15), 176(60), 174(25), 172(30), 171(45), 170(90), 150(70), 149(20), 137(41), 136(19), 135(11), 134(28), 132(21), 124(19), 111(25), 101(81%, $HS-C^+=C=C=S$), 100(95%, C_3S_2), 96(41), 95(35), 94(100%, **1a**), 93(35), 88(65), 78(100), 76(100), 69(25), 60(26), 52(41), 51(89).

$C_{17}H_6N_2S_8$ (494,77)

Ber. C 41,28 H 1,22 N 5,66 S 51,84,
Gef. C 42,46 H 1,56 N 5,33 S 50,65.

4. 2H-[1.2.4]Thiadiazolo[2.3-a]pyridin-2-thion (**6**)

Bei der Herstellung von **5** aus 5,6 g (0,06 mol) **1a** mit 8,0 g (0,07 mol) Thiophosgen nach SCHULTZ⁸ kann aus dem wäßrigen Extrakt durch Einengen zur Trockne eine gelbe Verbindung mit stechendem Geruch isoliert werden. 1,2 g (42%) gelbe Prismen vom Schmp. 142–144 °C aus Methanol/Wasser.

IR (KBr): 3400 w, 1630 m (C=C), 1500 cm^{-1} s.
¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 6,8–7,2 (m, 1 arom. H), 7,4–7,6 (m, 2 arom. H), 8,2–8,4 (dd, α -Pyridin-H).

MS (*m/e*): 170(2), 169(2), 168(100%, M^+), 149(2), 125(1), 124(70%, $M-C=S$), 110(2), 93(1), 84(1), 78(28%, C_5H_4N), 73(1), 64(1).

$C_6H_4N_2S_2$ (168,36)

Ber. C 42,86 H 2,39 N 16,66 S 38,14,
Gef. C 43,14 H 2,47 N 16,68 S 38,40.

5. 5-Mercapto-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-7H-thiopyrano[2.3-d]-pyrimidin-4.7-dithion (**7**)

0,05 g (0,5 mmol) C_3S_2 in 150 ml Xylol werden mit 2,0 g (10 mmol) **1b** 48 h bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach dem Einengen der Lösung auf ca. ein Drittel wird der dunkle Niederschlag abfiltriert und gut mit Aceton gewaschen. Ausb. 0,07 g (72%) schwarze Prismen, Schmp. 196 °C.

MS (*m/e*): 296(3%, Masse von **2b**), 288(4), 263(4), 256(5), 213(4), 196(4%, **1b**), 195(4), 174(21), 149(7), 143(6), 141(7), 137(8), 135(8), 132(12), 131(25), 130(22), 129(16), 128(7), 124(9), 115(13), 111(14), 110(10), 109(13), 107(10), 105(18), 104(17), 103(21), 101(11%, HS-C⁺=C=C=S), 100(9%, C₃S₂), 98(20), 96(14), 95(21), 82(16), 81(25), 77(44%, Phenyl), 73(26), 71(24), 70(20), 67(24), 60(31), 57(55), 56(26), 55(62), 51(19), 45(46), 44(100), 43(71), 42(25), 41(65).

C₁₉H₁₂N₂S₄ (396,41)

Ber. C 57,57 H 3,05 N 7,07 S 32,36,

Gef. C 58,96 H 3,14 N 7,52 S 30,34.

6. Bis-[2-amino-1-ethoxycarbonyl-propenyl-(1)-]-sulfid (8)

a) 1,3 g (10 mmol) **1c** in 50 ml Xylol werden mit 0,05 g (0,5 mmol) C₃S₂ in 150 ml Xylol 24 h bei 20 °C stehengelassen. Nach Abfiltrieren vom unlöslichen Rückstand (MS: MG 492, kein N und S) erfolgt die Auftrennung durch Säulenchromatographie (Säulendimension 1,6 × 35, MERCK Kieselgel 60, Benzol/Aceton 10:1 als Elutionsmittel). Die 5. Fraktion (450–590 ml Eluat) wird nochmals durch präparative Schichtchromatographie getrennt (4 Platten 40 × 20 cm, MERCK Kieselgel HF, Schichtdicke 0,7 mm, Laufmittel Benzol/Aceton 10:1). Nach 24 h Soxhletextraktion mit Essigsäureethylester erhält man durch Einengen i. Vak. und Anreiben mit Benzol 0,01 g **8**, lange, hellgelbe Prismen v. Schmp. 130–135 °C.

b) 3,9 g (30 mmol) **1c** werden in 50 ml Benzol mit 4,5 g (30 mmol) Morpholin-N-sulfonylchlorid¹⁰ nach GOMPPER *et al.*¹¹ umgesetzt. 4,1 g (71%) farblose Prismen, Schmp. 136–138 °C. Identität mit **8** nach

Methode a) durch MS, IR, DC, Schmp. und Misch-Schmp. (136 °C).

IR (KBr): 3400 m (NH), 3310 m (NH), 3200 w (NH), 2990–2810 w (CH), 1605 s (C=O), 1560 sh, 1510 cm⁻¹ m.

IR (CCl₄): 3510 m (NH), 3300 w (NH), 2980 bis 2900 w (CH), 1645 m (C=O), 1585 s (C=O, C=C), 1550 sh, 1505 cm⁻¹ sh.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 1,12 (t, J = 8 Hz, 4/3 Ethyl-CH₃), 1,21 (t, J = 8 Hz, 2/3 Ethyl-CH₃), 2,2 (s, 2/3 CH₃), 2,28 (s, 4/3 CH₃), 3,92 (q, J = 8 Hz, 2/3 Ethyl-CH₂), 3,98 (q, J = 8 Hz, 4/3 Ethyl-CH₂), 6,8 (s, 1 NH), 7,4 (s, 1 NH), 7,7 (s, 2 NH).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,22 (t, J = 8 Hz, 3/2 Ethyl-CH₃), 1,26 (t, J = 8 Hz, 1/2 Ethyl-CH₃), 2,28 (s, 1/2 CH₃), 2,35 (s, 3/4 CH₃), 2,40 (s, 3/4 CH₃), 4,04 (q, J = 8 Hz, 3/2 Ethyl-CH₂), 4,08 (q, J = 8 Hz, 1/2 Ethyl-CH₂), 5,5–5,8 (s, breit, 1 NH), 6,2–7,0 (s, breit, 3 NH).

MS (*m/e*): 322(0,5), 321(0,6), 320(4%, M+Schwefel), 290(6), 289(13), 288(100%, M⁺), 272(1), 271(5%, M-NH₃), 256(6), 242(5), 214(26%, 271-COEt), 209(5), 198(8%, 271-CO₂Et), 196(5), 170(7), 169(35%, M)-(S=CH-COEt), 168(6), 155(15), 141(8), 132(18), 130(10), 129(95%, **1c**), 116(18), 114(10), 105(14%, EtO₂C=C=S), 89(10), 87(20), 86(15), 83(32), 68(10), 57(75%, COEt), 45(14), 44(15), 43(17), 42(75), 41(12).

C₁₂H₂₀N₂O₄S (288,36)

Ber. N 9,73 S 11,13,

Gef. N 9,77 S 11,27.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, Proj.-Nr. 2748.

¹ W. STADLBAUER, TH. KAPPE und E. ZIEGLER, Z. Naturforsch. **32b**, 893 [1977].

² E. A. PAUW, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 216 [1936].

³ E. ZIEGLER und R. WOLF, Monatsh. Chem. **93**, 1441 [1962].

⁴ T. MONEY, Chem. Rev. **70**, 553 [1970].

⁵ A. O. DIALLO und J. DIXMIER, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C **263**, 375 [1966].

⁶ TH. KAPPE und W. LUBE, Monatsh. Chem. **102**, 781 [1971]; K. T. POTTS und M. SORM, J. Org. Chem. **36**, 8 [1971]; *ibid.* **37**, 1422 [1972].

⁷ G. BARNIKOW, V. KATH und D. RICHTER, J. Prakt. Chem. **30**, 63 [1965].

⁸ O. E. SCHULTZ und K. K. GAURI, Arch. Pharm. **295**, 146 [1962].

⁹ E. ZIEGLER und F. HRADETZKY, Monatsh. Chem. **95**, 1247 [1967].

¹⁰ BASF A. G. (Erf. G. WEISS und G. SCHULZE), D. B. P. 1131222 (14. 6. 1962); C. A. **57**, 13771f [1962].

¹¹ R. GOMPPER, H. EUCHNER und H. KAST, Liebigs Ann. Chem. **675**, 151 [1964].

¹² E. ZIEGLER und TH. KAPPE, Monatsh. Chem. **96**, 77 [1965].

¹³ E. ZIEGLER und H. BIEMANN, Monatsh. Chem. **93**, 34 [1962].

¹⁴ B. v. LENGYEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2960 [1893].

¹⁵ W. STADLBAUER und TH. KAPPE, Chem.-Ztg. **101**, 137 [1977].