

Eberhard Funke<sup>1)</sup>, Rolf Huisgen und Fred C. Schaefer<sup>2)</sup>

1.3-Dipolare Cycloadditionen, 60<sup>3)</sup>

## Cycloadditionen *N*-substituierter Oxazolium-5-olate an Thiocarbonyl-Verbindungen<sup>4)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 2. Februar 1971)

Thiobenzophenon und Thionbenzoesäure-methylester vereinigen sich mit 3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-olat (**1**) zu *N*-Thiobenzoyl-enaminen unter CO<sub>2</sub>-Abgabe. COS bei 80° überführt das mesoionische Oxazolone **1** in 3-Methyl-2.4-diphenylthiazolium-5-olat (**11**), das noch als 1.3-Dipol zu reagieren vermag. Schwefelkohlenstoff verdrängt bei 20° CO<sub>2</sub> aus **1**, wobei quantitativ 3-Methyl-2.4-diphenylthiazolium-5-thiolat (**16**) entsteht. Analoge Thiazolium-5-thiolate erhält man, wenn man *N*-Acyl-sek.-aminosäuren mit Acetanhydrid in Gegenwart von CS<sub>2</sub> zu Oxazolium-5-olaten cyclisiert.

1.3-Dipolar Cycloadditions, 60<sup>3)</sup>

### Cycloadditions of *N*-Substituted Oxazolium-5-olates to Thiocarbonyl Compounds<sup>4)</sup>

Thiobenzophenone and methyl thionbenzoate combine with 3-methyl-2.4-diphenyloxazolium-5-olate (**1**) to give *N*-thiobenzoylenamines and CO<sub>2</sub>. COS at 80° converts the above-mentioned mesoionic oxazolone into 3-methyl-2.4-diphenylthiazolium-5-olate (**11**) which still displays some 1.3-dipolar activity. Carbon disulfide at 20° causes elimination of CO<sub>2</sub> from **1** whereby the red 3-methyl-2.4-diphenylthiazolium-5-thiolate (**16**) is formed quantitatively. Analogous mesoionic thiazolium-5-thiolates are obtained when *N*-acyl sek.-amino acids are cyclized with acetic anhydride to oxazolium-olates in the presence of CS<sub>2</sub>.

Qualitative Erfahrungen bei Cycloadditionen des Diphenylnitrilimins<sup>5,6)</sup> oder Benzonitriloxids<sup>7,8)</sup> lehren, daß die dipolarophile Aktivität der CS-Doppelbindung die der Carbonylgruppe übersteigt. Dies bewahrheitete sich auch bei den mesoionischen Oxazolonen (Münchnonen), die als Azomethin-ylide 1.3-dipolar reagieren. Wie vorstehend beschrieben<sup>3)</sup>, sind unter den Carbonylverbindungen aliphatische und aromatische Aldehyde sowie  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen gegenüber Oxazolium-5-olaten aktiv, nicht dagegen Ketone.

1) Aus der Dissertation E. Funke, Univ. München 1967.

2) Versuche München 1962/63.

3) 59. Mitteil.: R. Huisgen, E. Funke, H. Gotthardt und H.-L. Panke, Chem. Ber. **104**, 1532 (1971), vorstehend.

4) Vorläufige Mitteil.: R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer, H. Gotthardt und E. Brunn, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1809.

5) R. Fusco und C. Musante, Gazz. chim. ital. **68**, 147, 665 (1938); R. Fusco und R. Romani, ebenda **76**, 419 (1946).

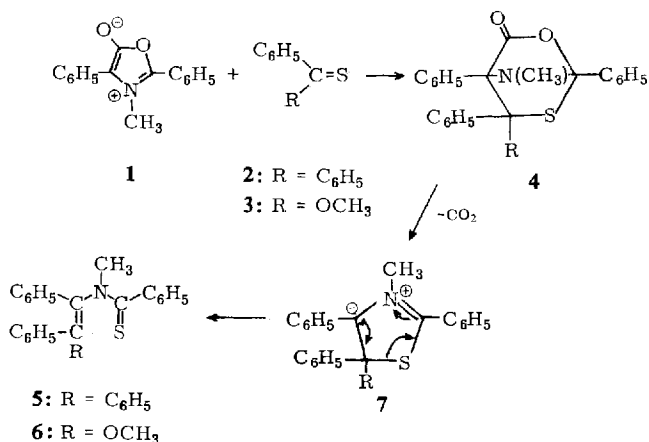
6) R. Huisgen, R. Grashey, M. Seidel, H. Knupfer und R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **658**, 169 (1962).

7) R. Huisgen, W. Mack und E. Anneser, Angew. Chem. **73**, 656 (1961).

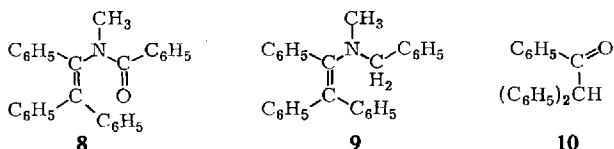
8) R. Huisgen und W. Mack, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 583.

### A. Thiobenzophenon, Thionbenzoesäure-methylester

Schon bei Raumtemperatur setzte Thiobenzophenon (**2**) aus 3-Methyl-2,4-diphenyl-oxazolium-5-olat (**1**) in Xylol Kohlendioxid frei. Quantitativ wurde das gelbe 1-[*N*-Thiobenzoyl-methylamino]-1.2.2-triphenyl-äthylen (**5**) isoliert. Die Analogie mit den aus Carbonylverbindungen erhaltenen Produkten läßt eine Entsprechung im Reaktionsweg, auch in der Additionsrichtung bei der Bildung des Primäraddukts **4**, erwarten.



In einer IR-Bande bei 1107/cm vermuten wir die Thioamid-Absorption von **5**. An die Stelle dieser Bande trat eine Amid-I-Bande bei 1631/cm, als man das Thiobenzamid-Derivat **5** mit Wasserstoffperoxid bzw. Perameisensäure unter Bildung von 92% **8** oxydativ<sup>9)</sup> desulfurierte. Die Benzoylamino-Verbindung **8** wäre das aus **1** und Benzophenon zu erwartende Produkt, das aber wegen der Reaktionsträgheit des aromatischen Ketons nicht direkt erhältlich ist.



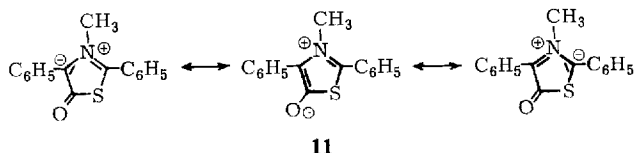
Bei der reduktiven Desulfurierung mit Raney-Nickel in siedendem Äthanol gelangten wir zu 30% des Enamins **9** und 24% von dessen Hydrolyseprodukt, dem ω,ω-Diphenyl-acetophenon (**10**).

Bei 80° trat **1** mit Thionbenzoesäure-methylester (**3**) in Toluol zu 53% der gelben Thioacyl-Verbindung **6** zusammen. Die UV-spektrale Ähnlichkeit mit **5** macht die Konstitution **6** wahrscheinlich; auch hier wird eine IR-Absorption bei 1103/cm als Thioamid-Bande gedeutet. Während Carbonester keine Dipolarophile sind, wird die dipolarophile Aktivität des Thioketons im Thioncarbonester zwar geschwächt, nicht aber vernichtet.

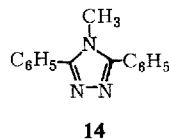
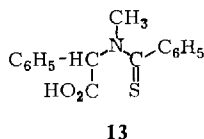
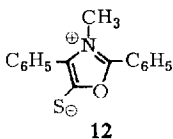
<sup>9)</sup> Die Überführung von Thioamiden in Amide mit SeO<sub>2</sub> wurde beschrieben: R. Boudet, Bull. Soc. chim. France **1951**, 846.

## B. Kohlenoxysulfid

Die mit **1** in Toluol bei 80° im Einschmelzrohr vorgenommene Reaktion erbrachte 49% orangegelber Nadeln, deren Analyse auf ein 1:1-Addukt minus CO<sub>2</sub> wies. In Analogie zu **5** und **6** hätte man ein Acylamino-thioketen oder ein Thioacylamino-keten erwartet; das IR-Spektrum und die Reaktionsträgheit gegenüber Äthanol widersprachen dem. Offensichtlich ist die Ringöffnung analog **7** → **5** hier ausgeblieben; das Azomethin-ylid **11** genießt als neue mesoionische Verbindung aromatische Stabilität. Einige Vertreter dieser Klasse von Thiazolium-5-olaten wurden von Lawson und Searle<sup>10)</sup> sowie von Ohta und Shin<sup>11)</sup> beschrieben.



Die Carbonyl-Absorption von **11** liegt bei 1607/cm (KBr) und muß im Rahmen derjenigen anderer mesoionischer Verbindungen gesehen werden. Die Carbonylbande der  $\Delta^2$ -Oxazolinone-(5) (Azlactone) bei 1800–1820/cm ist in den mesoionischen Abkömmlingen — das Oxazolium-5-olat **1** diene als Beispiel — nach 1690–1700/cm, also um  $\Delta\tilde{\nu} = 100$ –130/cm verschoben<sup>12)</sup>. Ursache ist die verminderte CO-Bindungsordnung in **1**, die sich im Sinken der Wellenzahl äußert. Thiolester mit der Bindung R–CO–S–R' absorbieren um 40–60/cm niedriger als Carbonester. Überträgt man das auf den Vergleich von **11** (1607/cm) mit **1** (1690/cm), dann liegt die Verschiebung in gleicher Richtung. Für die Carbonyl-Valenzschwingung des zu **11** strukturanalogen 2.4-Diphenyl-1.3-dithiolium-5-olats wurde jüngst 1580/cm angegeben<sup>13)</sup>.



Wenngleich eine Cycloaddition von **1** an die Carbonylgruppe des Kohlenoxysulfids zum Oxazolium-5-thiolat **12** weniger wahrscheinlich war als die Addition an die CS-Bindung, bewiesen wir die Struktur **11** durch unabhängige Synthese. Das aus *N*-Methyl-phenylglycin und Thiobenzoylchlorid erhaltene **13** wurde mit Essigsäureanhydrid nach der Methode der englischen Autoren<sup>10)</sup> in 85proz. Ausbeute in **11** übergeführt.

Kommt dem Thiazolium-5-olat noch die 1.3-dipolare Aktivität des Oxazolium-5-olats **1** zu? Wenngleich **11** weniger aktiv ist, gelang die Umsetzung mit Azodicarbonsäure-diäthylester. Zu 60% fiel das gleiche 4-Methyl-3.5-diphenyl-triazol (**14**) an, das

<sup>10)</sup> A. Lawson und C. E. Searle, J. chem. Soc. [London] **1957**, 1556.

<sup>11)</sup> M. Ohta und C. Shin, Bull. chem. Soc. Japan **98**, 704 (1965).

<sup>12)</sup> H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schaefer, Chem. Ber. **103**, 2581 (1970).

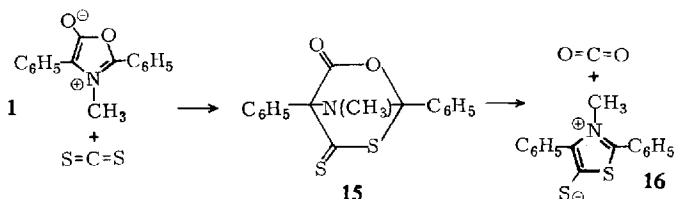
<sup>13)</sup> H. Gotthardt und B. Christl, Tetrahedron Letters [London] **1968**, 4743, 4747.

auch aus **1** mit Azodicarbonsäureester erhalten wurde. Die letztere Reaktion und ihr Mechanismus werden in der nachstehenden Mitteilung beschrieben<sup>14</sup>). Im Zuge der Cycloaddition von **11** wurde also das Kohlenoxysulfid wieder abgegeben.

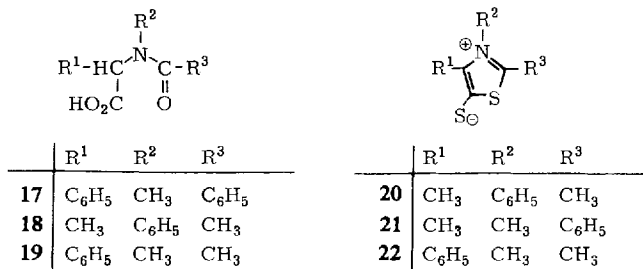
Im Anschluß an unsere kurze Mitteilung<sup>4</sup>) beschrieben *Potts* und *Roy*<sup>15</sup>) Cycloadditionen des 3-Methyl-2-phenyl-thiazolium-5-olats an Acetylendicarbonsäureester und Phenylisocyanat, die sich ebenfalls unter Abspaltung von COS vollzogen. Größere Neigung zur 1.3-Dipolaren Cycloaddition scheint den 1.3-Dithiolium-5-olaten zuzukommen; *Gotthardt* und *Christl*<sup>13</sup>) gelangten bei der Umsetzung mit zahlreichen Acetylen-Derivaten unter COS-Eliminierung zu Thiophenen.

### C. Schwefelkohlenstoff

Löste man das mesoionische Oxazolium **1** in Schwefelkohlenstoff, trat in einigen Stunden bei Raumtemperatur 1 Moläquivalent Kohlendioxid aus. Zu 100% isolierte man die rotorangefarbenen Nadeln des mesoionischen Thiazolium-5-thiolats **16**. Triebkraft für diesen Reaktionsablauf könnte der Gewinn an Resonanzenergie sein, um den das austretende Kohlendioxid dem Kohlendisulfid überlegen ist. Die Additionsrichtung im Primäraddukt **15** wurde willkürlich angenommen.



Noch bequemer zur Darstellung von **16** ist die *in situ*-Reaktion von **1**. Rührte man *N*-Methyl-*N*-benzoyl-phenylglycin (**17**) mit Acetanhydrid und Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur, erhielt man unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung 96% **16**.



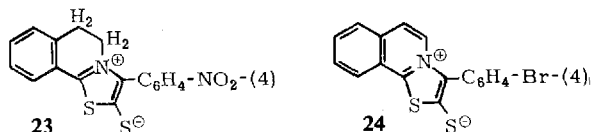
Diese *in situ*-Arbeitsweise machte Thiazolium-5-thiolate auch dort zugänglich, wo die Oxazolium-5-olate nicht in Substanz herstellbar waren. *N*-Phenyl-*N*-acetyl-alanin (**18**) reagierte mit Acetanhydrid und CS<sub>2</sub> bei 40° unter Bildung von 47% **20** und 20% einer Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Die letztere Verbindung -- ihre Konstitution ist

<sup>14</sup>) *E. Brunn, E. Funke, H. Gotthardt* und *R. Huisgen*, Chem. Ber. **104**, 1562 (1971), nachstehend.

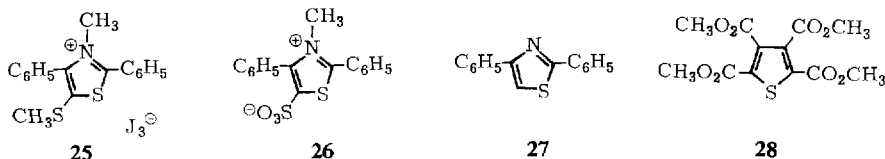
<sup>15</sup>) *K. T. Potts* und *D. N. Roy*, Chem. Commun. **1968**, 1061, 1062.

noch unbekannt -- ist ein Folgeprodukt; sie ging auch aus **20** bei der Einwirkung von Acetanhydrid/CS<sub>2</sub> hervor. In der Bruttoformel gehorcht sie einem Wasserabspaltungsprodukt aus je 1 Mol der 3 Komponenten.

Die Cycloaddition des Oxazolium-5-olats aus *N*-Methyl-*N*-acetyl-phenylglycin (**19**) an Schwefelkohlenstoff scheint hinsichtlich der Richtungsorientierung nicht mehr eindeutig zu sein. Man gelangte nämlich zu zwei isomeren Thiazolium-thiolaten, denen wir vorbehaltlich einer weiteren Klärung die Formeln **21** und **22** zuordnen.



Das Thiazolium-5-thiolat-System war bislang im kondensierten System **23** (kupferferrot) bekannt, das in unserem Laboratorium durch Cycloaddition des Schwefelkohlenstoffs an ein Azomethin-ylid der 3,4-Dihydro-isochinolin-Reihe mit nachfolgender spontaner Dehydrierung gewonnen wurde<sup>16</sup>). Auch das mit dem aromatischen Isochinolin kondensierte Mesoion **24** ist bekannt<sup>17,18</sup>).



Die Eigenschaften der Thiazolium-5-thiolate wurden am Beispiel des Diphenyl-Derivats **16** ermittelt. Die tieforangefarbene Verbindung löste sich mit gelber Farbe in Eisessig oder in heißer 2*n* HCl, vermutlich unter Protonierung am exocyclischen Schwefel. Auch die Zugabe von Methyljodid hatte einen Farbumschlag der tiefroten Lösung von **16** in Acetonitril nach Gelb zur Folge; das Trijodid **25** wurde kristallin erhalten. Wasserstoffperoxid in Essigsäure/Ameisensäure oxydierte **16** zum Thiazolium-5-sulfonat **26** in 91 proz. Ausbeute. Dessen Behandlung mit konz. Salzsäure im Rohr bei 210° erbrachte zu 58% das 2,4-Diphenyl-thiazol (**27**), identisch mit einem aus Thiobenzamid und ω-Brom-acetophenon hergestellten Präparat<sup>19</sup>). Vermutlich fand zuerst Entmethylierung von **26**, dann Hydrolyse der heterocyclischen Sulfonsäure statt.

Der schrittweise Ersatz des Sauerstoffs im Oxazolium-5-olat **1** gegen Schwefel, also der Übergang in **11** und **16** ist von erheblichen spektralen Veränderungen begleitet (Abbild.).

Beim Thiazolium-5-thiolat **16** war eine 1,3-dipolare Aktivität nicht nachweisbar. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, einem der reaktivsten Dipolarophile, er-

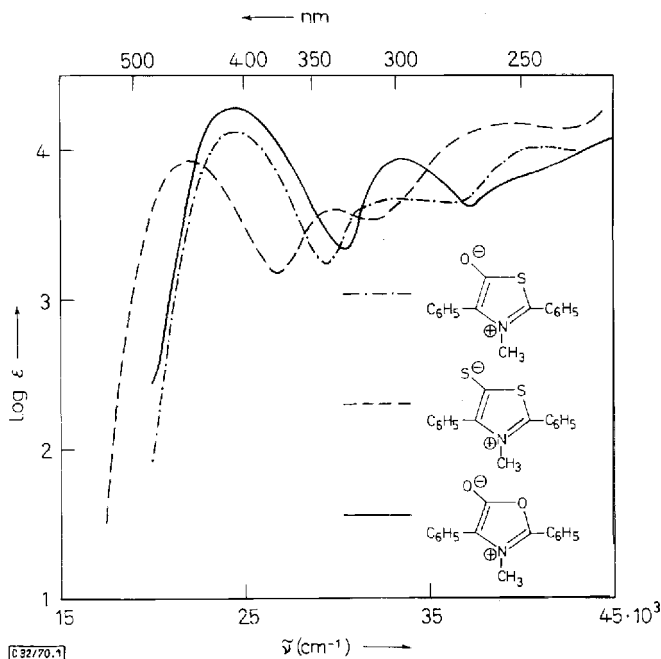
<sup>16</sup> R. Huisgen, R. Grashey und E. Steingruber, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1441.

<sup>17</sup> F. Kröhnke und H. H. Steuernagel, *Chem. Ber.* **97**, 1118 (1964).

<sup>18</sup> M. G. Newton, M. C. McDaniel, J. E. Baldwin und I. C. Paul, *J. chem. Soc.* [London] **B 1967**, 1117.

<sup>19</sup> K. Hubacher, *Liebigs Ann. Chem.* **259**, 228 (1890).

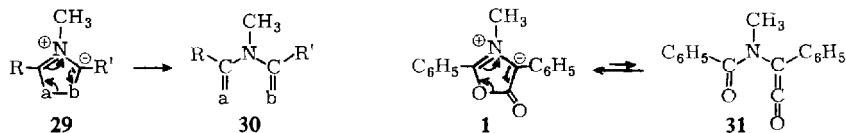
hielt man 32% Thiophen-tetracarbonsäure-tetramethylester (**28**) neben schwarzen Schmier. Die Natur des Desulfurierungsprozesses ist unbekannt.



Lichtabsorption der mesoionischen Verbindungen **1** (—), **11** (---) und **16** (- · -) in Methylenchlorid

#### D. Ringöffnung der cyclischen Azomethin-ylide

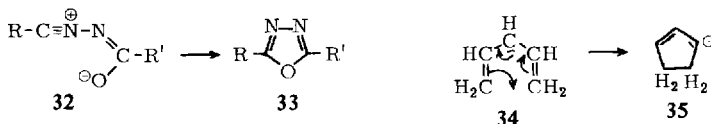
Aus der Cycloaddition der Oxazolium-5-olate an Dipolarophile  $a = b$  gehen Primäraddukte hervor, die unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe in cyclische Azomethin-ylide des Typs **29** übergehen. Deren spontane Ringöffnung zu den doppelt ungesättigten Verbindungen **30** ist sehr wahrscheinlich eine *elektrocyclische* Reaktion. Die oben beschriebene Folge  $4 \rightarrow 7 \rightarrow 5$  bietet ein Beispiel; weitere finden sich in der vorstehenden und der nachfolgenden Mitteilung, was den allgemeinen Charakter unterstreicht. Selbst für das mesoionische Oxazolion **1**, ein aromatisches Azomethin-ylid, wurde aus Reaktionen ein Tautomerie-Gleichgewicht mit dem Acylamino-keten **31** erschlossen<sup>20)</sup>.



Die electrocyclische Reaktion verbindet also einen zwitterionischen 5 gliedrigen Ring mit einer offenkettigen Verbindung ohne Formalladungen. Ein Gegenstück, das sich

<sup>20)</sup> R. Huisgen, E. Funke, F. C. Schaefer und R. Knorr, Angew. Chem. **79**, 321 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 367 (1967).

nur im Ladungssinn unterscheidet, bietet das bedeutsame, kürzlich von *Reimlinger*<sup>21,22)</sup> als „1,5-Dipolare Cyclisierung“ verallgemeinerte Reaktionsschema, bei dem eine zwitterionische, doppelt ungesättigte offenkettige Verbindung in einen von Formalladungen freien 5gliedrigen Heterocyclus übergeht. Die Tautomerie von Imidaziden mit Tetrazolen<sup>23)</sup> bietet wohl das älteste Beispiel. Der Übergang von *N*-Acyl-nitriliminen **32** in 1.3.4-Oxadiazole **33**<sup>24)</sup> diene hier der Illustration.



Die 1.3-Dipolare Cycloaddition läßt sich im elektronischen Grundtyp auf die (noch unbekannt) Addition des Allylanions an Äthylen zurückführen<sup>25,26)</sup>. Ebenso sind die oben besprochenen Ringöffnungen und Cyclisierungen allesamt Varianten des Grundtyps, bei dem das Pentadienyl-Anion **34** in das Cyclopentenyl-Anion **35** übergeht. Die Orbitalsymmetrie-Korrelationen sind die gleichen wie bei der Wechselbeziehung Hexatrien  $\rightleftharpoons$  Cyclohexadien; wie die letztere electrocycliche Reaktion scheint auch **34**  $\rightarrow$  **35** *disrotatorisch* abzulaufen<sup>27)</sup>.

Im Pentadienyl-Anion **34** verteilt sich die Ladung über die C-Atome in 1-, 3- und 5-Stellung, im cyclischen Produkt **35** gerade über die beiden C-Atome, die in **34** ladungsfrei waren. Es ist nunmehr leicht einzusehen, daß Zwitterionen vom Typ **32** electrocycliche einen ladungsfreien Ring schließen. Ist dagegen die offenkettige Verbindung frei von Formalladungen wie in **30** und **31**, dann muß die electrocycliche Wechselbeziehung einen zwitterionischen bzw. mesoionischen Ring einschließen.

Wir sagen der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung des Forschungsprojekts Dank. Die Ausführung der Mikroanalysen durch Herrn *H. Schulz* und Frau *M. Schwarz*, teilweise auch durch das Analytische Laboratorium der *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, sei mit Dank vermerkt.

## Beschreibung der Versuche

### Thiobenzophenon und Thionbenzoesäureester

*1-[N-Thiobenzoyl-methylamino]-1.2.2-triphenyl-äthylen* (**5**): Beim Eintragen von 8.0 g (42 mMol) *Thiobenzophenon*<sup>28)</sup> in die gerührte Suspension von 3.61 g (14.4 mMol) *3-Methyl-2.4-diphenyl-oxazolium-5-olat* (**1**)<sup>12)</sup> in 15 ccm absol. Xylol trat sogleich Reaktion unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein. Nach 1 Stde. bei Raumtemp. destillierte man Solvens und überschüss.

21) *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **103**, 1900 (1970).

22) *F. P. Woerner* und *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **103**, 1908 (1970); *H. Reimlinger*, *J. J. M. Vandewalle*, *G. S. D. King*, *W. R. F. Lingier* und *R. Merenyi*, ebenda **103**, 1918 (1970).  
23) Bibliographie in l. c. 21).

24) *R. Huisgen*, *J. Sauer*, *H. J. Sturm* und *J. H. Markgraf*, Chem. Ber. **93**, 2106 (1960).

25) *R. Huisgen*, Angew. Chem. **75**, 742, 753 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 633, 644 (1963).

26) *A. Eckell*, *R. Huisgen*, *R. Sustmann*, *G. Wallbillich*, *D. Grashey* und *E. Spindler*, Chem. Ber. **100**, 2192, 2212 (1967).

27) *R. B. Bates* und *D. A. McCombs*, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 977.

28) *B. F. Gofston* und *E. A. Braude*, Org. Syntheses, Coll. Vol. IV, 927 (1963).

Dipolarophil bis 150° (Bad)/0.05 Torr ab. Anreiben des Rückstandes mit Methanol ergab 5.87 g (100%) gelbes Pulver vom Schmp. 199–202°. Aus Benzol gelbe Spieße mit Schmp. 201–203°.

IR (KBr): Die starke Absorption bei 1107 dürfte der Thioamid-Bande D von *Jensen* und *Nielsen*<sup>29)</sup> entsprechen, zumal sie bei **8** fehlt; C–N 1354 (st); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging (immer fallender Stärke) 762, 688, 699, 756/cm.

UV (CHCl<sub>3</sub>): Schulter 321 nm (log ε 4.20), λ<sub>max</sub> 290 (4.24), 234 (4.38).

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NS (405.5) Ber. C 82.92 H 5.72 N 3.45 S 7.91

Gef. C 82.79 H 5.91 N 3.41 S 7.80

Mol.-Gew. 400 (osmometr. in Benzol)

*Oxydative Desulfurierung von 5*: 500 mg (1.23 mMol) **5** wurden mit der Mischung von 10 ccm 15proz. Wasserstoffperoxid, 10 ccm Eisessig und 5 ccm Ameisensäure 30 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. saugte man 440 mg (92%) *I*-[*N*-Benzoyl-methylamino]-1.2.2-triphenyl-äthylen (**8**) mit Schmp. 204–208° ab. Aus Äthanol farblose, bei 211–212° schmelzende Blättchen.

IR (KBr): Amid-I 1631, C–N 1353, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 698, 691, 709, 752, 717, 768/cm.

C<sub>28</sub>H<sub>23</sub>NO (389.6) Ber. C 86.34 H 5.95 N 3.60 O 4.11

Gef. C 86.16 H 5.96 N 3.84 O 4.40

*Reduktive Desulfurierung von 5*: 4.00 g (9.9 mMol) **5** wurden mit 23 g Raney-Nickel in 30 ccm Äthanol 19 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man saugte heiß über Kieselgur ab und wusch mit 100 ccm siedendem Äthanol nach. Beim Einengen verblieb ein gelbes Öl, das mit Äther angerieben wurde: 640 mg (24%) ω,ω-Diphenyl-acetophenon (**10**), aus Methanol farblose Prismen mit Schmp. 136–136.5° (Lit.<sup>30)</sup>: 136°); Misch-Schmp. und IR-Vergleich dienten der Identifizierung mit authent. Präparat.

IR (KBr): C=O 1675, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 693, 739, 750, 765/cm.

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O (272.3) Ber. C 88.20 H 5.92 Gef. C 88.38 H 5.85

Die äther. Mutterlauge wurde vom Solvens befreit, der Rückstand aus Petroläther/Äthanol kristallisiert und mit Methanol gewaschen: 1.12 g (30%) *I*-[*N*-Methyl-benzylamino]-1.2.2-triphenyl-äthylen (**9**) mit Schmp. 79–82°. Aus Methanol gelbe, bei 83–84° schmelzende Würfel.

IR (KBr): C=C 1557 (st); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 695, 703, 760/cm.

NMR: 20 arom. H m τ 2.50–3.28, CH<sub>2</sub> s 6.26, CH<sub>3</sub> s 7.67.

C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N (375.5) Ber. C 89.56 H 6.71 N 3.73 Gef. C 89.51 H 6.66 N 3.73

Ein Versuch zur Synthese von **9** aus **10** und *N*-Methyl-benzylamin war nicht erfolgreich. Nach mehrstdg. Kochen äquiv. Mengen **10** und des sek. Amins in Gegenwart von Toluolsulfonsäure in Benzol wurde das Keton **10** fast quantitativ zurückgewonnen.

α-[*N*-Thiobenzoyl-methylamino]-β-methoxy-stilben (**6**): 2.51 g (10 mMol) **1** und 10 ccm Thionbenzoesäure-methylester (**3**)<sup>31)</sup> in 15 ccm Toluol wurden 90 Min. im 80°-Bad erhitzt; nach 50 Min. war die CO<sub>2</sub>-Entwicklung mit 54% abgeschlossen. Solvens und Dipolarophil wurden bis 70°/0.05 Torr abdestilliert. Anreiben mit Methanol und Aufarbeitung der Mutterlauge ergaben 1.89 g (53%) mit Schmp. 139–140°. Aus Methanol umkristallisiert, gelbe Würfel mit Schmp. 139.5–140.5°.

<sup>29)</sup> K. A. *Jensen* und P. H. *Nielsen*, Acta chem. scand. **20**, 597 (1966).

<sup>30)</sup> H. *Biltz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 1952 (1893).

<sup>31)</sup> J. B. *Jepson*, A. *Lawson* und V. D. *Lawton*, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1791.



IR (KBr): C=C 1617, C-N 1365, C=S (?) 1103, C-O 1074, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 760, 694, 774, 729/cm.

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 292 nm (log ε 4.20).

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NOS (359.5) Ber. C 76.84 H 5.89 N 3.90 S 8.92

Gef. C 76.81 H 5.81 N 3.75 S 8.81

### Kohlenoxysulfid

*3-Methyl-2.4-diphenyl-thiazolium-5-olat* (**11**): In einem Einschlußrohr wurden 2.51 g (10 mMol) **1** in 15 ccm absol. Toluol suspendiert. Nach sorgfältigem Spülen mit Reinst-Stickstoff kondensierte man unter Kühlung mit flüss. Stickstoff 3–4 g *Kohlenoxysulfid*<sup>32)</sup> ein. Wurde dabei nicht auf peinlichen Sauerstoff-Ausschluß geachtet, ereigneten sich Explosionen beim Aufwärmen auf Raumtemp. Nach Abschmelzen und 20stdg. Aufbewahren bei 20–40° war noch keine Veränderung sichtbar. Man erwärmte 40 Stdn. auf 80°, kühlte mit flüss. Luft und ließ aus dem geöffneten Rohr bei langsamem Auftauen das überschüss. COS entweichen. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. rieb man mit 3 ccm Cyclohexan an und erhielt 1.32 g (49%) mit Schmp. 185–188°. Aus Benzol/Äthanol orangegelbe, bei 203–204° schmelzende Nadeln.

IR (KBr): C=O 1607; bei 1582, 1565, 1514 vermutlich arom. Gerüstschwingungen; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 756, 692/cm.

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 450 nm (log ε 3.96), 330 (3.62), 253 (4.22); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 408 nm (log ε 4.12), wenig ausgeprägt bei 295 (3.66), 241 (4.01); (Äthanol): 383 nm (log ε 4.06), Schulter 284 (3.64), 240 (3.97).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NOS (267.3) Ber. C 71.88 H 4.90 N 5.24 S 11.99

Gef. C 71.92 H 5.09 N 5.56 S 11.82

*Unabhängige Synthese von 11*: a) 1.20 g (6.0 mMol) *N-Methyl-phenylglycin-hydrochlorid*<sup>12)</sup> in 7 ccm 2*n* NaOH und 10 ccm Wasser wurden mit 950 mg (6.0 mMol) *Thiobenzoylchlorid*<sup>33)</sup> in 8 ccm Tetrachlorkohlenstoff kräftig gerührt; nach 24 Stdn. bei Raumtemp. war die violette Farbe des Thiobenzoylchlorids verschwunden, beide Phasen waren rot. Man arbeitete mit 2*n* HCl/Methylenchlorid auf und erhielt aus Benzol/Cyclohexan 825 mg (49%) *N-Methyl-N-thiobenzoyl-phenylglycin* (**13**) mit Zers.-P. 123.5–124.5°. Umlösen aus Benzol erbrachte grünstichig gelbe Prismen vom Zers.-P. 126.5–128°.

IR (KBr): Carbonsäure-OH 2500–3100, C=O 1717, C-N 1380, C-O 1252, C=S (?) 1075 (st), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 710, 694, 756, 744, 773/cm.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S (285.4) Ber. C 67.35 H 5.30 N 4.91 Gef. C 67.75 H 5.26 N 4.82

b) 300 mg vorstehender *Thiobenzoyl-Verbindung* erwärmte man in 5 ccm *Acetanhydrid* 15 Min. auf 105°. Bei 60° destillierte man Essigsäure und Acetanhydrid im Wasserstrahlvak. ab, zuletzt unter 0.5 Torr. Der Rückstand gab beim Digerieren mit Äther 240 mg (85%) **11** mit Schmp. 202–203°, identisch in Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem aus **1** dargestellten Präparat.

*Umsetzung von 11 mit Azodicarbonsäure-diäthylester*: Bei 0° löste man 200 mg (0.75 mMol) **11** in 6 ccm *Azodicarbonester*; beim Erwärmen auf Raumtemp. trat nach 15 Min. Trübung, bald Absetzung eines Niederschlags auf. Nach 15 Stdn. erhielt man nach Waschen mit Äther 100 mg (60%) *4-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol* (**14**) mit Schmp. 246–248° (Lit.<sup>34)</sup>: 237 bis 240°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich erwiesen Identität mit authent. Präparat.

<sup>32)</sup> H. Huxley und H. Lowery, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **182**, 207 (1943).

<sup>33)</sup> H. Staudinger und J. Siegwart, Helv. chim. Acta **3**, 824 (1920).

<sup>34)</sup> R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Chem. Ber. **93**, 2885 (1960).

### Schwefelkohlenstoff und Oxazolium-5-olat 1

*3-Methyl-2,4-diphenyl-thiazolium-5-thiolat (16)*: a) Die Reaktion von 2.51 g (10 mMol) **1** in 15 ccm *Schwefelkohlenstoff* bei Raumtemp. erbrachte in 10 Stdn. 95%  $CO_2$ . Den Eindampfrückstand rieb man mit Acetonitril durch, kühlte auf  $-10^\circ$  und saugte 2.83 g (100%) orangefarbenes Kristallpulver mit Schmp.  $181.5-182.5^\circ$  ab. Umlösen aus Acetonitril gab bei  $184-185^\circ$  schmelzende Nadeln.

IR (KBr): Benzolschwingungen 1502 und 1600 schwach; kräftige Banden bei 1389, 1420 und 1480. Vielleicht ist eine der Absorptionen bei 916, 929, 1017 und 1055 der  $C=S$  zuzuschreiben.  $C_6H_5$ -Wagging 749, 685, 691/cm.

UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  454 nm (log  $\epsilon$  3.96), 333 (3.62), 254 (4.20).

$C_{16}H_{13}NS_2$  (283.4) Ber. C 67.80 H 4.62 N 4.94 Gef. C 67.86 H 4.75 N 4.75

b) Die Mischung von 12.0 g (44.5 mMol) *N-Methyl-N-benzoyl-phenylglycin (17)*<sup>12)</sup>, 60 ccm *Acetanhydrid* und 20 ccm *Schwefelkohlenstoff* rührte man bei Raumtemp. bis zur klaren Lösung und bewahrte 16 Stdn. auf. Unter 12 Torr entfernte man die Lösungsmittel und rieb den teilkristallinen Rückstand mit 30 ccm Acetonitril an. Absaugen, Waschen mit Acetonitril und Trocknen i.Vak. brachte 10.30 g mit Schmp.  $180-182^\circ$ ; aus der Mutterlauge weitere 1.73 g, zusammen 96%. Kam aus Benzol mit Kristallsolvens, das gegen  $140^\circ$  entwisch<sup>35)</sup>. Eine nur bei Raumtemp. getrocknete Probe kam dem 1:1-Verhältnis nahe.

$C_{16}H_{13}NS_2 \cdot C_6H_6$  (361.5) Ber. C 73.09 H 5.30 N 3.88 Gef. C 72.74 H 5.97 N 4.20

c) Die Überführung von **11** in **16** mit  $P_4S_{10}$  in siedendem Äthylenglykoldimethyläther oder in siedendem Xylol gelang nicht.

*5-Methylmercapto-3-methyl-2,4-diphenyl-thiazolium-trijodid (25)*: 0.50 g (1.8 mMol) **16** löste man in 0.50 ccm *Methyljodid* und 5 ccm Eisessig und gab 7 ccm jodhaltige 57proz. *Jodwasserstoffsäure* hinzu. Die Abscheidung der braunen Nadeln war nach 3 Wochen bei Raumtemp. beendet: 1.11 g (92%) mit Schmp.  $145-146^\circ$ , der sich nach Umkristallisieren aus Äthanol/Acetonitril nicht mehr änderte.

$C_{17}H_{16}NS_2I_3$  (679.2) Ber. C 30.06 H 2.37 N 2.06 S 9.44

Gef. C 30.02 H 2.70 N 2.30 S 9.40

Das einfache Jodid und das Perchlorat konnten nicht kristallin erhalten werden.

*3-Methyl-2,4-diphenyl-thiazolium-5-sulfonat (26)*: Nach Zugabe von 2.0 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* zur orangefarbenen Suspension von 1.00 g (3.5 mMol) **16** in 5 ccm Eisessig und 5 ccm Ameisensäure bildete sich rasch eine blaßgelbe Lösung. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. destillierte man Flüchtigtes bis  $60^\circ$  (Bad)/11 Torr ab; Anreiben mit Methanol lieferte 1.07 g (91%) farbloses Pulver mit Zers.-P.  $294-297^\circ$ . Aus Eisessig umgelöst, zersetzten sich die Nadeln bei  $303-304^\circ$ .

IR (KBr): Ringschwingung 1558;  $SO_3^-$  1032, 1041, 1236 (?);  $C_6H_5$ -Wagging 698, 691, 757, 763, 772/cm.

$C_{16}H_{13}NO_3S_2$  (331.4) Ber. C 57.96 H 3.96 N 4.23 O 14.49 S 19.35

Gef. C 57.92 H 4.11 N 4.02 O 14.59 S 19.67

Das Zwitterion **26** löste sich in wäßr. Mineralsäuren und Laugen. Selbst aus siedender 10proz. *Kalilauge* wurde **26** nach Neutralisieren zurückisoliert. Vermutlich geht die Löslichkeit in Lauge auf eine Hydroxyl-Addition in 2- oder 4-Stellung zu einem Aminocarbinol von auffälliger Stabilität zurück. Auch nach 11stdg. Einwirkung von siedender konz. *Salzsäure* gab die Aufarbeitung 90% **26** zurück.

<sup>35)</sup> Erste Versuche von Dr. H. O. Bayer, München 1962.

*Saure Hydrolyse von 26:* 300 mg **26** erhitzte man in 7 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 210° und arbeitete mit Wasser/Methylenchlorid auf. Aus dem Rückstand der organ. Phase sublimierten ca. 10 mg *Benzoessäure*, von einem tiefgreifenden Abbau herrührend. Bei 120–130° (Bad)/0.001 Torr gingen 125 mg (58%) *2,4-Diphenyl-thiazol (27)* als hellgelbes, kristallin erstarrendes Öl über, Schmp. 85–88°. Aus Petroläther farblose Prismen mit Schmp. 91–92° (Lit.<sup>19</sup>): 92–93°. Misch-Schmp. und IR-Vergleich erwiesen die Identität mit authent. Präparat<sup>19</sup>).

IR (KBr): Starke Absorptionen bei 1438, 1473; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C(5)–H Wagging 759, 734, 685/cm.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS (237.3) Ber. C 75.91 H 4.67 N 5.90 S 13.51  
Gef. C 76.01 H 4.77 N 6.16 S 13.98

**16 und Acetylendicarbonsäure-dimethylester:** Zugabe von 5.00 g (17.7 mMol) **16** zu 15 ccm *Acetylendicarbonester* hatte exotherme Reaktion mit zunehmender Braunfärbung zur Folge; trotz Wasserkühlung stieg die Innentemp. auf 40°. Nach 3 Tagen bei Raumtemp. destillierte man überschüss. Acetylendicarbonester, dann bei 160–180° (Bad)/0.001 Torr ein gelbes Öl, das mit Methanol 1.77 g (32%) *Thiophen-tetracarbonsäure-tetramethylester (28)* abschied. Aus Methanol farblose Prismen mit Schmp. 124–125° (Lit.<sup>36</sup>): 126–128°.

IR (KBr): C=O 1716, Ringschwingung 1542 (st), C–O 1232, 1270/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>S (316.3) Ber. C 45.57 H 3.83 O 40.46 S 10.14  
Gef. C 45.44 H 3.98 O 40.35 S 10.12

### Reaktionen weiterer Oxazolium-5-olate mit Schwefelkohlenstoff

*2,4-Dimethyl-3-phenyl-thiazolium-5-thiolat (20):* 5.45 g (26.3 mMol) *N-Phenyl-N-acetyl-alanin (18)*<sup>37</sup> erwärmte man mit 10 ccm (107 mMol) *Acetanhydrid* und 10 ccm (167 mMol) *Schwefelkohlenstoff* im 30°-Bad, wobei CO<sub>2</sub> mit einer Halbreaktionszeit von 20 Min. freigesetzt wurde. Bis 65° (Bad)/11 Torr befreite man von Flüchtigem und digerierte den Rückstand mit Benzol, das 2.00 g (20%) mit Zers.-P. 161–162° zurückließ. Nach zweimaligem Umlösen aus Acetonitril zersetzten sich die orangeroten Prismen der strukturell noch unbekannt Verbindung bei 168–169°.

IR (KBr): C=O 1691 mit Schulter bei 1703, stärkste Bande bei 1470/cm.

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 440 nm (log ε 4.45), Schulter bei 295 (4.03).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (381.6) Ber. C 50.36 H 3.96 N 3.67  
Gef. C 50.77 H 3.98 N 3.90

Mol.-Gew. 392 (osmometr. in Chloroform)

Behandelte man den Rückstand der benzolischen Mutterlauge mit Äther, blieben 2.68 g (47%) der mesoionischen Verbindung **20** mit Zers.-P. ~200° zurück. Aus Äthanol kamen grünlich-goldfarbene Spieße vom Zers.-P. 223–226°.

IR (KBr): Starke Absorptionen bei 1484, 1435, 1252, 1049, 891; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging 706, 772/cm.

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 412 nm (log ε 3.89), Inflexion bei 266 (4.04), 240 (4.18).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (221.3) Ber. C 59.69 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.91 H 5.00 N 6.46

Die Lösung von 1.0 g **20** in 5 ccm *Acetanhydrid* und 5 ccm CS<sub>2</sub> schied in 2 Tagen bei Raumtemp. 0.75 g (44%) Kristalle vom Zers.-P. 165–167° ab, IR-identisch mit dem oben beschriebenen Produkt C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>S<sub>4</sub> unbekannter Konstitution.

<sup>36</sup> A. Michael, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1633 (1895).

<sup>37</sup> C. Paal und G. Otten, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 2587 (1890).

*Methojodid* von **20**: Die exotherme Reaktion von **20** mit *Methyljodid* bestand vermutlich in einer Methylierung am exocyclischen Schwefel. Aus Acetonitril umgelöst, schmolzen die orangefarbenen Kristalle bei 171–172°.

IR (KBr): Stärkste Absorptionen sind C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Wagging bei 783, 713/cm.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>NS<sub>2</sub>J (363.3) Ber. C 39.67 H 3.89 N 3.86 Gef. C 39.65 H 4.02 N 3.92

*3.4-Dimethyl-2-phenyl-thiazolium-5-thiolat (21)* und *2.3-Dimethyl-4-phenyl-thiazolium-5-thiolat (22)*: 5.00 g (24.1 mMol) *N-Methyl-N-acetyl-phenylglycin (19)*<sup>12)</sup>, 15 ccm *Acetanhydrid* und 10 ccm *Schwefelkohlenstoff* entwickelten in 75 Min. bei 20° die theoret. CO<sub>2</sub>-Menge. Der Eindampfrückstand löste sich in wenig Benzol und schied mit Äther 1.65 g (31%) dunkelrotbraunes Material mit Zers.-P. 190–195° ab; es wurde kein zum Umkristallisieren geeignetes Solvens gefunden.

IR (KBr): C=S (?) 1260/cm (st).

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 410 nm (log ε 3.70), 327 (3.58).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (221.3) Ber. C 59.69 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.30 H 4.91 N 6.31

Aus der Mutterlauge kristallisierten in mehreren Stunden 0.47 g mit Zers.-P. 197–199°; die Substanz, die eine Carbonylbande bei 1720/cm zeigte, wurde nicht rein erhalten. Der Eindampfrückstand der Mutterlauge wurde mit Äther ausgekocht, wobei 2.3 g ungelöst blieben. Wenig kaltes Benzol ließ davon 0.55 g (11%) ungelöst, Schmp. 184–186° nach Umkristallisieren aus wenig Benzol.

IR (KBr): C=S (?) 1260/cm (st).

UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> 439 nm (log ε 3.99), 258 (4.23).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (221.3) Ber. C 59.69 H 5.01 N 6.33 Gef. C 60.11 H 4.86 N 5.92

Die Zuordnung der beiden isomeren Produkte zu den Formeln **21** und **22** ist offen. Die Strukturen bedürfen der Bestätigung.

[32/71]