Reaktionen von Derivaten der (Diphenylmethylen-amino)-essigsäure mit Schwefelkohlenstoff und Phenylisothiocyanat sowie Kristall- und Molekülstruktur des 2-(Diphenylmethylen-amino)-2-(1,3-dithian-2-yliden)-essigsäuremethylesters

Reactions of the Derivatives of (Diphenylmethylen-amino) Acetic Acid with Carbon Disulfide and Phenyl Isothiocyanate and Crystal and Molecular Structure of Methyl 2-(Diphenylmethylen-amino)-2-(1,3-dithiane-2-ylidene) Acetate

Wolfgang Dölling^{a,*}, Klaus Frost^a, Frank Heinemann^b und Helmut Hartung^b

^a Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie, ^b Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Postfach, D-O-4010 Halle/Saale

Herrn Prof. Dr. Manfred Augustin zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **48b**, 493–504 (1993); eingegangen am 6. November 1992

Alkyl(diphenylmethylen-amino) Acetates, Carbon Disulfide, Ketene Dithioacetals, Alkyl(diphenylmethylen-amino) Acrylates, (Diphenylmethylen-amino) Acrylonitriles

Derivatives of (diphenylmethylen-amino) acetic acid **1–3** react in the presence of bases (NaH, *t*-BuONa) or under phase transfer conditions with carbon disulfide to give the corresponding ketene dithioacetals **4–11** after alkylation. Phenyl isothiocyanate and dicyclohexyl carbodiimide give rise to ketene-S,N- and N,N-acetals. Methyl 2-(diphenylmethylen-amino)-2-(1,3-dithiane-2-ylidene) acetate (**7**) was characterized by an X-ray structure determination. The compound has a 2-aza-1,3-butadiene fragment containing two well localized double bonds. The C=N–C=C group is significantly non-planar, the relevant torsion angle amounts to $-103.5(3)^\circ$.

Einleitung

Obwohl Reaktionen von Kohlenstoffnucleophilen mit Heterokumulenen zahlreich untersucht wurden, fällt auf, daß Reaktionen von substituierten Aminocarbanionen, im Vergleich zu anderen heterosubstituierten Carbanionen, relativ wenig bearbeitet worden sind. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Reaktionen solcher methylenaktiver Verbindungen betrachtet werden, die neben einer Akzeptorgruppe eine Diphenylmethylenimino-Gruppe an der Methylengruppe besitzen. Die Verbindungen **1–3** wurden in diesem Zusammenhang als Ausgangsbasis verwendet. Unter basischen Bedingungen (Deprotonierung) bilden sie α -Stickstoffcarbanionen, welche zu Folgereaktionen mit Heterokumulenen wie Schwefelkohlenstoff, Phenylisothiocyanat oder Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) befähigt sein sollten.

Jedoch ist zu berücksichtigen, daß sich die speziell aus **1** und **2** bildenden Esterenolate nicht nur am C-Atom, sondern auch am O-Atom umsetzen lassen sollten, wie kürzlich im Falle von Carbon-

säureestern, die nur ein α -H-Atom besitzen, gefunden worden ist. Danach lassen sich O-(1-Alkoxy-2,2-dialkyl)vinyl-S-alkyl-dithiokohlensäure-diester gewinnen [1, 2].

Mit einer Akzeptorwirkung der Diphenylmethylenamino-Gruppe, als zweiter Substituent an der Methylengruppe, ist weniger oder kaum zu rechnen.

Diphenylmethylenamino-substituierte Essigsäure-Derivate werden nach Methoden von O'Donnell [3–6] erhalten.

Zu Umsetzungen von **1–3** mit Heterokumulenen ist nichts bekannt, jedoch sind Thioacylierungen und Dithiocarboxylierungen von Benzylidenaminoacetonitril beschrieben worden [7–9].

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzungen von **1–3** mit Schwefelkohlenstoff erfolgen in DMF unter Verwendung von 2 Äquivalenten Natriumhydrid als Base. Dabei entstehen geminale Dithiolate, die zu den entsprechenden Keten-S,S-acetalen alkyliert werden konnten (s. Schema 1). Die Verbindungen **10** und **11** wurden auf phasentransfer-katalytischem Weg synthetisiert. Als Alkylierungsmittel wurden zwei Äquivalente Methyljodid bzw. 1 Äquivalent α,ω -

* Sonderdruckanforderungen an Dr. habil. W. Dölling.

Schema 1.

Dihalogenid, wie 1,2-Dibromethan oder 1,3-Dibrompropan, verwendet.

Die Bildung von öligen, uneinheitlichen Produkten bei der Dithiocarboxylierung und anschließender Alkylierung wurde verstärkt bei der Synthese der Verbindungen **4**, **8** und **9** beobachtet.

Bei Erhöhung der Akzeptorwirkung am Carbanion und unter Verwendung von α,ω -Dihalogenverbindungen zur Alkylierung isolierten wir kristalline Verbindungen.

Interessante Ergebnisse erhielten wir bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, welches bei der Darstellung von **4** anfiel.

Neben **4** isolierten wir in 10% Ausbeute eine Verbindung, die im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal für ein vinylnisches Proton bei 6,99 ppm zeigt. Das JMODXH-¹³C-Spektrum zeigt bei 135,71 ppm ein Methin-Kohlenstoffatom. Die in den Spektren der Verbindung **4** erkennbaren Signale für OCH₃ bei 3,53 ppm (¹H-NMR) und 51,82 ppm bzw. für die Carbonylgruppe bei 170,89 ppm (¹³C-NMR), tre-

ten bei dieser Verbindung nicht mehr auf. Offensichtlich muß eine Decarboxylierung der Estergruppe stattgefunden haben. Wir schließen daraus, daß höchstwahrscheinlich neben **4** noch 1,1-Bis(methylthio)-2-(diphenylmethylenamino)-ethen **5** entstanden ist.

Schema 2.

5

Analog dazu finden wir im Spektrum des Reaktionsgemisches von **8** ein Signal bei 6,89 ppm, das ebenfalls einem vinylnischen Proton zugeordnet werden könnte.

Die Spektren der Produkte der Dithiocarboxylierungen unter Verwendung von Na-*t*-Butylat als Base zeigen auffälligerweise diese Signale nicht.

Wie finden für die Ester im IR-Spektrum die Bande für die Carbonyl-Valenzschwingung im Erwartungsbereich um 1700 cm^{-1} und für die Nitrile die C–N-Absorptionsbande um 2200 cm^{-1} .

In den ^{13}C -NMR-Spektren sind charakteristische Verschiebungen für die C-Atome der Phenylringe im Bereich von 126–140 ppm zu finden. Das Signal für die C–N-Doppelbindung ist im Bereich von 163–168 ppm erkennbar. Für die SCH_3 -Gruppen beobachten wir Signale zwischen 16 und 19 ppm.

In Anlehnung an die Dithiocarboxylierungen der Ausgangsverbindungen **1–3** war auch die Thiocarbamoylierung mit Phenylisothiocyanat, einem weiteren Vertreter der Heterokumulene, zu prüfen.

Eine Vielzahl von Arbeiten zur Umsetzung von CH-aciden Verbindungen mit Phenylisothiocyanat sind in der Literatur bekannt [10–13].

Die Produkte **13** und **14**, die durch Alkylierung des Intermediates **12** mit Methyljodid bzw. Cyclohexyljodid entstanden, konnten isoliert und identifiziert werden. Bei Verbindung **13** handelt es sich um das 3-Methylthio-3-phenylamino-2-(diphenylmethylenamino)-acrylnitril, welches in 51% Ausbeute erhalten wurde.

Im IR-Spektrum erscheinen die Aromaten-schwingungen bei 3040, 3053 sowie 3066 cm^{-1} , die CH-Valenzschwingung für die SCH_3 -Gruppe bei 2930 cm^{-1} , die NH-Schwingung bei 3209 cm^{-1} und die Absorptionsbande der Nitrilgruppe bei 2200 cm^{-1} .

Im Protonenspektrum der Verbindung **13** finden wir ein doppeltes Singulett der SCH_3 -Gruppe bei 2,13/2,17 ppm (zurückzuführen auf *E/Z*-Isomerie) und ein Multiplett für die 15 aromatischen Protonen im Bereich von 7,15–7,67 ppm. Das NH-Proton liefert ein verbreitertes Singulett bei 8,02 ppm.

Zur Bestätigung des Strukturvorschlages von **13** wurden außerdem ein ^1H -rauschenkoppeltes und ein JMODXH- ^{13}C -Spektrum aufgenommen.

Bei der Verwendung von Chloracetylchlorid als Alkylierungsmittel erhielten wir ein *Z/E*-Isomengemisch von 2-(Diphenylmethylenamino)-2-(4-oxo-3-phenyl-1,3-thiazolidin-2-yliden)-acetonitril **15**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt bei 3,94 ppm und 4,06 ppm zwei Signale für SCH_2 -Gruppen im Intensitätsverhältnis 80:20. Außerdem finden wir im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls zwei Signale für SCH_2 -Gruppen bei 30,90 ppm und 32,49 ppm.

Schema 3.

Z/E-Isomer **15**

Schema 4.

Eine konkrete Zuordnung der einzelnen Signale zum entsprechenden Isomer ist uns derzeit noch nicht möglich.

Thiazolidone bilden sich, wenn als Alkylierungsmittel Bromessigsäuremethylester verwendet wird [13].

Massen- und schwingungsspektroskopische Daten sowie die Elementaranalyse und Kernresonanzspektren belegen, daß das 2-(Diphenylmethylenamino)-2-(4-oxo-3-phenyl-1,3-thiazolidin-2-yliden)-acetonitril **15a** entstanden ist.

Durch Reaktion von **3** mit Phenylisothiocyanat und Bromacetophenon erhielten wir durch Thorpe-Ziegler-Cyclisierung in 81% Ausbeute 3-Amino-4-(diphenylmethylenamino)-2-benzoyl-5-phenylamino-thiophen **16** in Form orangefarbener Kristalle.

Die Reaktionen des Diphenylmethylenamino-essigsäureethylesters **2** mit Dicyclohexylcarbodiimid ergaben ölige, uneinheitliche Produktgemische mit hohem Dicyclohexylharnstoff-Anteil. Eine saubere analytische Aufarbeitung zur Isolierung der zu erwartenden Zielverbindungen gelang uns nicht.

Setzt man jedoch Verbindung **3** mit DCC bei -35°C um, dann isoliert man nach Umkristallisation aus Ether eine hellgelbe, kristalline Substanz, das 1,1-Bis(cyclohexylamino)-2-(diphenylmethylen-amino)-acrylnitril **17**.

So zeigt das IR-Spektrum charakteristische Banden für die CN-Gruppe bei 2160 cm^{-1} , CH- und CH_2 -Valenzschwingungsbanden bei 2855 cm^{-1} und 2933 cm^{-1} und NH-Banden bei 3300 cm^{-1} bzw. 3320 cm^{-1} . Bei Aufnahme des IR-Spek-

Abb. 1. Massenspektrometrische Fragmentierung von Verbindung **17**.

trums mit einer 2-proz. CCl_4 -Lösung von **17** treten zusätzliche Banden bei 3373 cm^{-1} und 3423 cm^{-1} durch intermolekulare NH-Wechselwirkungen auf. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen unseren Strukturvorschlag.

Aus den Arbeiten von Dalgaard *et al.* [14] ist ersichtlich, daß auch Dithiocarboxylierungen CH-acider Systeme unter Phasentransfer-Bedingungen möglich sind.

In früheren Arbeiten haben wir Reaktionen methylenaktiver Verbindungen mit Schwefelkohlenstoff beschrieben. So gelangten wir bei unseren Untersuchungen zur Dithiocarboxylierung CH-acider Thio- und Dithiokohlensäure-Derivate neben 1,3-Dithiolanen bzw. 1,3-Dithianen auch zu neuartigen Keten-S,S-acetalen [15, 16].

Interessant ist, daß unter Phasentransfer-Bedingungen die Synthese von S-(1-Benzoyl-2-bis-methylthio)vinyl-pentamethylen-dithiocarbamaten gelang. Versuche, diese Verbindungen im System NaH/THF darzustellen, führten immer zum 1,3-Dithiol-2-thion-Derivat [15].

In Anlehnung an die Arbeiten von Augustin und Mitarbeitern [16] dithiocarboxylierten wir die Ausgangsverbindungen **1–3** unter Phasentransfer-Bedingungen im Zweiphasensystem $\text{CHCl}_3/\text{wäßrige KOH/Triethylbenzyl-ammoniumchlorid (TEBA)}$, wobei TEBA in äquimolaren Mengen zugegeben wurde.

Die Verbindungen **6, 9, 10** und **11** wurden nach dieser Synthesvariante dargestellt.

Interessant ist, daß bei dieser Verfahrensweise, gegenüber der mit NaH/DMF, deutliche Ausbeuterverbesserungen (im allgemeinen um 100%) zu verzeichnen waren.

Das IR-Spektrum der Verbindung **11** zeigt eine deutliche Bande bei 2205 cm^{-1} für die Nitrilgruppe und bei 2915 cm^{-1} für die CH-Valenzschwingung der Methylgruppen.

Ferner beobachten wir zwei Signale für die SCH_3 -Gruppen bei 2,32 ppm und 2,46 ppm im ^1H -NMR-Spektrum.

Bei Verbindung **10** beobachten wir die Infrarotschwingungsbande für die Nitrilgruppe bei 2200 cm^{-1} .

Im breitbandentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum konnten alle Signale den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Die von uns dargestellten Verbindungen (vgl. Schema 1) besitzen mehrere Zentren, die Folgereaktionen erwarten

lassen. Gompper und Töpfl [17] haben gezeigt, daß Keten-S,S-acetale mit aromatischen und aliphatischen Aminen und Diaminen zu Keten-S,N-acetalen und Ketenaminalen reagieren können.

Es sollte untersucht werden, inwieweit sich diese Reaktionen auf die von uns synthetisierten Acetale mit Thiomethylgruppen anwenden lassen.

Die Verbindungen **4, 8** und **11** wurden in Ethanol mit *o*-Phenylendiamin bzw. Ethylendiamin 5 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eis/Wasser gegossen. Es gelang jedoch in keinem Fall, die entsprechenden Keten-S,N- bzw. N,N-acetale zu isolieren.

Um das dynamische Verhalten der Verbindung **10** beobachten zu können, fertigten wir ^1H -Tief-temperatur- und ^{13}C -Hochtemperatur-Kernresonanzspektren an. Für die SCH_2 -Gruppen des 1,3-Dithian-Systems der Verbindung **10** beobachten wir bei R.T. ^{13}C -Verschiebungen bei 28,58 ppm und 29,15 ppm, für die CH_2 -Gruppe bei 23,96 ppm. Durch Temperaturerhöhung, und eine damit eventuell auftretende Rotation um die C–C-Doppelbindung, verbunden mit einer besseren Delokalisation des π -Systems im Molekül, wäre es möglich, daß beide Signale für die SCH_2 -Gruppen im Spektrum zusammenfallen. Die chemischen Verschiebungen bleiben jedoch bis zu einer Meßtemperatur von 336 K unverändert.

Vergleichbare Ergebnisse erhielten wir aus ^1H -NMR-Tieftemperaturspektren von **10**.

Zur Interpretation der Molekülgeometrie der Verbindungen **4** und **10** wurden SYBYL- und PIMM-Berechnungen [18, 20] durchgeführt, die zeigen, daß die transoide Konformation gegenüber der cisoiden energetisch bevorzugt ist. Ähnliche Ergebnisse fanden Würthwein und Mitarbeiter [19] bei Untersuchungen zur Konformation von 2-Aza-buta-1,3-dienen. Um die geometrischen Gesichtspunkte der Struktur näher zu verstehen, wurde eine Röntgenkristallstrukturanalyse von Verbindung **7** durchgeführt. Im folgenden werden deren Ergebnisse diskutiert.

Molekülstruktur von **7**

Die Molekülstruktur der Verbindung **7** ist in Abb. 2 dargestellt. Relevante Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel können den Tabellen I und II entnommen werden.

Die Verbindung **7** kann als mehrfach substituiertes 2-Aza-1,3-butadien aufgefaßt werden. Ihre

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) in **7** (Standardabweichungen in Klammern).

Atome	Abstand	Atome	Winkel
S1–C1	175,8(3)	C1–S1–C5	99,5(1)
S1–C5	180,0(4)	C1–S2–C7	101,3(2)
S2–C1	175,7(3)	C2–N1–C4	121,6(2)
S2–C7	181,1(4)	S1–C1–S2	118,6(1)
O1–C3	120,7(4)	S1–C1–C2	124,2(2)
O2–C3	134,5(3)	S2–C1–C2	117,2(2)
O2–C8	144,0(4)	N1–C2–C1	119,9(2)
N1–C2	142,4(3)	N1–C2–C3	117,3(2)
N1–C4	127,7(3)	C1–C2–C3	122,1(2)
C1–C2	135,0(4)	N1–C4–C9	124,3(2)
C2–C3	147,7(4)	N1–C4–C15	117,5(2)
C4–C9	150,0(4)	C9–C4–C15	118,2(2)
C4–C15	149,0(3)	S1–C5–C6	114,9(2)
C5–C6	150,4(6)	C5–C6–C7	114,4(3)
C6–C7	150,3(5)	S2–C7–C6	114,5(2)

Abb. 2. Molekülstruktur von **7** mit Atomnumerierung (ORTEP II-Darstellung [33], 50%-Wahrscheinlichkeitsellipsoide, H-Atome in willkürlicher Größe dargestellt).

Molekülstruktur weist, ebenso wie das unsubstituierte 2-Aza-1,3-butadien (a), gut lokalisierte Doppelbindungen auf (vgl. Tab. III). Demgegenüber wird in der ebenfalls mehrfach substituierten Verbindung (E,E)-4-Amino-3-cyan-1-(4-hydroxyphenyl)-4-methoxy-2-aza-1,3-butadien (b) ein geringerer Doppelbindungscharakter und, damit einhergehend, eine Konjugation unter Einbeziehung des Hydroxyphenylsubstituenten gefunden. In **7** verhindert dagegen die durch die beiden Phenylsubstituenten bedingte starke sterische Beanspruchung des Atoms C4 eine derartige Konjugation. Ein analoger Befund wird auch bei der entsprechend substituierten Verbindung 4-Benzoyloxy-1,1,2-triphenyl-azadien (c) registriert. Allerdings ist hier die Azabutadien-Kette bei einem Torsionswinkel $C=C-N=C$ von $178,3(6)^\circ$ planar ausgebildet, während dieser Torsionswinkel in **7** einen Wert von $-103,5(3)^\circ$ annimmt.

Ursache hierfür sollte die intramolekulare $S1 \cdots O1$ -Wechselwirkung mit einem Abstand von $284,3(2)$ pm sein, die zudem zu einer weitgehenden Einebnung der Atomgruppierung $S1-C1-C2-C3-O1$ führt (die größte Abweichung eines Atoms von der durch die fünf genannten Atome definierten Ausgleichsebene beträgt $12,5(3)$ pm für das Atom C3).

Während im reinen 1,3-Dithian [23] und in den meisten strukturanalytisch untersuchten 1,3-Dithian-Derivaten die Sesselkonformation im entsprechenden 1,3-Dithianring bevorzugt wird (siehe z. B. [24] bis [27]), liegt in der Verbindung **7** eine gut angenäherte Twist-boat-Konformation vor. Eine Faltungsanalyse nach Cremer und Pople [28] liefert für diesen Ring die folgenden Werte: $\Phi_2 = -92,0(2)^\circ$ und $\theta = 91,3(2)^\circ$ bei Idealwerten für eine reine Twist-boat-Konformation von $90,0^\circ$ und $90,0^\circ$. Dieses Ergebnis steht im Zusammenhang

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C5–S1–C1–S2	30,2(2)	S1–C1–C2–N1	$-173,8(2)$
C5–S1–C1–C2	$-148,6(2)$	S1–C1–C2–C3	$-3,2(3)$
C1–S1–C5–C6	$-68,0(2)$	S2–C1–C2–N1	$7,4(2)$
C7–S2–C1–S1	23,0(2)	S2–C1–C2–C3	$178,0(2)$
C7–S2–C1–C2	$-158,1(2)$	N1–C4–C9–C10	$-107,8(3)$
C1–S2–C7–C6	$-64,1(3)$	N1–C4–C9–C14	$73,9(3)$
C4–N1–C2–C1	$-103,5(3)$	N1–C4–C15–C16	$1,9(3)$
C4–N1–C2–C3	$85,5(3)$	N1–C4–C15–C20	$-177,0(3)$
C2–N1–C4–C9	$5,5(3)$	S1–C5–C6–C7	$35,6(3)$
C2–N1–C4–C15	$-176,9(2)$	C5–C6–C7–S2	$35,2(3)$

Tab. II. Ausgewählte Torsionswinkel (°) in **7** (Standardabweichungen in Klammern).

Tab. III. Vergleich der Bindungslängen in einigen 2-Aza-1,3-butadienen.

Verbindung	C=C	C-N	N=C	Literatur
7	135,0(4)	142,4(3)	127,7(3) pm	
a	131,9(1)	140,3(5)	125,2(3) pm	[21]
b	138,6(2)	139,7(2)	128,0(2) pm	[21]
c	132,2(8)	140,1(8)	128,1(7) pm	[22]

mit der sp^2 -Hybridisierung des Atoms C1, die dazu führt, daß die Gruppierung S1, S2, C1, C2 exakt planar ist und damit die Ausbildung der Sesselkonformation verhindert wird. Der Bindungswinkel S1-C1-S2 ist mit einem Wert von $118,6(1)^\circ$ größer als die gewöhnlich in 1,3-Dithianen beobachteten Werte von etwa 111 bis 115° . Auffällig ist weiterhin eine signifikante Verkürzung der Bindungslängen C1-S1 (175,8(3) pm) und C1-S2 (175,7(3) pm) im Vergleich zu den üblicherweise beobachteten Werten von etwa 179 bis 182 pm in 1,3-Dithianen. Die beiden in **7** gefundenen Bindungslängen stehen jedoch in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der Literatur [15, 29] angegebenen Standardwert von 175,1(17) pm für die C-S-Bindung in einer C=C-S-C-Gruppierung, so daß hier die C=C-Doppelbindung für die Verkürzung der C-S-Bindung verantwortlich gemacht werden kann.

Die beiden Phenylringe haben Standardgeometrie. Der Diederwinkel der beiden durch die Phenylringatome gelegten least-squares-Ebenen beträgt $76,3^\circ$. Dieser Wert steht mit dem entsprechenden Diederwinkel von $80,8^\circ$ in 4-Benzoyloxy-1,1,4-triphenyl-azadien [22] in recht guter Übereinstimmung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem Heitzischmikroskop nach Boetius bestimmt und stellen unkorrigierte Werte dar.

Die Elementaranalysen wurden im automatischen Mikroverfahren mit dem Elementar-Analysator 1104 nach Carlo Erba bzw. im Halbmikromaßstab auf konventionelle Weise angefertigt.

Die Aufnahmen der Infrarot-Spektren erfolgte am Spektralphotometer Specord 75 IR der Firma Carl Zeiss Jena in KBr, Nujol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Impulsspektrometern WP 200 (200 MHz) und AC 80 (80 MHz) der Firma Bruker in CDCl_3 bzw. $\text{DMSO}-d_6$ aufgenommen. Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgen in ppm.

Zur Anfertigung von Massenspektren dienten die Geräte MAT-40 des Institutes für Biochemie der Pflanzen Halle und Finnigen MAT-8230 des Institutes für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen.

Die analytische, dünnschichtchromatographische Reinheitskontrolle erfolgte an Silufol-Fertigplatten (CSFR). Der Nachweis erfolgte mittels UV-Lampe oder Jod-Kammer. Die Reinigung der Substanzen mittels Säulenchromatographie wurde an Merck-Kieselgel 60 70–230 mesh ASTM durchgeführt. Als mobile Phase für die chromatographische Trennung wurde Ether/*n*-Hexan 35:65 verwendet.

Destillationen wurden mit der Kugelrohrdestillations-Apparatur GKR-51 (Büchi) durchgeführt. Druck- und Siedepunktangaben stellen Näherungswerte dar.

Die zur Synthese benötigten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Umsetzung von *N*-Diphenylmethylenglycin-Derivaten mit Heterokumulenen

Umsetzungen mit Schwefelkohlenstoff

Variante A

10 mmol der entsprechenden N-geschützten Glycinverbindung **1–2** bzw. des entsprechenden Aminoacetonitrils **3** und 10 mmol Schwefelkohlenstoff werden in 30 ml absolutem Dimethylformamid (DMF) unter Stickstoffatmosphäre bei -10°C portionsweise mit 20 mmol Natriumhydrid (80% in Paraffinöl) versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei R.T. versetzt man die Lösung mit 20 mmol eines Alkylierungsmittels (10 mmol bei Verwendung von 1,2-Dibromethan oder 1,3-Dibrompropan). Die Reaktionsmischung wird weitere 2 h bei R.T. gerührt und dann auf ca. 100 g Eis gegossen. Eventuell ausfallende Kristalle werden abgesaugt und umkristallisiert. Fällt ein öliges Produkt an, wird dieses mit Ether bzw. Chloroform extrahiert, getrocknet und destillativ oder säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Variante B

5 mmol der Verbindung **1–3** werden in 5 ml Schwefelkohlenstoff und 5 ml Chloroform gelöst und zur doppelt molaren Menge (2,3 g) Triethylbenzyl-ammoniumchlorid (TEBA) und 1,12 g (20

mmol) Kaliumhydroxyd in 10 ml Wasser gegeben. Nachdem 10 min bei R.T. gerührt wurde, tropft man 10 mmol Methyljodid (bzw. 5 mmol 1,2-Dibromethan oder 1,3-Dibrompropan) zu und läßt 2 h nachrühren. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt.

3,3-Bis(methylthio)-2-(diphenylmethylenamino)-acrylsäuremethylester 4

nach Variante A, säulenchromatographische Reinigung (2. Fraktion, neben 5).

Ausbeute: 25,1% d. Th., rotes Öl.

$C_{19}H_{19}NO_2S_2$ (357,48)

EA Ber. C 63,84 H 5,36 N 3,91 S 17,94%,
Gef. C 63,76 H 5,71 N 3,94 S 17,60%.

IR (CHCl₃) ν : 1720 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 2,17 (s, 3 H, SCH₃), 2,23 (s, 3 H, SCH₃), 3,53 (s, 3 H, OCH₃), 7,27–7,74 (m, 10 H, arom.). – ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 16,07 (SCH₃), 18,69 (SCH₃), 51,82 (OCH₃), 108,27 (C=C), 127,85, 128,12; 128,45; 128,56; 128,73; 128,98; (C-aromat.); 129,12; 129,64; 130,12; 131,09; 136,68; 138,56; 143,09 (C=C); 164,12 (C=N), 170,89 (C=O).

1,1-Bis(methylthio)-2-(diphenylmethylenamino)-ethen 5

nach Variante A, säulenchromatographische Reinigung (1. Fraktion, neben 4).

Ausbeute: 10% d. Th., rotes Öl.

$C_{17}H_{17}NS_2$ (299,44)

EA Ber. C 68,18 H 5,72 N 4,67 S 21,41%,
Gef. C 67,98 H 5,63 N 4,60 S 21,01%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 2,22 (s, 3 H, SCH₃), 2,51 (s, 3 H, SCH₃), 6,99 (s, 1 H, CH), 7,17–7,75 (m, 10 H, arom.). – ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 16,20 (SCH₃), 17,57 (SCH₃), 128,03; 128,44; 128,57; 128,70; (C-aromat.), 128,77; 130,13; 135,89; 139,32; 135,71 (CH), 163,62 (C=N).

2-(Diphenylmethylenamino)-2-(1,3-dithiolan-2-yliden)-essigsäuremethylester 6

Nach Variante A oder B.

Ausbeute: 28% d. Th., rote Kristalle, F.p.: 109–112 °C (*n*-Butanol).

$C_{19}H_{17}NO_2S_2$ (355,46)

EA Ber. C 64,20 H 4,82 N 3,94 S 18,04%,
Gef. C 64,15 H 4,80 N 3,90 S 18,01%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 3,26–3,47 (m, 4 H, 2 × SCH₂), 3,40 (s, 3 H, OCH₃), 7,15–7,76 (m, 10 H, arom.).

2-(Diphenylmethylenamino)-2-(1,3-dithian-2-yliden)-essigsäuremethylester 7

Nach Variante A.

Ausbeute: 22% d. Th., gelbe Kristalle, F.p.: 117–120 °C (*n*-Butanol).

$C_{20}H_{19}NO_2S_2$ (369,51)

EA Ber. C 65,01 H 5,18 N 3,79 S 17,36%,
Gef. C 64,99 H 5,20 N 3,37 S 17,93%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 2,05–2,18 (m, 2 H, CH₂), 2,83–2,95 (m, 4 H, 2 × SCH₂), 3,45 (s, 3 H, OCH₃), 7,14–7,75 (m, 10 H, arom.).

1,1-Bis(methylthio)-2-(diphenylmethylenamino)-acrylsäureethylester 8

Nach Variante A.

Ausbeute: 21,6% d. Th., rotes Öl, K.p.₁ 185 °C.

$C_{20}H_{21}NO_2S_2$ (371,51)

EA Ber. C 64,66 H 5,70 N 3,77 S 17,26%,
Gef. C 64,56 H 5,75 N 3,72 S 17,20%.

¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ : 1,24 (t, 3 H, CH₃), 3,98 (q, 2 H, CH₂), 2,19 (s, 3 H, SCH₃), 2,48 (s, 3 H, SCH₃), 7,13–7,83 (m, 10 H, arom.). – IR (kap.) ν : 1715 (C=O); 2853; 2918; 2949; 2980 (CH₂-, CH₃-Valenz) 3017; 3053; 3078 (Aromaten) cm⁻¹.

2-(Diphenylmethylenamino)-2-(1,3-dithiolan-2-yliden)-essigsäureethylester 9

Nach Variante A oder B.

Ausbeute: 27,1–49,0% d. Th., rotes Öl, K.p.₁ 150 °C.

$C_{20}H_{19}NO_2S_2$ (369,49)

EA Ber. C 65,01 H 5,18 N 3,79 S 17,36%,
Gef. C 64,83 H 5,11 N 3,69 S 17,35%.

IR (CCl₄) ν : 1740 (C=O) cm⁻¹. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 1,03/1,27 (t, 3 H, CH₃), 1:4 Isomerengemisch, 3,28–3,63 (m, 4 H, 2 × SCH₂), 3,85/4,23 (q, 2 H, CH₂), 1:4 Isomerengemisch, 7,18–7,79 (m, 10 H, arom.). – ¹³C-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ : 14,23 (CH₃), 34,82 (SCH₂), 37,85 (SCH₂), 43,91 (OCH₂), 118,07 (C=C), 126,85; 127,99; 128,14; 128,36; 129,25; 129,54; (C-aromat.), 130,05; 130,89; 132,50; 137,39; 137,65; 139,20; 147,05 (C=C), 168,50 (C=N), 169,70 (C=O).

1,1-Bis(methylthio)-2-(diphenylmethylenamino)-acrylnitril 11

Nach Variante B.

Ausbeute: 57% d. Th., rotbraunes Öl.

 $C_{18}H_{16}N_2S_2$ (324,45)EA Ber. C 66,63 H 4,79 N 8,63 S 19,76%;
Gef. C 66,69 H 4,98 N 8,21 S 19,50%.IR (kap.) ν : 2205 ($C\equiv N$), 2915 (CH-Valenz, SCH_3), 3015; 3053; 3080 (Aromaten) cm^{-1} . – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ : 2,32 (s, 3 H, SCH_3), 2,46 (s, 3 H, SCH_3), 7,17–7,80 (m, 10 H, arom.).**2-(Diphenylmethylenamino)-2-(1,3-dithian-2-yliden)-acetonitril 10**

Nach Variante B.

Ausbeute: 40% d. Th., orangefarbene Kristalle, F.p.: 130–131 °C (Ethanol/Wasser).

 $C_{19}H_{16}N_2S_2$ (336,46)EA Ber. C 67,82 H 4,79 N 8,32 S 19,05%;
Gef. C 67,11 H 4,54 N 7,99 S 18,18%.MS (m/e , M^+) 336 (100%). – IR ($CHCl_3$) ν : 2200 ($C\equiv N$), 2927 (CH-Valenz, SCH_2) cm^{-1} . – 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 2,25 (m, 2 H, CH_2), 3,04 (m, 4 H, $2\times SCH_2$), 7,34–7,72 (m, 10 H, arom.). – ^{13}C -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 23,96 (CH_2), 28,58 (SCH_2), 29,15 (SCH_2), 113,00 ($C\equiv N$)*, 114,37 ($C=C$)*, 128,22; 128,47; 128,89; 129,36; (C-aromat.), 129,99; 130,94; 135,88; 139,00; 153,55 ($C=C$), 166,11 ($C=C$) (* = können vertauscht sein).**Umsetzungen mit Phenylisothiocyanat****Variante A**

10 mmol der entsprechenden N-geschützten Glycinverbindung **1–2** bzw. des entsprechenden Aminoacetonitrils **3** und 10 mmol Phenylisothiocyanat werden in 30 ml abs. DMF unter Stickstoffatmosphäre bei $-10^\circ C$ durch Zugabe von 10 mmol NaH zur Reaktion gebracht. Nach zwei-stündigem Rühren bei R.T. versetzt man die Lösung mit 10 mmol eines Alkylierungsmittels, und rührt weitere 2 h. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ca. 100 g Eis gegossen. Eventuell ausfallende Festprodukte werden abgesaugt und umkristallisiert. Ölige Produkte werden mit Ether oder Chloroform extrahiert, getrocknet und destillativ bzw. säulenchromatographisch aufgearbeitet.

Variante BDurchführung der Versuche nach Variante A, jedoch Alkylierung mit substituierten α -Halogen-

ketonen oder Chloracetonitril. Anschließend wird 2 h bei R.T. gerührt und danach das Reaktionsgemisch auf ca. 100 g Eis gegossen. 5 g NaOH, in 20 ml Wasser gelöst, werden dazugegeben (pH ca. 9–10) und weitere 2 h gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert.

3-Methylthio-3-phenylamino-2-(diphenylmethylenamino)-acrylnitril 13

Nach Variante A.

Ausbeute: 51,4% d. Th., gelbe Kristalle, F.p.: 117–120 °C (Aceton/Wasser).

 $C_{23}H_{19}N_3S$ (369,48)EA Ber. C 74,77 H 5,18 N 11,37 S 8,68%;
Gef. C 74,25 H 5,22 N 11,26 S 8,75%.IR (KBr) ν : 2200 ($C\equiv N$), 2930 (SCH_3), 3040; 3053; 3066 (Aromaten), 3209 (NH) cm^{-1} . – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ : 2,13/2,17 (s, 3 H, SCH_3), zwei Isomere, 7,15–7,67 (m, 15 H, arom.), 8,02 (s, 1 H, NH). – ^{13}C -NMR (200 MHz, $CDCl_3$) δ : 16,32 (SCH_3), 102,06 ($C=C$), 115,17 ($C\equiv N$), 122,58; 124,66; 128,05; 128,23; 128,48; 128,76; (C-aromat.), 129,11; 129,65; 130,20; 135,97; 139,53; 139,80; 152,50 ($C=C$), 161,63 ($C=N$).**3-Cyclohexylthio-3-phenylamino-2-(diphenylmethylenamino)-acrylnitril 14**

Nach Variante A.

Ausbeute: 10% d. Th., rotes Öl.

 $C_{28}H_{27}N_3S$ (437,60)EA Ber. C 76,85 H 6,22 N 9,60 S 7,33%;
Gef. C 75,90 H 6,01 N 9,15 S 6,98%.IR (kap.) ν : 2050 ($C\equiv N$), 2856; 2925 (CH-, CH_2 -Valenzen), 3290 (NH) cm^{-1} .**E/Z-Isomerengemisch von 2-(Diphenylmethylenamino)-2-(4-oxo-3-phenyl-1,3-thiazolidin-2-yliden)-acetonitril 15**

Nach Variante A.

Ausbeute: 53,6% d. Th., beigefarbene Kristalle, F.p.: 181–185 °C.

 $C_{24}H_{17}N_3OS$ (395,47)EA Ber. C 72,88 H 4,33 N 10,62 S 8,10%;
Gef. C 72,41 H 4,37 N 10,52 S 8,46%.IR (KBr) ν : 1720 ($C=O$), 2190 ($C\equiv N$) cm^{-1} . – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ : 3,94/4,06 20:80 (s, 2 H, CH_2), (2 Isomere), 6,73–7,62 (m, 15 H, arom.). – ^{13}C -NMR (80 MHz, $CDCl_3$) δ : 30,90/32,94 (CH_2) (2 Isomere), 113,50 ($C\equiv N$), 127,33–138,37 (C-aromat.), 172,46 ($C=N$), 206,75 ($C=O$).

2-(Diphenylmethylenamino)-2-(4-oxo-3-phenyl-1,3-thiazolidin-2-yliden)-acetonitril **15a**

Nach Variante B. Alkyliert mit Bromessigsäuremethylester.

Ausbeute: 15,2% d. Th., beigefarbene Kristalle, F.p.: 225–230 °C (Aceton/Wasser).

C₂₄H₁₇N₃OS (395,47)

EA Ber. C 72,88 H 4,33 N 10,62 S 8,10%,
Gef. C 72,42 H 4,64 N 9,69 S 8,27%.

MS (*m/e*, M⁺) 395 (100%), IR (KBr) ν : 1720 (C=O), 2193 (C $\equiv$ N) cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ : 3,93 (s, 2H, CH₂), 7,15–7,74 (m, 15H, arom.).

3-Amino-4-(diphenylmethylenamino)-2-benzoyl-5-phenylamino-thiophen **16**

Nach Variante B, alkyliert mit Bromacetonphenon.

Ausbeute: 80,7% d. Th., orangefarbene Kristalle, F.p.: 83–84 °C (Methanol/Wasser).

EA Ber. C 76,08 H 4,89 N 2,95 S 6,77%,
Gef. C 75,80 H 4,51 N 3,01 S 6,57%.

IR (CCl₄) ν : 1750 (C=O), 3440 (NH, NH₂) cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃) δ : 6,83–7,84 (m, 20H, arom.). – ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ : 97,76 (C-Atom 4)*, 123,16 (C-Atom 2)*, 121,38; 122,49; (C-aromat.), 127,11–131,07 (C-aromat.), 138,80; 139,10 (4× quart. C-aromat. und C-Atom 3), 139,99; 140,75; 121,23; 151,26 (C-Atom 5), 169,04 (C=N), 186,59 (C=O), (* = können vertauscht sein).

Umsetzungen mit Dicyclohexylcarbodiimid

Zu einer Lösung von 2,20 g (10 mmol) Diphenylmethylenaminoacetonitril **3** in absolutem DMF gibt man unter Stickstoffatmosphäre 2,06 g (10 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid.

Summenformel	C ₂₀ H ₁₀ NO ₂ S ₂
Molmasse	369,51 g/mol
Gitterkonstanten	$a = 1352,1(2)$ pm, $\alpha = 90,0^\circ$ $b = 824,5(1)$ pm, $\beta = 94,54(1)^\circ$ $c = 1660,0(2)$ pm, $\gamma = 90,0^\circ$
Zellvolumen	$V = 1844,7 \cdot 10^6$ pm ³
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
F(000)	776
Dichte	$\rho_{\text{röntg}} = 1,330$ g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 ₁ /c
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer Stoe STADI 4
Strahlung, Wellenlänge	MoK α (Graphitmonochromator), 71,073 pm
Kristallgröße	0,4 × 0,35 × 0,25 mm
Meßtemperatur	293 K
Linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 0,29$ mm ⁻¹
Meßbereich	$2\theta \leq 45,0^\circ$
Bereich von h, k, l	–14/14, 0/8, 0/17 und –14/14, –8/0, –17/0
Standardreflexe (max. Intensitätsschwankung)	2 3 1 ($\pm 3,3\%$), 0 2 0 ($\pm 4,0\%$), 3 0 0 ($\pm 1,9\%$)
Zahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	2355
Zahl der beobachteten Reflexe	2355, alle Reflexe als beobachtet eingestuft
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur, empirische Extinktionskorrektur nach $F_{\text{kor}} = F_c (1 - 10^{-6} \chi F_c^2 / \sin \theta)$ mit $\chi = 0,84(7)$
Strukturlösung	direkte Methoden
Strukturverfeinerung	Full-Matrix Least-Squares, alle Nicht-H-Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern berechnet
H-Atomlagen	berechnet
Anzahl der verfeinerten Parameter	239
max. Δ/σ im letzten Verfeinerungszyklus	0,340
Wichtungsschema	$w = 0,231/\sigma^2(F)$
Gütefaktoren	$R = 0,044$, $wR = 0,035$, $S = 2,02$
Restelektronendichten in abschließender ΔF -Map	+0,219 bzw. –0,260 · 10 ⁻⁶ e/pm ³

Tab. IV. Kristalldaten und Angaben zur Röntgenkristallstrukturanalyse von **7**.

Man kühlt auf -35°C , fügt portionsweise 10 mmol NaH zu, erwärmt das Reaktionsgemisch langsam auf R.T. und läßt 24 h rühren.

Danach gießt man das Reaktionsgemisch auf ca. 100 g Eis, saugt den Feststoff ab und kristallisiert aus Ether um.

1,1-Bis(cyclohexylamino)-2-(diphenylmethylen-amino)-acrylnitril 17

Ausbeute: 77,6% d. Th., hellgelbe Kristalle, F.p.: 172–174 $^{\circ}\text{C}$ (Ether).

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_4$ (426,60)

EA Ber. C 78,83 H 8,03 N 13,13%,

Gef. C 78,05 H 8,17 N 12,56%.

MS (*m/e*, M^+) 426 (100%). – IR (CCl_4) ν : 1590–1595 (C=N–C=C kon.), 2160 (C $\equiv$ N), 2855; 2933 (CH-, CH₂-Valenz), 3300; 3320 (NH) cm^{-1} . – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 1,00–1,96 (m, 20H, 10 $\times$ CH₂-cyclohexyl), 4,23; 6,23 (ds, 2H, 2 $\times$ CH- cyclohexyl), 3,31 (s, 2H, NH), 7,38–7,76 (m, 10H, arom.). – ^{13}C -NMR (80 MHz, CDCl_3) δ : 24,75; 24,97 (CH₂-cyclohexyl), 25,44; 53,87; 54,76 (CH-cyclohexyl), 127,04; 128,01 (C-aromat.), 129,57.

Röntgenkristallstrukturanalyse von 7

Geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus *n*-Butanol erhalten. Die Gitterkonstanten wurden über eine Ausgleichsrechnung aus 2θ -Winkeln von 82 Reflexen ($20^{\circ} < 2\theta < 26^{\circ}$) bestimmt. Die Kristalldaten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind Tab. IV zu entnehmen. Die ermittelten Atomparameter sind in Tab. V zusammengestellt*. Für die Berechnung wurden die Programme SHELXS 86 [30], SHELX 76 [31] und EDIT [32] benutzt.

Die Autoren sind dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Tab. V. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (in 10^4 pm^2) für die Nichtwasserstoffatome von **7** (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}^*
S 1	0,48279(2)	0,0348(1)	0,12031(5)	0,0553(3)
S 2	0,59891(6)	0,3480(1)	0,13649(5)	0,0594(3)
O 1	0,6282(2)	–0,2133(3)	0,1445(1)	0,0662(9)
O 2	0,7880(1)	–0,1676(2)	0,1247(1)	0,0539(8)
N 1	0,7753(2)	0,1497(3)	0,1534(1)	0,0402(8)
C 1	0,5978(2)	0,1351(3)	0,1319(2)	0,0433(10)
C 2	0,6865(2)	0,0591(3)	0,1360(2)	0,0390(10)
C 3	0,6950(2)	–0,1195(4)	0,1355(2)	0,045(1)
C 4	0,8319(2)	0,1865(3)	0,0982(2)	0,0352(9)
C 5	0,4111(2)	0,1867(5)	0,0639(2)	0,064(1)
C 6	0,3924(3)	0,3391(5)	0,1101(3)	0,089(2)
C 7	0,4768(3)	0,3894(5)	0,1692(2)	0,078(1)
C 8	0,8049(3)	–0,3401(4)	0,1264(2)	0,073(1)
C 9	0,8082(2)	0,1530(3)	0,0100(2)	0,0356(9)
C 10	0,8575(2)	0,0330(3)	–0,0298(2)	0,047(1)
C 11	0,8362(2)	0,0063(4)	–0,1118(2)	0,057(1)
C 12	0,7656(2)	0,0994(4)	–0,1545(2)	0,055(1)
C 13	0,7164(2)	0,2182(4)	–0,1162(2)	0,052(1)
C 14	0,7375(2)	0,2457(4)	–0,0341(2)	0,046(1)
C 15	0,9258(2)	0,2743(3)	0,1232(2)	0,0363(9)
C 16	0,9495(2)	0,3080(3)	0,2049(2)	0,044(1)
C 17	1,0349(2)	0,3929(4)	0,2292(2)	0,054(1)
C 18	1,0984(2)	0,4435(4)	0,1731(2)	0,056(1)
C 19	1,0765(2)	0,4097(4)	0,0929(2)	0,057(1)
C 20	0,9902(2)	0,3263(3)	0,0676(2)	0,046(1)

$$* U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56642, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [1] S. M. Ali und S. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 684.
- [2] S. M. Ali und S. Tanimoto, *J. Org. Chem.* **54**, 5603 (1989).
- [3] M. J. O'Donnell, J. M. Boniece und S. F. Earp, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 2641.
- [4] M. J. O'Donnell und R. L. Polt, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2663 (1982).
- [5] P. L. Pickard und T. L. Tolbert, *Org. Synth.* **44**, 51 (1964).
- [6] M. Brenner und W. Huber, *Helv. Chim. Acta* **36**, 1109 (1953).
- [7] K. Hartke und B. Seib, *Pharmazie* **26**, 517 (1970).
- [8] A. C. Davis und P. L. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3480 (1951).
- [9] W.-D. Rudolf und M. Augustin, *Z. Chem.* **22**, 255 (1982).
- [10] M. Augustin, W.-D. Rudolf und U. Schmidt, *Tetrahedron* **32**, 3055 (1977).
- [11] R. Gompper, *Angew. Chem.* **74**, 251 (1962).
- [12] R. Gompper und H. Schäfer, *Chem. Ber.* **100**, 591 (1967).
- [13] W.-D. Rudolf, *Wiss. Z. Univ. Halle*, **H. 1**, 57 (1983).
- [14] L. Dalgaard, H. Kolid-Andersen und S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **29**, 2077 (1973).
- [15] W. Dölling, K. Khoudary, M. Augustin, U. Baumeister und H. Hartung, *Tetrahedron* **44**, 4399 (1988).
- [16] W. Dölling, K. Khoudary und M. Augustin, *J. Prakt. Chem.* **331**, 573 (1989).
- [17] R. Gompper und W. Töpfl, *Chem. Ber.* **95**, 2871 (1962).
- [18] SYBYL-Force-Field, Sybyl Molecular Modeling Software Ver. 5.4 Jan. 1991, Tripos Associates Inc., St. Louis.
- [19] E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 581.
- [20] A. Schmith und H. J. Lindner, PIMM-Programm, TH Darmstadt, Fachbereich 9.
- [21] F. Freeman, D. S. H. L. Kim und J. W. Ziller, *Acta Crystallogr.* **C47**, 2124 (1991).
- [22] F. Florencio, J. Mohedano und S. Garcia-Blanco, *Z. Kristallogr.* **180**, 131 (1987).
- [23] W. J. Adams und L. S. Bartell, *J. Mol. Struct.* **37(2)**, 261 (1977).
- [24] H. T. Kalf und C. Romers, *Acta Crystallogr.* **20**, 490 (1966).
- [25] A. T. McPhail und K. D. Onan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II(9)*, **1976**, 1004.
- [26] B. C. Bulman-Page, D. J. Chadwick, M. B. van Niel und D. Westwood, *Acta Crystallogr.* **C43**, 803 (1987).
- [27] R. B. Cheik, R. Chaabouni und A. Kallel, *Acta Crystallogr.* **C48**, 283 (1992).
- [28] D. Cremer und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1354 (1975).
- [29] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer und A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1987**, S1.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXS86, Program for Crystal Structure Solution, Univ. Göttingen (1986).
- [31] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge (1976).
- [32] M. Jaskólski, EDIT, Program to Edit Atomic Information from Atom Data Files, Univ. Poznań (1982).
- [33] C. K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).