

Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, III¹⁾

Thermische Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen mit 2-Dialkylaminoazirinen

Ernst Schaumann*, Erwin Kausch und Wolfgang Walter

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Papendamm 6

Eingegangen am 16. Mai 1974

In den thermischen Cycloadditionsreaktionen der hochreaktiven Azirine **1a**, **b** mit Heterokumulenen entsteht im ersten Reaktionsschritt ein 1,4-Dipol, der im Falle der Isothiocyanate **22d–f**, der Thioketene **12a**, **b** und des Kohlenstoffdisulfids stabil ist (**23d**, **e**, **f**; **13a–c**; **14**). Mit den Isothiocyanaten **22a–c** entstehen in einer Folgereaktion über die Thiazoline **26** die 1,4-Dipole **28a–c**. Die dipolare Struktur wird durch spektroskopische Methoden sowie durch Hydrolyse und Protonierung bewiesen. In dem mit Kohlenstoffdisulfid gebildeten Dipol **14** kann die freie Aktivierungsenthalpie der behinderten Rotation um die CN-Doppelbindung bestimmt werden. Der mit Phenylisocyanat zunächst gebildete 1,4-Dipol stabilisiert sich zum Hexahydro-*s*-triazin **16**. In den Reaktionen mit *p*-Toluolsulfonylisocyanat (**17**) und mit *tert*-Butylcyanoketen (**6**) findet Querspaltung des intermediär gebildeten 1:1-Adduktes zu **19** und **7** statt. Die Umsetzung von **1a** mit Diphenylketen (**2**) führt zum Oxazolin **4**.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, III¹⁾

Thermal Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes with 2-Dialkylaminoazirines

In the thermal cycloaddition reactions of the highly reactive azirines **1a**, **b** with heterocumulenes, a 1,4-dipole is formed in the first reaction step, which is stable in the case of the isothiocyanates **22d–f**, the thioketenes **12a**, **b**, and carbon disulfide (**23d**, **e**, **f**; **13a–c**; **14**). **1a** reacts with the isothiocyanates **22a–c** to form the dipoles **28a–c** via the thiazolines **26**. The structure of the 1,4-dipoles is proved by spectroscopic methods, hydrolysis, and protonation. In the carbon disulfide-dipole **14** the free activation enthalpy of the hindered rotation of the CN-double bond could be measured. The 1,4-dipole from phenylisocyanate is stabilized by reaction to the hexahydro-*s*-triazine **16**. In the reactions with *p*-toluenesulfonyl isocyanate (**17**) and with *tert*-butylcyanoketene (**6**) the intermediatly formed 1:1-adduct is split into **19** and **7**. The reaction of **1a** with diphenylketene (**2**) leads to the oxazoline **4**.

Während photochemische, nach einem 1,3-dipolaren Mechanismus ablaufende Cycloadditionsreaktionen von Azirinen mit Heterokumulenen in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden^{2,3)}, liegt über thermische 1,4-dipolare Cycloadditionsreaktionen wenig Material vor^{4,5)}.

1) II. Mitteil.: E. Schaumann, S. Sieveking und W. Walter, Tetrahedron, im Druck.

2) B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. v. Philipsborn und H. Schmid, Helv. Chim. Acta, **55**, 916 (1972).

3) H. Giezendanner, M. Märky, B. Jackson, H.-J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta, **55**, 745 (1972).

4) A. Hassner, A. S. Miller und M. J. Haddadin, Tetrahedron Lett. **1972**, 1353.

5) F. P. Woerner, H. Reimlinger und R. Merényi, Chem. Ber. **104**, 2786 (1971).

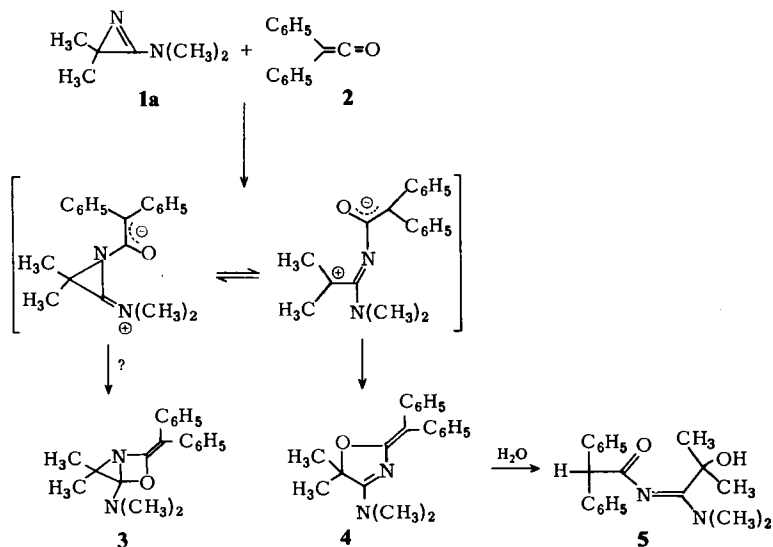
Die von *Ghosez et al.*⁶⁾ erstmals dargestellten 2-Dialkylaminoazirine ließen durch die direkte Verknüpfung der CN-Doppelbindung mit einer elektronenschiebenden Gruppe eine gesteigerte Reaktivität in thermischen Cycloadditionen mit Heterokumulenen erwarten.

A. Reaktionen mit Ketenen

Ketene reagieren mit Azomethinen unter Bildung cyclischer 1:1- und 2:1-Addukte^{7,8)}, wobei im Falle der 2:1-Addukte eine Ketenmolekel über die CC- und die andere über die CO-Doppelbindung reagiert⁹⁾. *Hassner* und Mitarbb.⁴⁾ sowie *Woerner, Reimlinger et al.*⁵⁾ fanden, daß in der Reaktion von Diphenylketen mit verschiedenen Azirinen nur das 2:1-Addukt entsteht, in dem beide Ketenmolekeln über die CO-Doppelbindung reagiert haben.

Setzt man **1a** und Diphenylketen (**2**) bei Raumtemperatur in Äther im Molverhältnis 1:1 um, so erhält man einen farblosen Niederschlag, dessen Analyse und ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt, daß es sich um ein Gemisch zweier isomerer 1:1-Addukte handelt, die etwa im gleichen Verhältnis anfallen. Dieses Verhältnis ändert sich auch nicht, wenn ein großer Überschuß des Ketens **2** vorgelegt wird.

Durch Umkristallisieren aus siedendem Acetonitril gelingt es, das eine Isomere abzutrennen. Es handelt sich dabei um das Oxazolin **4** mit einer breiten Absorption bei 1580 cm⁻¹ im IR-Spektrum (KBr), deren Zustandekommen mit einer Überlagerung



6) *M. Rens und L. Ghosez, Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765.

7) *R. Huisgen, B. A. Davis und M. Morikawa, Angew. Chem.* **80**, 802 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 826 (1968).

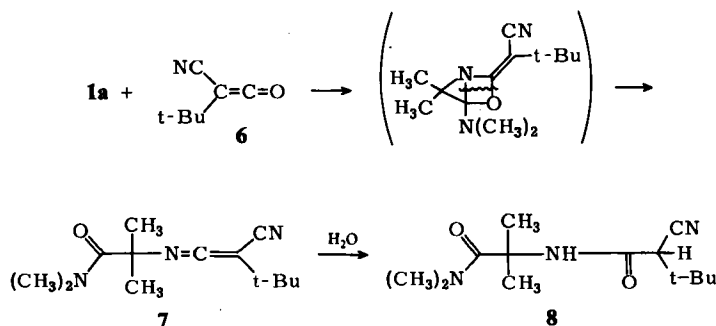
8) *J. C. Sheenan und E. J. Corey, Org. Reactions* **9**, 388 (1957).

9) *J. C. Martin, K. C. Brannock, R. D. Burpitt, P. G. Gott und V. A. Hoyle, J. Org. Chem.* **36**, 2211 (1971).

der Aromatenschwingungen und der exocyclischen CC-Valenzschwingung erklärt werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt jeweils ein Singulett für die Dimethylaminogruppe bei $\delta = 3.10$ ppm und für die zwei Methylgruppen in 5-Stellung bei 1.58 ppm. Schon beim Aufbewahren an der Luft zersetzt sich **4** unter Hydrolyse der empfindlichen Keten-*O,N*-acetal-Struktur zum Amid **5**.

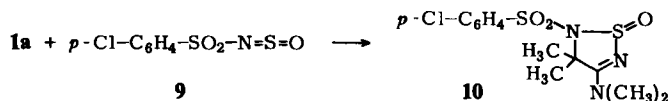
Eine Abtrennung des zweiten Isomeren gelingt wegen der extremen Empfindlichkeit dieser Verbindung nicht. Jedoch zeigt ein Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **4** mit dem des Gemisches für das andere Isomere ein Singulett der Dimethylaminogruppe bei $\delta = 3.20$ ppm sowie zwei Singulets bei 1.36 und 1.52 ppm. Dieser Befund und das Fehlen einer Carbonylfrequenz im IR-Spektrum des Gemisches lassen die bicyclische Struktur **3** vermuten, in der die Methylreste am Aziridinteil als prochirale Gruppen in Nachbarschaft zu einem chiralen Zentrum zwei Singulets zeigen können.

Einen gänzlich anderen Verlauf nimmt die Umsetzung mit *tert*-Butylcyaneten (**6**), die in hoher Ausbeute unter „Austausch“ zum Ketenimin **7** führt, dessen Struktur durch die charakteristische Heterokumulenbande bei 2030 cm^{-1} sowie durch die leicht durchführbare Hydrolyse zum Diamid **8** festgelegt wurde.



Gegenüber dem sterisch gehinderten Di-*tert*-butylketen¹⁰⁾ zeigt das Azirin **1a** keine Additionsbereitschaft mehr. Trotz mehrtägigen Erhitzen der Komponenten auf 80°C fand keine Reaktion statt. Ebenso konnte eine Umsetzung mit dem *N-p*-Tolyldiphenylketenimin nicht erreicht werden⁵⁾.

Das aus *p*-Chlor-*N*-sulfonylbzolsulfonamid (**9**) und **1a** gebildete Cycloaddukt formulieren wir analog dem aus Diphenylketen (**2**) und **1a** gebildeten **4** als Δ^2 -1,2,5-Thiadiazolin **10**.



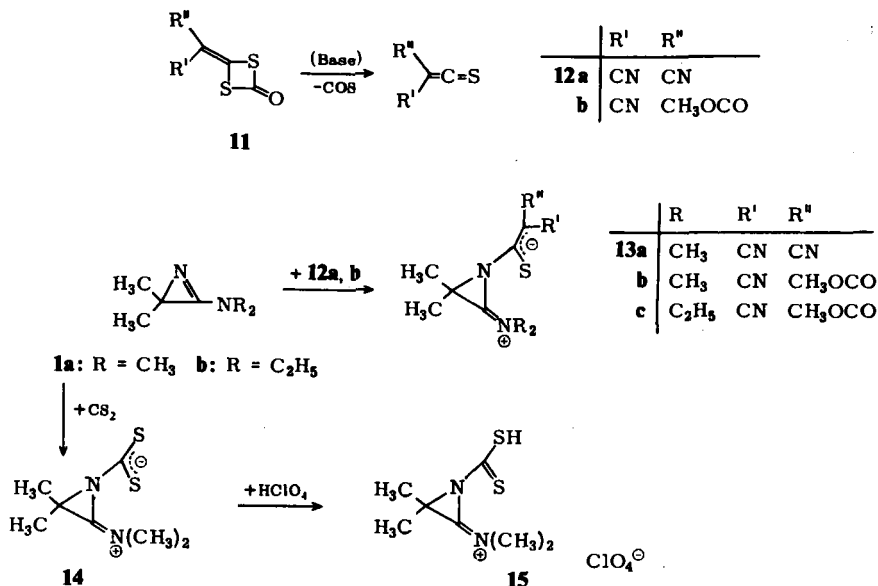
B. Reaktionen mit Thioketenen und Kohlenstoffdisulfid

Die hohe Reaktivität der Azirine **1a**, **b** zeigt sich besonders deutlich daran, daß sie selbst mit so wenig reaktiven Heterokumulenen wie Dicyan- (**12a**) bzw. Cyan(methoxycarbonyl)thioketen (**12b**) und Kohlenstoffdisulfid in guten Ausbeuten zu 1:1-Addukten reagieren.

¹⁰⁾ M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).

Die Thioketene wurden *in situ* aus den 1,3-Dithietanonen **11** gewonnen, aus denen sie durch Basenkatalyse neben Kohlenstoffoxidsulfid entstehen. Als Basen fungieren hier die Azirine **1a**, **b** selbst, die im Überschuß in Acetonitril vorgelegt wurden.

Versuche *Dickorés* und *Weglers*¹¹⁾, **12a**, **b** mit Imidodithiokohlensäureestern in einer 1,4-dipolaren Cycloaddition umzusetzen, verliefen ergebnislos. Wie wir fanden, bleibt die Umsetzung von **1a**, **b** sowohl mit Kohlenstoffdisulfid als auch mit **12a**, **b** auf der Stufe der 1,4-Dipole stehen, ohne daß eine Weiterreaktion eintritt. Auch ein Einbau des im Reaktionsmedium vorhandenen Kohlenstoffoxidsulfids, wie er in der Reaktion des Pentamethylguanidins mit **12a**, **b** eintritt, findet nicht statt¹²⁾.



Die Formulierung der 1,4-Dipole **13a**–**c** und **14** läßt eine starke Rotationsbehinderung um die Imonium-Doppelbindung erwarten. Während in den ¹H-NMR-Spektren von **13a**, **b** tatsächlich jeweils zwei Singulets für die beiden Methylgruppen am Imoniumstickstoffatom gefunden werden, zeigt der 1,4-Dipol **14** nur eine sehr stark verbreiterte Bande bei $\delta = 3.57$ ppm. Beim Abkühlen spaltet dieses Signal in zwei Banden gleicher Intensität auf, d. h. die Rotation um die CN-Doppelbindung wird langsam im Sinne der NMR-Zeitskala. Die aus der Koaleszenztemperatur (T_c) und der Signalaufspaltung ($\Delta\nu$) erhaltene freie Aktivierungsenthalpie (ΔG^\ddagger) liegt mit 15.1 kcal/mol (Tab. 1) in der gleichen Größenordnung wie die für die 1,4-Dipole aus *p*-Toluolsulfonylisocyanat und Enaminen gefundenen Werte¹³⁾, ist aber im Vergleich zu den Thioketen-Dipolen **13a**, **b**, für die nur untere Grenzen angegeben werden konnten, überraschend niedrig.

11) *K. Dickoré* und *R. Wegler*, *Angew. Chem.* **78**, 1023 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 970 (1966).

12) *E. Schaumann*, *E. Kausch* und *W. Walter*, Veröffentlichung in Vorbereitung.

13) *E. Schaumann*, *S. Sieveking* und *W. Walter*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 209.

Tab. 1. ΔG^\ddagger -Werte der Thioketen- und Kohlenstoffdisulfid-Dipole

Nr.	Lösungsmittel	$\Delta\nu$ [Hz]	T_c [°C]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]
13a	[D ₇]DMF	8	> +125	> 21.3
b	[D ₇]DMF	8	> +130	> 21.5
14	[D ₆]Aceton	15	+ 19	15.1

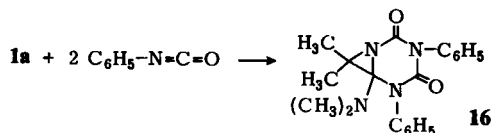
Dieser Effekt läßt sich möglicherweise mit einem intermediären Ringschluß zum Vierring, in dem die Kohlenstoff-Dimethylaminobindung nicht behindert ist, erklären. Ein entsprechender Mechanismus ist zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der 1,4-Dipole aus *p*-Toluolsulfonylisocyanat und Enaminen¹³⁾ vorgeschlagen worden. Dieser Ringschluß ist für **14** statistisch wahrscheinlicher und durch die nicht so ausgeprägte Delokalisation der negativen Ladung im Anionteil gegenüber **13a, b** begünstigt. Mit wasserfreier Perchlorsäure läßt sich **14** zum Salz **15** protonieren.

Eine Umsetzung mit dem sehr stabilen, sterisch gehinderten Di-*tert*-butylthioketen und **1a, b** gelang trotz scharfer Reaktionsbedingungen nicht.

C. Reaktionen mit Isocyanaten

Versuche, das Azirin **1a** mit Alkyl- und Arylisocyanaten umzusetzen, verliefen wenig erfolgreich. In den meisten Fällen tritt nach kurzer Zeit eine durch die verhältnismäßig starke Base **1a** katalysierte Trimerisierung der Isocyanate zu den Isocyanuraten ein¹⁴⁾.

Lediglich Phenylisocyanat liefert ein 2:1-Addukt, dem die Hexahydro-*s*-triazin-Struktur **16** zugeordnet wird.



Eine 1,4-dipolare Struktur entsprechend der aus Phenylisothiocyanat und **1a** (s. unten) läßt sich an Hand der Spektren ausschließen. So zeigt das IR-Spektrum (KBr) zwei Banden bei 1690 und 1620 cm⁻¹, die typisch für das Vorliegen des Strukturelementes —N(Aryl)—CO—N(Aryl)—CO— sind, wie *Richter*^{15,16)} an den Hexahydro-*s*-triazinen aus Amidinen und aromatischen Isocyanaten nachwies. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt außer einem Multipllett zehn aromatischer Protonen ein Singulett der Dimethylaminoprotonen bei $\delta = 2.63$ ppm sowie ein Singulett der beiden Methylgruppen am Dreiring bei 2.05 ppm. Die für **16** erwartete

¹⁴⁾ H. Ulrich, Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, 1. Aufl., S. 128, Academic Press, New York 1967.

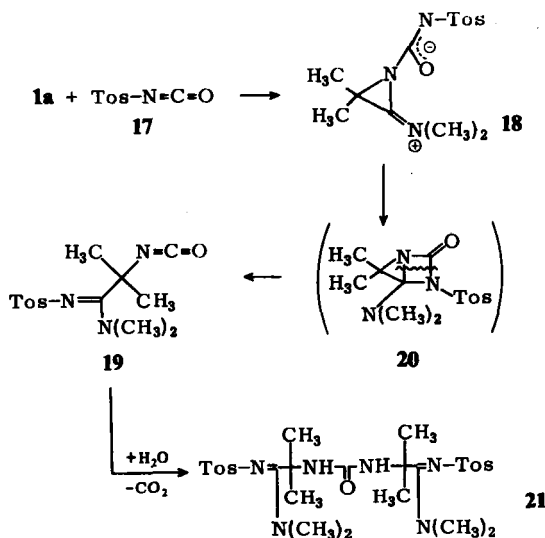
¹⁵⁾ R. Richter, Chem. Ber. **101**, 3002 (1968).

¹⁶⁾ R. Richter und W.-P. Trautwein, Chem. Ber. **102**, 931 (1969).

Diastereotopie der beiden Methylgruppen am Dreiring deutet sich auf Zugabe von Benzol in einer Verbreiterung des Signals an. Für die Empfindlichkeit des stark gespannten Systems **16** spricht die leichte Rückspaltung in die Ausgangskomponenten beim Erhitzen und beim Behandeln mit Aluminiumchlorid oder Kieselgel. Beim massenspektrometrischen Zerfall liefert das Phenylisocyanat-Ion den Basispeak.

Läßt man bei -40°C *p*-Toluolsulfonylisocyanat (**17**) auf **1a** in Äther einwirken, dann scheidet sich momentan ein farbloser Niederschlag ab, der bei -10°C wieder in Lösung geht. Beim Aufarbeiten isoliert man das Isocyanat **19**, das sich beim Arbeiten in stark verdünnter Lösung auch aus der bei Raumtemperatur durchgeführten Umsetzung erhalten läßt. Analoge Ergebnisse bei den Umsetzungen offenkettiger CN-Doppelbindungssysteme mit Isocyanaten¹²⁾ lassen vermuten, daß es sich bei dem zunächst gebildeten Niederschlag um den 1,4-Dipol **18** handelt, der bei höherer Temperatur instabil ist und sich durch Umlagerung über das intermediäre Diazetidion **20** zum „Austauschprodukt“ **19** stabilisiert. Solche „Austauschreaktionen“ wurden mehrfach in der Literatur beschrieben^{17,18)}.

Das IR-Spektrum (KBr) von **19** zeigt eine Isocyanatbande bei 2270 cm^{-1} und die CN-Doppelbindungsfrequenz bei 1570 cm^{-1} . Die Hydrolyse führt zum symmetrischen Harnstoff **21**.



Die Reaktion mit Benzoylisocyanat verläuft unter Bildung eines Niederschlages in der Kälte – also eines **18** entsprechenden 1,4-Dipols – zunächst analog der mit **17**. Bei steigender Temperatur findet jedoch Rückspaltung in die Ausgangskomponenten statt.

¹⁷⁾ H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **80**, 281 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 291 (1968).

¹⁸⁾ R. Kolb und G. Schwenker, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4699.

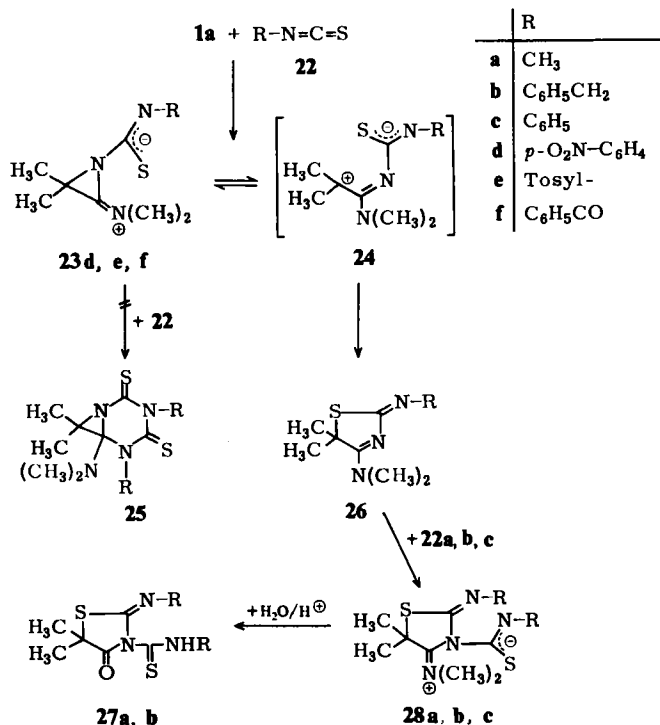
D. Reaktionen mit Isothiocyanaten

Aus den Umsetzungen der in Cycloadditionsreaktionen mit offenkettigen CN-Doppelbindungen wenig reaktiven Isothiocyanate **22a–c** mit **1a** im Molverhältnis 2:1 lassen sich unter milden Bedingungen in hohen Ausbeuten gelbe, kristalline Substanzen isolieren, deren formale Zusammensetzung einer Verbindung aus zwei Molekülen Senföl und einem Molekül Azirin entspricht.

Die schlechte Löslichkeit sowie ausgeprägte CN-Doppelbindungsfrequenzen bei 1600 cm^{-1} (KBr) schließen eine 2:1-Cycloaddition zum Hexahydro-*s*-triazinthion-System **25**, wie sie z. B. in der Umsetzung des 2-Phenylthiazolins mit *p*-Toluolsulfonyl-isothiocyanat beobachtet wird¹²⁾ aus, stehen jedoch in Einklang mit der zwitterionischen Struktur **28**.

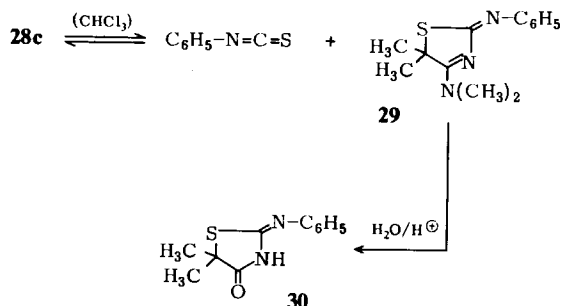
Die Hydrolyse zu den Thioharnstoffen **27a, b** verläuft glatt und ist ein weiteres Indiz für die Betain-Struktur **28**.

Eine weitere Stütze ist die magnetische Nichtäquivalenz der beiden Methylgruppen am Imoniumstickstoffatom, die für **28a** $\delta = 3.53$ und 3.58 ppm als Singulets bei verhältnismäßig tiefem Feld in Erscheinung treten. Die korrespondierende Hochfeldverschiebung der *N*-Alkylsignale des Anionenteils im Vergleich zur Resonanz der exocyclischen Alkyliminogruppe wird ebenfalls beobachtet. Für **28a** beträgt der Unterschied in der chemischen Verschiebung 0.6 ppm und ist somit größer als für



eine Verbindung **25** (mit R=Methyl) erwartet werden könnte, in der sich die *N*-Methylprotonen an den Ringstickstoffatomen in ähnlicher chemischer Umgebung befinden. Die verstärkte Abschirmung der *N*-Alkylsignale des Anionteils, der formal als Thioharnstoff-Anion betrachtet werden kann, wird auch im Vergleich zur Lage der entsprechenden Signale der aus **28** durch Hydrolyse entstehenden Thioharnstoffe **27** deutlich. Die analogen Signale in **27a** und **28a** unterscheiden sich um 0.1 ppm für die *N*-Methylgruppen und um 0.3 ppm für die Methylenprotonen des Benzylrestes in **27b** und **28b**. Sie liegen damit in der Größenordnung der Hochfeldverschiebung, wie sie bei den *N*-Alkylsignalen in Thioamid-Anionen beobachtet wurde¹⁹⁾. Die Lage der *N*-Alkylprotonen an der exocyclischen CN-Doppelbindung bleibt dagegen in **28a, b** gegenüber **27a, b** praktisch unverändert.

Während es sich bei **28a, b** um ausgesprochen stabile Verbindungen handelt, findet beim Lösen von **28c** schon nach kurzer Zeit Abspaltung von Phenylisothiocyanat statt. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt nur noch einen geringen Anteil an 1,4-Dipol **28c**. Im IR-Spektrum (CHCl₃) findet man neben einer starken Isothiocyanat-Absorption bei 2056 cm⁻¹ zwei Banden bei 1630 und 1590 cm⁻¹, die der cyclischen bzw. exocyclischen CN-Doppelbindung des 1,3-Thiazolins **29** zugeordnet werden.



Entsprechend diesem Lösungsgleichgewicht führt die Hydrolyse von **28c** zum 1,3-Thiazolidin-4-on **30**.

Im Gegensatz zu den Isothiocyanaten **22a–c** bleibt die Reaktion von **1a** mit den hochreaktiven Isothiocyanaten **22d–f** wegen der guten Delokalisation der negativen Ladung im Anionteil auf der Stufe der 1,4-Dipole **23d–f** stehen, die zu keiner weiteren Addition oder Umlagerung fähig sind. In den IR-Spektren tritt die für diese Struktur typische CN-Doppelbindungsfrequenz bei 1610 cm⁻¹ auf. Die ¹H-NMR-Spektren, wegen der extremen Schwerlöslichkeit zum Teil in flüssigem Schwefeldioxid aufgenommen, zeigen in allen Fällen entsprechend der zu erwartenden starken Rotationsbehinderung um die CN-Imonium-Doppelbindung zwei Singulett bei tiefem Feld.

Die Hydrolyse von **23d** führt zum 1,3-Thiazolidin-5-on **31**, wobei der folgende Reaktionsverlauf angenommen wird:

¹⁹⁾ W. Walter und E. Schaumann, Chem. Ber. **104**, 4 (1971).

Tab. 2. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Cl
1a	3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2 <i>H</i> -azirin	(45/7)	87	C ₈ H ₁₂ N ₂ (112.2)	Ber. 64.24 Gef. 63.82	10.78 10.78	24.97 24.69		
b	3-Diäthylamino-2,2-dimethyl-2 <i>H</i> -azirin	(52/3.5)	92	C ₈ H ₁₆ N ₂ (140.2)	Ber. 68.52 Gef. 68.10	11.50 11.47	19.98 18.91		
4	4-Dimethylamino-2-diphenylmethyl-5,5-dimethyl-3-oxazolin	213–216 (Zers.)	30	C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306.4)	Ber. 78.40 Gef. 78.62	7.24 7.21	9.14 9.22		
5	<i>N</i> -(1-Dimethylamino-2-hydroxy-2-methylpropylidene)diphenylacetamid	264	90	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂ (324.4)	Ber. 74.05 Gef. 73.92	7.46 7.42	8.63 8.75		
7	2-(<i>tert</i> -Butylcyanvinylidenamino)-2, <i>N,N</i> -trimethylpropionamid	(114–116/0.5)	65						
8	2-(2-Cyan-3,3-dimethylbutyrylamido)-2, <i>N,N</i> -trimethylpropionamid	189	86	C ₁₅ H ₂₃ N ₃ O ₂ (253.4)	Ber. 61.63 Gef. 61.11	9.15 9.18	16.59 16.27		
10	5-(<i>p</i> -Chlorphenylsulfonyl)-3-dimethylamino-4,4-dimethyl-Δ ² -1,2,5-thiadiazolin-1-oxid	101	78	C ₁₂ H ₁₆ ClN ₃ O ₃ S ₂ (349.9)	Ber. 41.20 Gef. 40.68	4.61 4.65	12.01 12.30	18.33 18.29	10.14 10.64
13a	2,2-Dicyan-1-(3-dimethyliminio-2,2-dimethyl-1-aziridinyl)-1-äthylenthioalat	252 (Zers.)	93	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ S (220.3)	Ber. 54.52 Gef. 52.46	5.49 5.32	25.43 24.92	14.55 14.68	
b	2-Cyan-1-(3-dimethyliminio-2,2-dimethyl-1-aziridinyl)-2-methoxycarbonyl-1-äthylenthioalat	236–238 (Zers.)	93	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₂ S (253.3)	Ber. 52.16 Gef. 51.65	5.97 5.92	16.59 16.47	12.66 12.50	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C]		Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse				
		(Sdp. [°C]/Torr)	(Zers.)			C	H	N	S	Cl
13c	2-Cyan-1-(3-diäthylimonio-2,2-dimethyl-1-aziridinyl)-2-methoxycarbonyl-1-äthylthioetat	209—211 (Zers.)		95	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ S (281.4)	Ber. 55.49 Gef. 55.49	6.81 6.82	14.93 14.94	11.40 11.18	
14	3-Dimethylimonio-2,2-dimethyl-1-aziridindithiocarboxylat	105—107 (Zers.)		98	C ₇ H ₁₂ N ₂ S ₂ (188.3)	Ber. 44.65 Gef. 44.59	6.42 6.48	14.88 14.81	34.25 33.43	
15	N-(1-Dithiocarboxy-3,3-dimethyl-2-aziridinyliden)-dimethylammoniumperchlorat	210—212 (Zers.)		90	[C ₇ H ₁₃ N ₂ S ₂]ClO ₄ (288.8)	Ber. 29.11 Gef. 29.15	4.54 4.58	9.70 9.70	22.21 22.02	12.28 12.25
16	6-Dimethylamino-7,7-dimethyl-3,5-diphenyl-1,3,5-triazabicyclo[4.1.0]heptan-2,4-dion	134—136 (Zers.)		49	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₂ (350.4)	Ber. 68.55 Gef. 68.87	6.33 5.87	15.99 15.19		
19	α-Isocyanato-N',N'-dimethyl-N ₂ -(p-tolylsulfonyl)-isobutyramidin	103—105		98	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₃ S (309.4)	Ber. 54.35 Gef. 54.29	6.19 6.29	13.58 13.42	10.36 10.34	
21	1,3-Bis[-(N,N-dimethyl-N'-p-tolylsulfonylamidino)-1-methyläthyl]harnstoff	180—182		34	C ₂₇ H ₄₀ N ₆ O ₅ S ₂ (592.8)	Ber. 54.71 Gef. 53.94	6.80 6.24	14.18 13.45	10.82 10.65	
23d	3-Dimethylimonio-2,2-dimethyl-N-(p-nitrophenyl)-1-aziridinthiocarboxamidat	152—155 (Zers.)		89	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S (292.4)	Ber. 53.41 Gef. 53.02	5.52 5.52	19.16 18.94	10.97 11.01	
e	3-Dimethylimonio-2,2-dimethyl-N-(p-tolylsulfonyl)-1-aziridinthiocarboxamidat	201—204 (Zers.)		94	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ S ₂ (325.5)	Ber. 51.67 Gef. 51.48	5.88 5.94	12.91 12.94	19.70 19.74	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Ausb. [%]	Summenformel (Mol.-Masse)	C	H	N	S	Cl
23f	<i>N</i> -Benzyl-3-dimethylimino-2,2-dimethyl-1-aziridin-thiocarboxamidat	234–237 (Zers.)	89	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ OS (275.4)	Ber. 61.06 Gef. 60.73	6.22 6.32	15.26 15.26	11.64 11.68	
28a	4-Dimethylimino-5,5- <i>N</i> -trimethyl-2-(methylimino)-thiazolidin-3-thiocarboxamidat	142 (Zers.)	91	C ₁₀ H ₁₈ N ₄ S ₂ (258.4)	Ber. 46.48 Gef. 46.25	7.02 7.03	21.68 21.71	24.82 24.83	
b	<i>N</i> -Benzyl-2-benzylimino-4-dimethylimino-5,5-dimethylthiazolidin-3-thiocarboxamidat	107–109 (Zers.)	77	C ₂₂ H ₂₆ N ₄ S ₂ (410.6)	Ber. 64.35 Gef. 64.08	6.38 6.39	13.64 13.64	15.63 15.51	
c	4-Dimethylimino-5,5-dimethyl-2-phenylimino- <i>N</i> -phenylthiazolidin-3-thiocarboxamidat	75–77 (Zers.)	83	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ S ₂ (382.6)	Ber. 62.79 Gef. 62.05	5.80 5.92	14.65 14.80	16.76 16.56	
27a	2-Methylimino-5,5- <i>N</i> -trimethyl-4-oxothiazolidin-3-thiocarboxamid	96	58	C ₈ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (231.3)	Ber. 41.54 Gef. 41.62	5.66 5.65	18.16 18.30	27.72 27.47	
b	<i>N</i> -Benzyl-2-benzylimino-5,5-dimethyl-4-oxothiazolidin-3-thiocarboxamid	108	81	C ₂₀ H ₂₂ N ₃ OS ₂ (383.5)	Ber. 62.63 Gef. 62.49	5.52 5.55	10.96 10.82	16.72 16.35	
30	5,5-Dimethyl-2-(phenylimino)-thiazolidin-4-on	180	46	C ₁₁ H ₁₂ N ₂ OS (220.3)	Ber. 59.98 Gef. 59.62	5.49 5.47	12.72 12.63	14.56 14.25	
31	4,4-Dimethyl-2-(<i>p</i> -nitrophenylimino)thiazolidin-5-on	237–240	73	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃ S (265.3)	Ber. 49.80 Gef. 49.57	4.18 4.16	15.84 15.81	12.09 11.90	

Tab. 3. Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Nr.	Aufnahme- technik	IR Charakteristische Banden [cm ⁻¹]	Lösungsmittel	¹ H-NMR, Chemische Verschiebung in δ [ppm]		
				Azirin(Aziridin)-Teil C(CH ₃) ₂	Heterokumulen-Teil N(CH ₃) ₂	
1a	Film	1680 (CN)	CDCl ₃	1.32 (s)	3.00 (s)	
	Film	1670 (CN)	CD ₃ CN	1.30 (s)	1.03, 3.33 (t, q) ^a	
4	KBr	1580 (C ₆ H ₅ , C=C)	CDCl ₃	1.58 (s)	3.10 (s)	7.30 (m, 2 C ₆ H ₅)
5	KBr	3320 (OH), 1670 (CO), 1615 (CN)	CDCl ₃	1.57 (s)	2.93 (s)	7.30 (m, 2 C ₆ H ₅)
7	Film	2030 (C=C=N), 1650 (CO)	CDCl ₃	1.57 (s)	3.13 (s)	1.18 (s, t-Bu)
8	KBr	3220 (NH), 1680, 1620 (CO, CO)	CDCl ₃	1.68 (s)	3.08 (s)	1.17 (s, t-Bu), 3.21 (s, tert. H), 7.77 (s, NH)
10	KBr	1580 (CN)	CDCl ₃	1.66 (s)	3.37 (s)	7.30 (m, C ₆ H ₄)
13a	KBr	1610 (CN)	CD ₃ CN	1.66 (s)	3.53, 3.63 (s, s)	
	KBr	1640 (CO)	CD ₃ CN	1.63 (s)	3.55, 3.61 (s, s)	3.66 (s, OCH ₃)
c	KBr	1640 (CO)	CD ₃ CN	1.63 (s)	1.37, 3.80 (t, q) ^a	3.63 (s, OCH ₃)
14	KBr	1600 (CN)	[D ₆]Aceton	1.82 (s)	3.57 (s)	
15	Nujol	1630 (CN)	CD ₃ CN	1.71 (s)	3.43, 3.63 (s, s)	
16	KBr	1690, 1620 (CO, CO)	CDCl ₃	2.05 (s)	2.63 (s)	7.40 (m, 2 C ₆ H ₅)
19	KBr	2270 (N=C=O), 1570 (CN)	CDCl ₃	1.57 (s)	3.42 (s)	2.38 (s, CH ₃), 7.20 (m, C ₆ H ₄)
21	KBr	1720 (CO), 1590 (CN)	CDCl ₃	1.92 (s)	3.17 (s)	2.40 (s, CH ₃), 7.50 (m, C ₆ H ₄)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Aufnahmetechnik	IR Charakteristische Banden [cm ⁻¹]	Lösungsmittel	¹³ C-NMR, Chemische Verschiebung in δ [ppm] Azirin(Aziridin)-Teil C(CH ₃) ₂	¹ H-NMR, Chemische Verschiebung in δ [ppm] Azirin(Aziridin)-Teil N(CH ₃) ₂	Heterokumulenen-Teil
23d	KBr	1610 (CN)	SO ₂	1.87 (s)	3.75, 3.87 (s,s)	8.03 (m, C ₆ H ₄)
e	KBr	1610 (CN)	[D ₆]DMSO	1.50 (s)	3.55; 3.65 (s,s)	2.35 (s, CH ₃), 7.52 (m, C ₆ H ₄)
f	KBr	1620, 1610 (CO, CN)	SO ₂	1.80 (s)	3.80, 3.92 (s,s)	7.32, 8.00 (m, m, C ₆ H ₅)
28a	KBr	1600 (CN)	CDCl ₃	1.63 (s)	3.53, 3.58 (s,s)	3.05 (s, NCH ₃), 3.65 (s, Methylimino)
b	KBr	1600 (CN)	CDCl ₃	1.43 (s)	3.30; 3.48 (s,s)	4.66 (s, CH ₂), 5.75 (s, Methylenimino) 7.30 (m, 2 C ₆ H ₅)
c		s. Text			s. Text	
27a	KBr	3130 (NH), 1720 (CO), 1590 (CN)	CDCl ₃	1.66 (s)		3.15 (d, NCH ₃), 3.60 (s, Methylimino)
b	KBr	3110 (NH), 1720 (CO), 1590 (CN)	CDCl ₃	1.33 (s)		4.96 (d, NCH ₂), 5.70 (s, Methylenimino) 7.35 (m, 2 C ₆ H ₅)
30	KBr	3280 (NH), 1720 (CO), 1600 (CN)	CDCl ₃	1.50 (s)		7.40 (m, C ₆ H ₅), 7.80 (s, NH)
31	KBr	3280 (NH), 1720 (CO), 1600 (CN)	CD ₃ NO ₂	1.57 (s)		7.92 (m, C ₆ H ₄)

a), q = Quadruplett der N(C₂H₅)-Protonen.

Allgemeine Darstellung der Thioketen-1,4-Dipole 13a–c: Eine Lösung von 10 mmol **1a**, **b** in 30 ml Acetonitril wird bei Raumtemp. tropfenweise mit der halbäquivalenten Menge der Thioketenvorstufe **11**¹¹⁾ in 30 ml Acetonitril versetzt. Nach 1 h werden die 1,4-Dipole unter Zusatz von Äther ausgefällt. Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther oder DMF/Äther.

Kohlenstoffdisulfid-1,4-Dipol 14: Äquivalente Mengen Kohlenstoffdisulfid und **1a** werden gut vermischt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Der Ansatz ist vollständig durchkristallisiert. Umkristallisieren aus Aceton/Äther.

Zur *Protonierung* von **14** wird die Suspension in Acetonitril mit einem geringen Überschuß eines aus zwei Teilen Acetanhydrid und einem Teil Perchlorsäure bestehenden Gemisches versetzt. Aus der klaren Lösung erhält man **15** auf Zusatz von Äther.

Triazin 16: Aus einer Lösung äquivalenter Mengen **1a** und Phenylisocyanat in Petroläther scheiden sich über Nacht bei Raumtemp. farblose Kristalle ab. Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther.

„*Austauschprodukt*“ **19:** Zu einer Lösung von 5 mmol **1a** in 150 ml Äther tropft man bei Raumtemp. 5 mmol *p*-Toluolsulfonylisocyanat (**17**). Aus der klaren Lösung erhält man **19** durch Einengen und Versetzen mit Petroläther.

Zur *Hydrolyse* läßt man eine wäßr. Suspension einige Tage bei Raumtemp. stehen, filtriert ab und kristallisiert **21** aus Chloroform/Petroläther um.

Allgemeine Darstellung der 2:1-Isothiocyant-1,4-Dipole 28a–c: Die Isothiocyanate **22a–c** werden mit **1a** im Verhältnis 2:1 bei Raumtemp. gut vermischt und die anfallenden gelben Öle durch Umkristallisieren aus Acetonitril/Äther und Chloroform/Petroläther gereinigt.

Allgemeine Darstellung der 1:1-Isothiocyant-1,4-Dipole 23d–f: Zu 10 mmol **1a** in 50 ml Äther tropft man bei –40 bis –50°C äquivalente Mengen der Isothiocyanate **22e, f** in 20 ml Äther. Die ausgefallenen Kristalle werden aus DMF/Äther umkristallisiert. **23d** wird analog bei Raumtemp. dargestellt.

Zur *Hydrolyse* der 1,4-Dipole **23** und **28** werden diese in wenig verd. Salzsäure gelöst. Nach kurzer Zeit scheiden sich die entsprechenden Thiazolidinone kristallin ab. Umkristallisieren aus Äthanol oder Chloroform/Petroläther.

[190/74]