

## Über 5- und 4-Hydroxythiazolidin-2-thione

Johannes C. Jochims\* und Ahmed Abu-Taha

Fachbereich Chemie der Universität Konstanz,  
D-7750 Konstanz, Postfach 7733

Eingegangen am 12. März 1975

Die Reaktion der 2-Aminoketone **4a–f** mit CS<sub>2</sub> führt unter milden Bedingungen zu den 5-Hydroxythiazolidin-2-thionen **6a–f**. Diese Verbindungen stehen in Lösungen im Gleichgewicht mit den tautomeren 2-Oxoalkyldithiocarbaminsäuren **5**, wobei das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Ringform liegt. Die Verbindungen **6** lassen sich wie starke einbasige Säuren titrieren, geben mit Schwermetall-Ionen ringoffene Komplexsalze, z. B. **16**, und mit CH<sub>3</sub>J/Pyridin die offenkettigen 2-Oxoalkyldithiocarbaminsäure-methylester **17**. In Trifluoressigsäure wird Wasser zu den 4-Thiazolin-2-thionen **20** abgespalten, wenn C-4 ein H-Atom trägt. Die Trimethylverbindung **6d** spaltet Wasser exocyclisch zu **22** ab. Aus dem zu **6d** isomeren 4-Hydroxy-trimethylthiazolidin-2-thion **23** bildet sich in Trifluoressigsäure das in Lösung stabile Carbenium-Ion **24**, welches beim Abdampfen des Lösungsmittels zu dem Dimeren **26** weiterreagiert. Zwei Vertreter (**30** und **34**) der bisher unbekannt, sehr reaktiven und lichtempfindlichen 3-Thiazolin-2-thione entstehen in Trifluoressigsäure aus 5-Hydroxy-4,4,5-triphenylthiazolidin-2-thion (**6f**) nach Umlagerung einer Phenylgruppe und aus 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenylthiazolidin-2-thion (**33**).

### Studies on 5- and 4-Hydroxythiazolidine-2-thiones

The 2-aminoketones **4a–f** react under mild conditions with CS<sub>2</sub> to give the 5-hydroxythiazolidine-2-thiones **6a–f**. These compounds equilibrate in solution with the acyclic tautomeric 2-oxoalkyldithiocarbamic acids **5**, the equilibrium being on the side of the ring form. The compounds **6** can be titrated as strong monoprotic acids. With heavy-metal ions ring-open complexes, e.g. **16**, are formed. Reaction with CH<sub>3</sub>J/pyridine yields the methyl 2-oxoalkyldithiocarbamates **17**. In trifluoroacetic acid the compounds **6** form 4-thiazoline-2-thiones **20** if there is a proton at C-4. The trimethyl compound **6d** splits off water giving **22** with an exocyclic double bond. In trifluoroacetic acid the 4-hydroxy-4,5,5-trimethylthiazolidine-2-thione **23**, which is isomeric to **6d**, yields the stable carbenium ion **24**, which on evaporation of the solvent dimerizes to **26**. Two representatives (**30** and **34**) of the hitherto unknown, reactive and light sensitive 3-thiazoline-2-thiones are formed in trifluoroacetic acid from 5-hydroxy-4,4,5-triphenylthiazolidine-2-thione **6f** through phenyl migration and from 4-hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenylthiazolidine-2-thione (**33**).

Aminozucker reagieren mit CS<sub>2</sub> zu der neuen Verbindungsklasse der 5-Hydroxythiazolidin-2-thione, z. B. **1** → **3**<sup>1–3)</sup>.

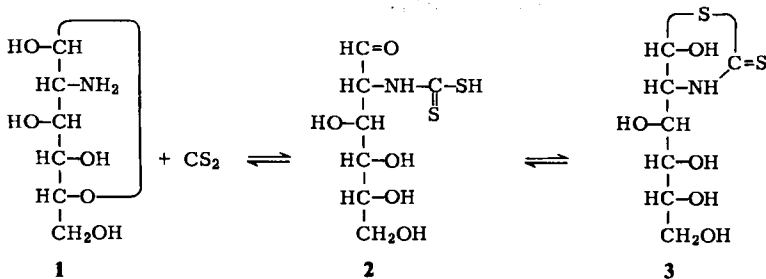
Wenn die Annahme zutrifft, daß die Bildung von **3** über die Aldehydform **2** verläuft, so sollte diese Reaktion nicht auf Aminozucker beschränkt, sondern allgemein auf Amino-

<sup>1)</sup> J. C. Jochims, *Angew. Chem.* **78**, 980 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 964 (1966).

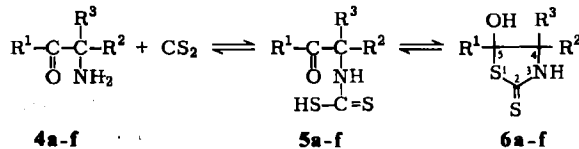
<sup>2)</sup> L. K. Dalton, *Austr. J. Chem.* **19**, 445 (1966).

<sup>3)</sup> J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **108**, 2320 (1975).

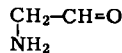
carbonylverbindungen ausdehnbar sein. Dieses kann mit gewissen Einschränkungen bestätigt werden.



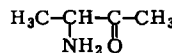
Setzt man aus dem Hydrochlorid eines 2-Aminoketons **4** in Methanol bei 0°C in Gegenwart eines großen Überschusses an CS<sub>2</sub> mit Triäthylamin die Base frei, so reagiert diese praktisch quantitativ zum 5-Hydroxythiazolidin-2-thion **6**:



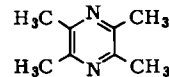
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
c	t-Butyl	H	H
d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



7



8



9

Auf diese Weise wurden die Verbindungen **6a-f** erhalten. Die Reaktion ist jedoch auf relativ stabile Aminoketone **4** beschränkt. 2-Aminoaldehyde wie **7**<sup>4)</sup> und weniger stabile 2-Aminoketone wie **8**<sup>5)</sup> reagieren unter Dimerisierung<sup>6)</sup> und Polymerisierung<sup>7)</sup> schneller mit sich selbst als mit CS<sub>2</sub>. So ergaben **7** und **8** selbst bei -78°C bei der Umsetzung der Hydrochloride mit CS<sub>2</sub> und Triäthylamin nur braune schwerlösliche Polymerisate. Im Falle **8** wurde außerdem Tetramethylpyrazin (**9**) isoliert<sup>5)</sup>. Die Reaktion von 2-Aminoaldehyden mit CS<sub>2</sub> dürfte also auf Verbindungen beschränkt sein, bei denen die Aldehydfunktion durch intramolekulare Halbacetalbildung<sup>8)</sup> stabilisiert ist, wie z. B. bei den Aminozuckern. 2-Aminoketone reagieren dann schneller mit CS<sub>2</sub> als mit sich selbst, wenn keiner der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> ein H-Atom ist oder wenn zumindest R<sup>1</sup> ein umfangreicher Rest wie Phenyl oder *tert*-Butyl ist.

<sup>4)</sup> E. Fischer, Ber. Deut. Chem. Ges. **26**, 92 (1893).

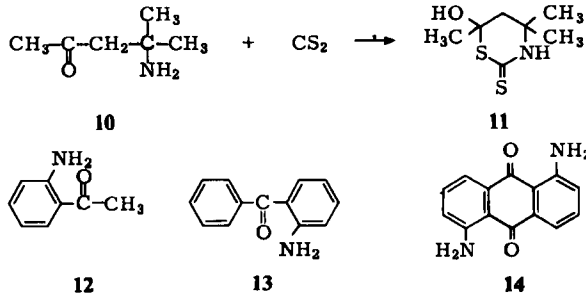
<sup>5)</sup> H. Künne, Ber. Deut. Chem. Ges. **28**, 2036 (1895).

<sup>6)</sup> Z. B. R. Kuhn, G. Krüger, H. J. Haas und A. Seeliger, Liebigs Ann. Chem. **644**, 122 (1961).

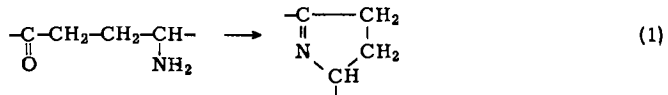
<sup>7)</sup> C. Neuberg und E. Kansky, Biochem. Z. **20**, 450 (1909).

<sup>8)</sup> R. Kuhn und D. Weiser, Liebigs Ann. Chem. **602**, 208 (1957).

Die Reaktion aliphatischer 3-Aminoketone mit  $\text{CS}_2$  zu 6-Hydroxy-1,3-thiazin-2-thionen scheint nur in einem Fall bekannt zu sein: Das aus Ammoniak und Aceton erhaltliche „Diacetonamin“ **10** reagiert mit  $\text{CS}_2$  zu **11**<sup>9-11</sup>. Unter unseren Bedingungen verläuft die Reaktion mit 76% Ausbeute. Dagegen reagierten die aromatischen 3-Aminoketone **12–14** nicht.

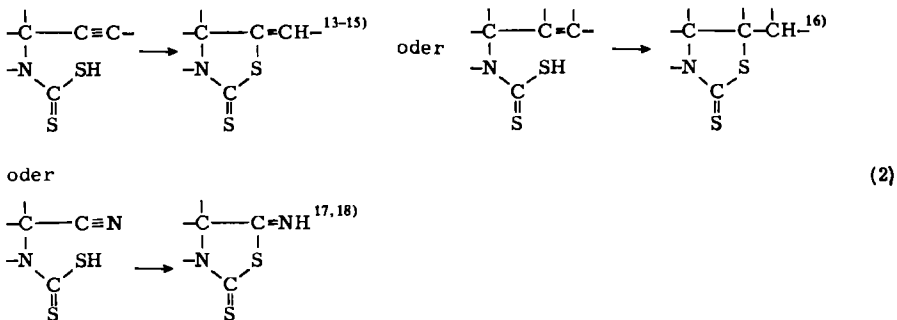


Reaktionen von aliphatischen 4- oder 5-Aminoketonen mit  $\text{CS}_2$  scheinen nicht bekannt zu sein, sind jedoch auch wenig wahrscheinlich, da derartige Aminoketone meist schon in der Form ihrer Salze spontan unter intramolekularer Cyclisierung unter Wasserabspaltung reagieren, z. B.<sup>12)</sup>:



Die Lebensdauer der freien Aminoketone dürfte also für die langsame Reaktion mit  $\text{CS}_2$  zu klein sein.

Verwandte intramolekulare Ringschlußreaktionen von Dithiocarbaminsäuren mit reaktionsfähigen Gruppen unter Bildung von 5-Ringen sind bekannt, wenn auch zum Teil wenig untersucht, z. B.:



<sup>9)</sup> S. Gabriel und T. Posner, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 1037 (1894).

<sup>10)</sup> J. E. Jansen und R. A. Mathes, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5431 (1955).

<sup>11)</sup> T. Takeshima, T. Imamoto, M. Yōkoyama, K. Yamamoto und M. Akano, J. Org. Chem. **33**, 2877 (1968).

<sup>12)</sup> W. Gielen, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **348**, 329 (1967).

<sup>13)</sup> J. W. Batty und B. C. L. Weedon, J. Chem. Soc. **1949**, 786.

<sup>14)</sup> G. F. Hennion und E. G. Teach, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 4297 (1953).

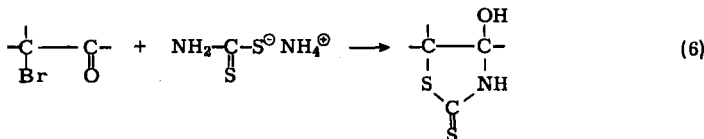
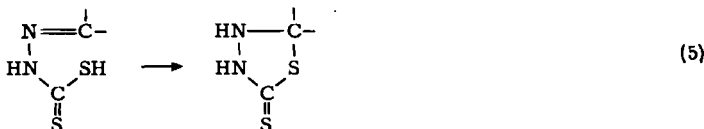
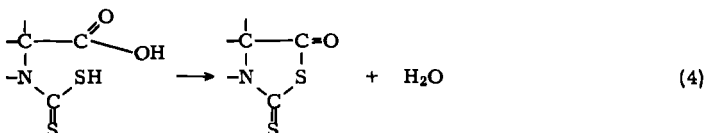
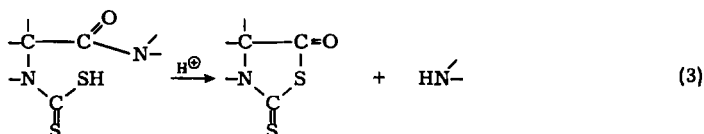
<sup>15)</sup> G. F. Hennion und J. M. Campbell, J. Org. Chem. **21**, 791 (1956).

<sup>16)</sup> H. A. Bruson und J. W. Eastes, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2011 (1937).

<sup>17)</sup> A. H. Cook, I. Heilbron und A. L. Levy, J. Chem. Soc. **1947**, 1598.

<sup>18)</sup> H. C. Carrington, J. Chem. Soc. **1948**, 1619.

In der Peptidchemie spielt der Abbau mit  $\text{CS}_2$  vom Aminoende eines Polypeptids eine gewisse Rolle<sup>19-24</sup>), Gleichung (3). Auch 2-Aminosäuren selbst reagieren mit  $\text{CS}_2$  unter Cyclisierung<sup>25</sup>), Gleichung (4). Verwandt ist auch die Cyclisierung von Dithiocarbaminsäuren, die sich von Hydratzen ableiten<sup>26,27</sup>), Gleichung (5).



Schließlich sind auch 2-Aminoketone schon mit  $\text{CS}_2$  umgesetzt worden, jedoch unter Bedingungen, unter denen nur Umwandlungsprodukte von 6 isoliert wurden<sup>28,29</sup>).

Im Gegensatz zu den 5-Hydroxythiazolidin-2-thionen<sup>1-3</sup>) kennt man die isomeren 4-Hydroxythiazolidin-2-thione schon seit langem<sup>30-35</sup>). Diese Verbindungen erhält man aus 2-Halogen-carbonylverbindungen und Ammoniumdithiocarbamat<sup>36,37</sup>) nach (6).

<sup>19</sup>) A. H. Cook, I. Heilbron und A. L. Levy, J. Chem. Soc. 1948, 201.

<sup>20</sup>) I. Heilbron, J. Chem. Soc. 1949, 2099.

<sup>21</sup>) J. D. Billimoria und A. H. Cook, J. Chem. Soc. 1949, 2323.

<sup>22</sup>) A. L. Levy, J. Chem. Soc. 1950, 404.

<sup>23</sup>) H. A. Cook und A. L. Levy, J. Chem. Soc. 1950, 637.

<sup>24</sup>) J. Léonis und A. L. Levy, Bull. Soc. Chim. Biol. 33, 779 (1951).

<sup>25</sup>) A. H. Cook und A. L. Levy, J. Chem. Soc. 1950, 642.

<sup>26</sup>) F. C. Heugebaert und J. F. Willems, Tetrahedron 22, 913 (1966).

<sup>27</sup>) U. Anthoni und C. Berg, Acta Chem. Scand. 23, 3602 (1969).

<sup>28</sup>) G. Kjellin und J. Sandström, Acta Chem. Scand. 23, 2879 (1969).

<sup>29</sup>) E. D. Sych, Zh. N. Belaya und O. V. Moreiko, Khim. Geterotsykl. Soedin, Sb. 2: Kislород-soderzhashchie Geterotsikly 1970, 282 [C. A. 76, 140606w (1972)].

<sup>30</sup>) S. Yoshida und M. Unoki, J. Pharm. Soc. Japan 73, 627 (1953).

<sup>31</sup>) W. J. Humphlett und R. W. Lamon, J. Org. Chem. 29, 2146 (1964).

<sup>32</sup>) W. J. Humphlett und R. W. Lamon, J. Org. Chem. 29, 2148 (1964).

<sup>33</sup>) R. W. Lamon, W. J. Humphlett und W. P. Blum, J. Heterocycl. Chem. 4, 349 (1967).

<sup>34</sup>) W. J. Humphlett, Carbohydrate Res. 7, 431 (1968).

<sup>35</sup>) M. Chanon und J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France 1968, 2863, und 9 voranstehende Arbeiten.

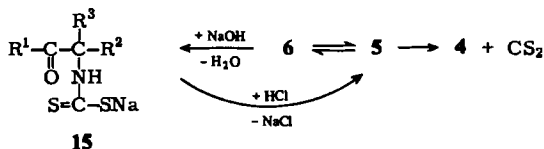
<sup>36</sup>) M. Miolati, Gazz. Chim. Ital. 23 I, 575 (1893).

<sup>37</sup>) R. A. Bafford, F. Chanon, M. Chanon und J. Metzger, Bull. Soc. Chim. France 1973, 971, und Zitate darin.

Das chemische Verhalten der 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **6** ist vor allem durch zwei Reaktionsweisen charakterisiert:

- Ringöffnung zu den tautomeren 2-Oxoalkyldithiocarbaminsäuren und
- Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Zu a): Die neutral reagierenden Verbindungen **6** lassen sich mit Natronlauge wie starke einbasige Säuren titrieren. Aus dem sich bildenden Natriumsalz **15** erhält man beim Ansäuern **6** weitgehend zurück. Daneben wird etwas  $\text{CS}_2$  freigesetzt. Die Zersetzung der offenkettigen Dithiocarbaminsäure **5** unter  $\text{CS}_2$ -Abspaltung verläuft also langsamer als die Cyclisierung zu **6**. Freie Dithiocarbaminsäuren sind bekanntlich im allgemeinen nicht stabil<sup>38)</sup>. Die „verkappten“ Dithiocarbaminsäuren **6** sind dagegen zum Teil bei Raumtemperatur jahrelang haltbar.



Das Gleichgewicht der Ring-Ketten-Tautomerie liegt in den Fällen a–f ganz auf der Seite der Ringverbindungen **6**. Im IR-Spektrum der Festsubstanzen ist keine Carbonylschwingung um  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu finden, dagegen beobachtet man eine NH- und eine OH-Bande und um  $1500\text{ cm}^{-1}$  die Thionamidbande. In den Protonenresonanzspektren zeigen z. B. die beiden Methylgruppen  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  der Verbindungen **6d** oder **e** unterschiedliche chemische Verschiebungen, wie für den Ring **6**, jedoch nicht für die offenkettige Form **5** zu erwarten. Im Falle **6b** sind die C-Atome 4 und 5 chiral, d. h. diese Verbindung sollte sich als Gemisch zweier Diastereomerer im Protonenresonanzspektrum zu erkennen geben. Dieses zeigt Abb. 1. In Analogie zu den entsprechenden Verbindungen der Zuckerreihe<sup>3)</sup> nehmen wir an, daß die Form, bei der die beiden Phenylgruppen *trans* zueinander stehen, das Hauptprodukt bildet.

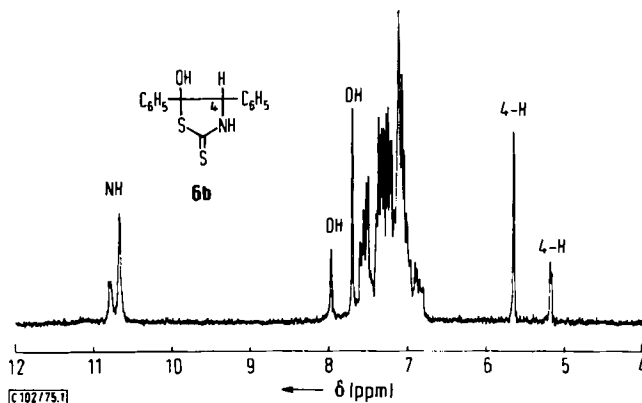


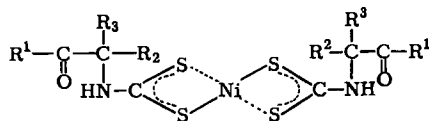
Abb. 1. 100-MHz-NMR-Spektrum von **6b** in  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  mit Tetramethylsilan als internem Standard

<sup>38)</sup> G. D. Thorn und R. A. Ludwig, *The Dithiocarbamates and Related Compounds*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, New York 1962.

Verbindung **6c** liegt als Kristall ebenfalls in der Ringform vor (IR (KBr) kein C=O). Eine Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigt jedoch bei 1700 cm<sup>-1</sup> eine kräftige C=O-Schwingung. In CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO findet man für die geminalen Protonen an C-4 im NMR-Spektrum ein Singulett. Die *tert*-Butylverbindung liegt also in Lösung offenkettig in der Form **5c** vor. Löst man Kristalle von **6c** in einer auf -40°C vorgekühlten CDCl<sub>3</sub>/[D<sub>6</sub>]DMSO-Mischung, so zeigt die Protonenresonanz ein scharfes AB-Quartett für die diastereotopen Protonen an C-4, wie für die Ringform **6c** zu erwarten ist. Beim Erwärmen auf über 0°C fällt dieses Quartett irreversibel zum Singulett zusammen. Die Ringöffnung **6c** → **5c** erfolgt also unterhalb von -40°C in Lösung nur langsam. Ähnlich verhalten sich die Verbindungen **6a** und **11**. Alle anderen Verbindungen **6** liegen jedoch auch in Lösung nur in der Ringform vor. *Humphlett*<sup>33)</sup> beschrieb Ring-Ketten-Tautomerie bei den analogen 4-Hydroxythiazolidin-2-thionen.

Beim Kochen mit verdünnter wäßriger Salzsäure hydrolysieren die 5-Hydroxythiazolidin-2-thione **6** zu den Hydrochloriden der zugrundeliegenden Aminoketone **4**. Das eigentlich säureempfindliche Produkt dürfte die ringoffene Verbindung **5** sein, die wie alle Dithiocarbaminsäuren in saurem Medium CS<sub>2</sub> abspaltet. Der Heterocyclus **6** würde also über das Gleichgewicht **6** ⇌ **5** abgebaut.

5-Hydroxythiazolidin-2-thione bilden mit Schwermetallsalzen offenkettige Dithiocarbaminsäurekomplexe der Art **16** (Carbonylbande im IR, jedoch keine OH-Bande; NMR). So läßt sich z. B. eine äthanolische Lösung von **6d** mit wäßrigem Kupfer(II)-acetat scharf titrieren. An der Eintropfstelle bildet sich eine schwarze Färbung, die rasch in gelb umschlägt. Der gelbe Niederschlag zeigt im IR-Spektrum eine C=O-Bande bei 1700 cm<sup>-1</sup> und keine OH-Schwingung. Die Problematik der Stöchiometrie ähnlicher Kupferkomplexe ist bereits untersucht worden<sup>39, 40)</sup>. Die Nickel(II)-Komplexe von **6a**, **d**, **f** und **11** und die Zinkkomplexe von **6a** und **11** geben die für Salze der Art **16** zu erwartenden Elementaranalysen.



16

Die Verbindungen **6a–e** und **11** reagieren mit CH<sub>3</sub>J in Pyridin unter Ringöffnung zu den 2-Oxoalkyldithiocarbaminsäure-methylestern **17** bzw. **18**. Im Falle der Triphenylverbindung **6f** bleibt die Methylierung jedoch nicht auf der Stufe des Monomethylesters stehen, sondern führt zu der Dimethylverbindung **19**. Imine dieser Art zeigen *syn-anti*-Isomerie<sup>41)</sup>, die sich im Falle **19** durch Inäquivalenz der Methylgruppen im Protonenresonanzspektrum bemerkbar macht. Die beiden Methylgruppen zeigen eine Verschiebungsdifferenz von 54 Hz (in Hexachlorbutadien). Aus der Koaleszenz bei 58°C berechnet man für die Inversions- bzw. Rotationsbarriere einen ΔG<sup>‡</sup>-Wert von 68.14 kJ·mol<sup>-1</sup>. Ähnliche Werte wurden für andere Iminodithiokohlensäureester beobachtet<sup>41–43)</sup>.

<sup>39)</sup> J. A. Corbett, *Talanta* **13**, 1089 (1966).

<sup>40)</sup> M. J. Stiff, *Analyst* **97**, 146 (1972).

<sup>41)</sup> F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 51 (1967).

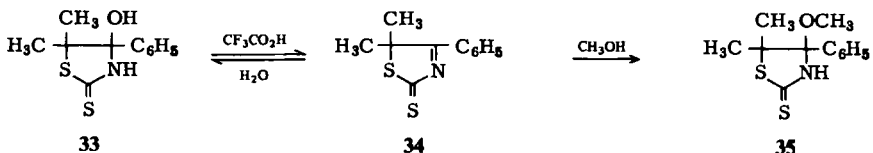
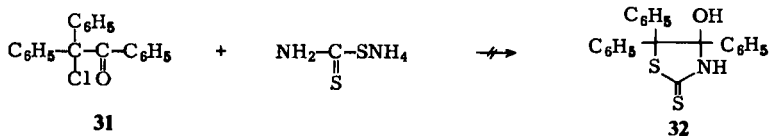
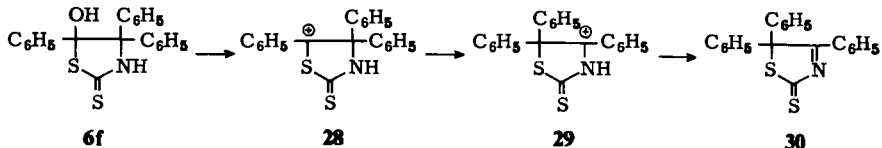
<sup>42)</sup> H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1423.

<sup>43)</sup> A. Lidén und J. Sandström, *Tetrahedron* **27**, 2893 (1971).



krystalline Substanz, der nach den üblichen Analysenverfahren die Struktur **26** zukommt. Wir nehmen an, daß sich aus **24** das instabile Enamin **25** bildet, welches weiteres **24** zu Verbindung **26** anlagert. Im Gegensatz zur 5-Hydroxyverbindung **6d**, deren gelbliche Lösung in Trifluoressigsäure im Protonenresonanzspektrum nur Ausgangsmaterial und **22** zeigt, erhält man also aus der isomeren 4-Hydroxyverbindung **23** das in Lösung stabile Carbenium-Ion **24**. Während das En-sulfid **22** in Trifluoressigsäure relativ stabil ist, reagiert das En-amin **25** sofort weiter. Es ist weiterhin bemerkenswert, daß das Ion **24** nicht das NH-Proton zum 3-Thiazolin-2-thion **27** abspaltet. Die Chemie der 3-Thiazoline hat *Asinger*<sup>44)</sup> eingehend untersucht, jedoch scheinen 3-Thiazolin-2-thione in der Literatur nicht bekannt zu sein<sup>45, 46)</sup>.

Eine derartige Verbindung erhält man jedoch durch Wasserabspaltung aus **6f**. Rührt man eine Lösung der Triphenylverbindung einige Stunden in Trifluoressigsäure, so bildet sich eine orangefarbene, lichtempfindliche Substanz der Struktur **30**. Diese Verbindung muß durch Phenylwanderung des primär gebildeten Carbenium-Ions **28** entstanden sein. Der Strukturbeweis für **30** beruht auf der Elementaranalyse, der Mol.-Massebestimmung und den Spektren. Im IR-Spektrum findet sich keine NH-Bande, aber eine C=N-Schwingung bei  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Das Protonenresonanzspektrum zeigt ausschließlich aromatische Protonen, von denen zwei zu tiefem Feld verschoben sind, wie man es für die Gruppierung  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{C}}=$  gewöhnlich beobachtet. Die roten Lösungen von **30** verblassen bei Zutritt von Tageslicht. Es entstehen zwei Photoreaktionsprodukte, deren Strukturen zur Zeit untersucht werden.



Zur unabhängigen Synthese von **30** sollte Wasser aus der zu **6f** analogen 4-Hydroxyverbindung **32** abgespalten werden, jedoch konnte diese nicht aus der Chlorverbindung **31** mit Ammoniumdithiocarbamat erhalten werden.

<sup>44)</sup> F. *Asinger* und H. *Opfermanns*, *Angew. Chem.* **79**, 953 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 907 (1967).

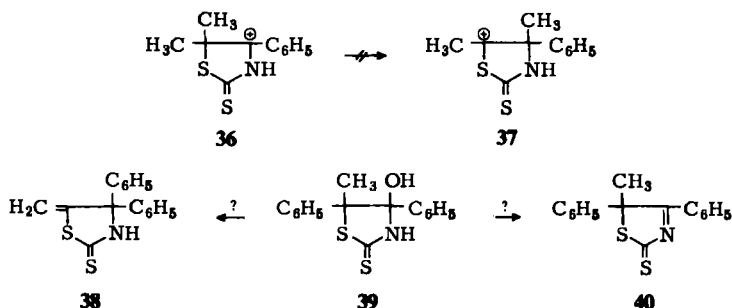
<sup>45)</sup> Vgl. aber E. B. *Knott*, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4244.

<sup>46)</sup> E. B. *Knott*, *Chimia* **15**, 106 (1961).



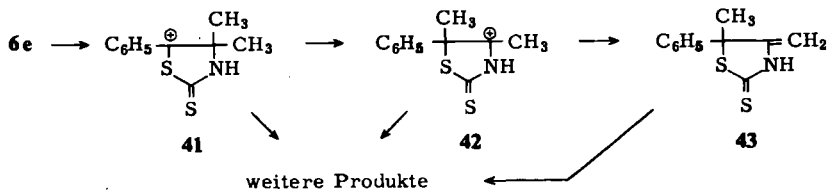
Ein weiteres 3-Thiazolin-2-thion (**34**) entsteht durch Wasserabspaltung aus dem 4-Hydroxythiazolidin-2-thion **33**. Das Protonenresonanzspektrum der roten Lösung von **34** in Trifluoressigsäure zeigt zwei äquivalente  $\text{CH}_3$ -Gruppen bei  $\delta = 2.33$  ppm. Dieses Spektrum ordnen wir dem Thiazolin **34** und nicht dem Carbenium-Ion **36** zu, denn die Lösung ändert ihre Farbe beim Eindampfen nicht, und der tiefrote kristalline Rückstand zeigt in  $[\text{D}_6]$ DMSO ein fast identisches Spektrum ( $\text{CH}_3$ :  $\delta = 2.00$  ppm). Dieser Rückstand zeigt im IR-Spektrum kein NH-Proton. Massenspektrum und Mikroanalyse sind mit Struktur **34** im Einklang. Die Verbindung bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  **33** zurück, mit Methanol erhält man das Aminoal **35**. Verbindung **34** ist so feuchtigkeitsempfindlich, daß man bei der Darstellung der Trifluoressigsäurelösung zur Beseitigung des Reaktionswassers Trifluoressigsäureanhydrid zusetzen muß. Ähnlich wie die Triphenylverbindung **30** wird **34** durch Tageslicht zerstört.

Im Falle **33** ist Wasserabspaltung zu Verbindung **34** offensichtlich günstiger als Methylierung eines primär gebildeten Carbenium-Ions **36** zu **37** und dessen Stabilisierung durch Ausbildung einer Exodoppelbindung analog **22**.



Die Frage, ob auch Verbindung **39** in Trifluoressigsäure Wasser zu **40** abspaltet oder ob die Umlagerung der Phenylgruppe von C-5 nach C-4 schneller erfolgt (Bildung von **38**), konnte nicht geklärt werden, da das als Ausgangsmaterial benötigte 2-Halogen-1,2-diphenyl-1-propanon nicht zu erhalten war<sup>47)</sup>. Die Vorschrift von *Buchmann* und *Schmuck*<sup>48)</sup> konnte nicht reproduziert werden.

Eine Methylierung findet offenbar während der komplexen Reaktion von **6e** in Trifluoressigsäure statt. Man erhält ein Produktgemisch, aus dem bisher keine reine Substanz isoliert werden konnte. Verfolgt man jedoch die Reaktion mittels Protonenresonanz, so beobachtet man das intermediäre Auftreten einer Verbindung der wahrscheinlichen Struktur **43**. Die Dimethylsulfoxidlösung des Reaktionsproduktes zeigt unter anderem zwei miteinander koppelnde Dubletts ( $J \approx 2$  Hz) gleicher Intensität bei  $\delta = 4.29$  und  $4.95$  ppm, die der exocyclischen  $\text{CH}_2$ -Gruppe



<sup>47)</sup> J. Matti und M. Perrier, Bull. Soc. Chim. France 1955, 525.

<sup>48)</sup> G. Buchmann und R. Schmuck, J. prakt. Chem. (4) 28, 141 (1965).

zugeordnet werden können. In Trifluoressigsäure finden sich zwei Signale bei 2.51 und 2.75 ppm gleicher Intensität, die nach ihrer Lage und wegen ihrer Inäquivalenz den Methylgruppen des Carbenium-Ions **42** zuzuordnen sind. Die Methylgruppen des Ions **41** sollten gleiche chemische Verschiebungen haben. Offensichtlich findet hier eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des primär gebildeten Carbenium-Ions **41** statt, wobei eine Methylgruppe wandert. Das instabile Enamin reagiert dann weiter, wie die Erfahrungen mit **25** lehren. Das Ion **42** könnte über eine Phenylwanderung ebenfalls zu weiteren Produkten reagieren, so daß der nichteinheitliche Verlauf der Reaktion verständlich wird.

Es ergeben sich somit folgende Gesetzmäßigkeiten für die Abspaltung von Wasser aus 4- und 5-Hydroxythiazolidin-2-thionen:

1. Ist die Ausbildung eines 4-Thiazolin-2-thions möglich, so bildet sich dieses ausschließlich, und zwar aus den 4-Hydroxyverbindungen oft leichter<sup>31)</sup> als aus den 5-Hydroxy-Analoga.

2. Ist die Ausbildung eines 4-Thiazolin-2-thions nicht möglich, existiert jedoch eine zur OH-Gruppe vicinale CH-Gruppierung (z. B. **6d** oder **23**), so wird Wasser exocyclisch abgespalten (z. B. zu **22** oder **25**). Die dabei entstehenden Enamine (z. B. **25**) reagieren rascher weiter als die Ensulfide (z. B. **22**).

3. 3-Thiazolin-2-thione bilden sich nur, wenn kein zur OH-Gruppe vicinales CH-Proton vorhanden ist.

4. Existiert zur OH-Gruppe weder ein vicinales CH- noch NH-Proton, so finden Umlagerungen des durch OH-Abspaltung primär gebildeten Carbenium-Ions (z. B. **28**) statt, bis sich eine Doppelbindung ausbilden kann.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Protonenresonanzspektren: JEOL JNM-MH-100 Spektrometer, 100 MHz, TMS interner Standard. — IR-Spektren: IR-400-Gerät der Firma Shimadzu. — Massenspektren: CH7-Spektrometer der Firma Varian. — Das verwendete Benzin hatte einen Siedebereich von 40–60°C. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

*5-Hydroxy-5-phenylthiazolidin-2-thion (6a)*: Zu 25 g  $\omega$ -Aminoacetophenon-hydrochlorid in 120 ml Methanol und 80 ml CS<sub>2</sub> werden bei 5°C unter kräftigem Rühren 17.7 g (1.2 Moläquivv.) Triäthylamin in 30 ml Methanol getropft. Es wird 48 h bei 22°C gerührt, i. Vak. bei 25°C eingedampft, der kristalline Rückstand mit 100 ml Wasser geschüttelt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 26 g (84%) bräunliche Kristalle, die in 100 ml Tetrahydrofuran bei 22°C gelöst werden. Nach Zugabe von 100 ml Äther und 300 ml Benzin kristallisieren bei –15°C innerhalb 24 h 20 g gelbliche Prismen vom Schmp. 85–87°C (Zers.). Die wenig stabile Verbindung wird bei –15°C bewahrt. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): CH<sub>2</sub> AB-Quartett um  $\delta$  = 4.11 ppm, OH s 8.90, NH 10.28 (breit).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NOS<sub>2</sub> (211.3) Ber. C 51.15 H 4.29 N 6.63 S 30.35  
Gef. C 51.05 H 4.36 N 6.61 S 29.01

*5-Hydroxy-4,5-diphenylthiazolidin-2-thion (6b)*: Zu 5.0 g Desylamin-hydrochlorid<sup>49)</sup> in 30 ml Methanol und 20 ml CS<sub>2</sub> werden bei 0°C unter Rühren 2.5 g (1.2 Moläquivv.) Triäthylamin gegeben. Man rührt 2 h bei 22°C, gibt in 200 ml Eiswasser und saugt 4.9 g (84%) bräunliche

<sup>49)</sup> P. W. Neber und G. Huh, Liebigs Ann. Chem. **515**, 283 (1935).

Kristalle ab, die nach Trocknen in 40 ml Essigsäure-äthylester gelöst werden. Nach Zugabe von 180 ml Benzin kristallisieren bei  $-15^{\circ}\text{C}$  3.7 g gelbliche Kristalle vom Schmp.  $113-114^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO): CH  $\delta = 5.64$  und  $5.17$  ppm, OH  $7.69$  und  $7.97$ , NH  $10.60$  und  $10.80$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NOS}_2$  (287.4) Ber. C 62.68 H 4.56 N 4.88 S 22.31  
Gef. C 63.24 H 4.58 N 4.57 S 22.25

*5-tert-Butyl-5-hydroxythiazolidin-2-thion* (6c): Zu 25.0 g 1-Amino-3,3-dimethyl-2-butanon-hydrochlorid<sup>50)</sup> in 120 ml Methanol + 80 ml  $\text{CS}_2$  werden bei  $5^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren 20 g (1.2 Moläquiv.) Triäthylamin in 30 ml Methanol getropft. Es wird 48 h bei  $22^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit 100 ml Wasser geschüttelt, abgesaugt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Man erhält 27.4 g (87%) farblose Kristalle, die in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst werden. Es wird filtriert und mit 100 ml Äther und 200 ml Benzin versetzt. Bei  $-15^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 22.5 g farblose Kristalle vom Schmp.  $118^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/[\text{D}_6]$ DMSO 1:1 bei  $-40^{\circ}\text{C}$ ): *tert*-Butyl  $\delta = 1.06$  ppm,  $\text{CH}_2$   $3.66$  und  $4.09$  ( $J = 13$  Hz), OH  $7.35$ , NH  $10.39$ .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NOS}_2$  (191.3) Ber. C 43.95 H 6.84 N 7.32 S 33.51  
Gef. C 43.77 H 6.82 N 7.07 S 32.71

*5-Hydroxy-4,4,5-trimethylthiazolidin-2-thion* (6d): Zu 30.0 g 3-Amino-3-methyl-2-butanon-hydrochlorid<sup>51)</sup> in 100 ml Methanol + 60 ml  $\text{CS}_2$  werden unter Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  26.5 g (1.2 Moläquiv.) Triäthylamin in 30 ml Methanol getropft. Es wird 24 h bei  $22^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann i. Vak. bei  $25^{\circ}\text{C}$  eingedampft, der Rückstand mit 200 ml Eiswasser geschüttelt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 36.7 g (95%) gelbliche Kristalle, die in 100 ml Benzol + 100 ml Tetrahydrofuran gelöst werden. Nach Filtrieren und langsamem Zugeben von 400 ml Benzin kristallisieren bei  $5^{\circ}\text{C}$  30 g farblose Kristalle vom Schmp.  $149^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $3\text{CH}_3$   $\delta = 1.23$ ,  $1.25$  und  $1.49$  ppm, OH  $6.84$ , NH  $10.10$ .

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NOS}_2$  (177.3) Ber. C 40.65 H 6.25 N 7.90 S 36.17  
Gef. C 39.93 H 6.34 N 7.37 S 35.89

*2-Amino-2-methylpropiophenon-hydrochlorid*: 100 g 2-Methyl-2-phthalimidopropionsäure<sup>52)</sup> werden in 76.5 g  $\text{SOCl}_2$  unter Rückfluß gekocht, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das nach Abdampfen von überschüss.  $\text{SOCl}_2$  i. Vak. hinterbleibende Säurechlorid wird in 440 ml absol. Benzol gelöst. Die Lösung wird unter Rühren bei  $5^{\circ}\text{C}$  zu 112 g  $\text{AlCl}_3$  in 170 ml absol. Benzol getropft. Man rührt 24 h bei  $22^{\circ}\text{C}$ , gibt langsam in 5 Liter Eiswasser, trennt die organische Schicht ab und schüttelt die wäbr. Phase nochmals mit 300 ml Benzol aus. Die organischen Extrakte werden getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird in 300 ml siedendem Äthanol gelöst. Bei  $-24^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 88 g (70%) 2-Methyl-2-phthalimidopropiophenon vom Schmp.  $119^{\circ}\text{C}$ , die in 130 ml Wasser + 300 ml konz. Salzsäure + 160 ml Essigsäure 10 h unter Rückfluß gekocht werden. Nach dem Abkühlen wird von der ausgeschiedenen Phthalsäure abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (59 g) wird aus 118 ml Äthanol umkristallisiert. Schmp.  $187-189^{\circ}\text{C}$ <sup>52)</sup>.

*5-Hydroxy-4,4-dimethyl-5-phenylthiazolidin-2-thion* (6e): Zu 40 g 2-Amino-2-methylpropiophenon-hydrochlorid in 130 ml Pyridin + 100 ml  $\text{CS}_2$  werden unter Rühren 24.4 g (1.2 Moläquiv.) Triäthylamin getropft. Es wird 3 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann i. Vak. eingedampft, zweimal mit etwas Benzol nachgedampft und der gelbe kristalline Rückstand in 400 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst.

<sup>50)</sup> M. Jackman, M. Klenk, B. Fischburn, B. F. Tullar und S. Archer, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2884 (1948).

<sup>51)</sup> W. Pfeleiderer und H. Zondler, Chem. Ber. **99**, 3008 (1966).

<sup>52)</sup> S. Gabriel, Ber. Deut. Chem. Ges. **44**, 57 (1911).

Es wird mit 250 ml 2 N HCl ausgeschüttelt und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach Abziehen des Chloroforms wird der Rückstand 30 min in 500 ml Wasser gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Man erhält 46 g (96%) gelbe Kristalle, die in 150 ml Benzol + 60 ml Tetrahydrofuran unter schwachem Erwärmen gelöst werden. Nach Filtrieren und Zugabe von 400 ml Benzin kristallisieren bei  $-20^{\circ}\text{C}$  39 g vom Schmp.  $161^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\text{CH}_3$   $\delta = 0.87$  und  $1.32$  ppm.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NOS}_2$  (239.35) Ber. C 55.20 H 5.47 N 5.85 S 26.79

Gef. C 55.33 H 5.57 N 5.69 S 26.57

*$\omega$ -Amino- $\omega,\omega$ -diphenylacetophenon*: 150 g  $\omega$ -Chlor- $\omega,\omega$ -diphenylacetophenon<sup>53)</sup> werden in 250 ml absol. Äthanol + 150 ml absol. Dimethylformamid mit 32.5 g  $\text{NaN}_3$  unter Rühren 8 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird vom NaCl dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Es wird getrocknet (Sikkon), i. Vak. verdampft und der Rückstand in 300 ml Methanol gelöst. Bei  $-24^{\circ}\text{C}$  kristallisieren 65 g vom Schmp.  $67-68^{\circ}\text{C}$ . Die Mutterlaugen werden auf 100 ml eingengt und mit 50 ml Äther versetzt. Bei  $-24^{\circ}\text{C}$  kristallisieren weitere 60 g vom Schmp.  $67-68^{\circ}\text{C}$ . Gesamtausbeute 82%.

Durch eine mit 8 g Raney-Ni versetzte Lösung von 32 g dieses Azids in 450 ml Äthanol wird unter Rühren ein langsamer Strom  $\text{H}_2$  geleitet. Die Hydrierung wird IR-spektroskopisch verfolgt. Wenn die Azidbande bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  verschwunden ist, wird sofort abgebrochen, da sonst die Aminogruppe abgespalten wird. Nach Zugabe von 200 ml Benzol wird vom Katalysator abfiltriert. Die Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus 330 ml siedendem Äthanol umkristallisiert. Man erhält 23 g (76%) farblose Nadeln vom Schmp.  $131-132^{\circ}\text{C}$ <sup>54)</sup>.

*5-Hydroxy-4,4,5-triphenylthiazolidin-2-thion (6f)*: 30 g  $\omega$ -Amino- $\omega,\omega$ -diphenylacetophenon werden in 120 ml Pyridin + 100 ml  $\text{CS}_2$  8 h bei  $50^{\circ}\text{C}$  gerührt. Danach ist im IR-Spektrum die Carbonylbande verschwunden. Es wird i. Vak. eingedampft, zweimal mit Benzol nachgedampft und der kristalline Rückstand in 100 ml Äther aufgeschlämmt, wobei sich eine gelbe Verunreinigung löst. Nach Zugabe von 120 ml Benzin wird 24 h bei  $-15^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt und abgesaugt. Man erhält 32.6 g (86%) farblose Kristalle, die in 100 ml Benzol + 50 ml Tetrahydrofuran unter schwachem Erwärmen gelöst werden. Nach Filtrieren und Zugeben von 300 ml Benzin kristallisieren bei  $-15^{\circ}\text{C}$  28 g farblose Kristalle vom Schmp.  $162^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NOS}_2$  (363.5) Ber. C 69.39 H 4.71 N 3.85 S 17.64

Gef. C 69.44 H 4.79 N 3.56 S 17.62

*6-Hydroxy-4,4,6-trimethylperhydro-1,3-thiazin-2-thion (11)*: Zu 30 g 4-Amino-4-methyl-2-pentanon in 150 ml Methanol werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 60 ml  $\text{CS}_2$  getropft. Es wird 4 h bei  $24^{\circ}\text{C}$  gerührt, 12 h bei  $-15^{\circ}\text{C}$  bewahrt, abgesaugt und mit Benzin gewaschen. Man erhält 38 g (76%) gelbliche Kristalle, die in 120 ml Tetrahydrofuran gelöst werden. Nach Filtrieren und Zugeben von 250 ml Benzin kristallisieren bei  $-15^{\circ}\text{C}$  34 g farblose Kristalle vom Schmp.  $119^{\circ}\text{C}$  (Zers.)<sup>10, 11)</sup>. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO/ $[\text{D}_6]$ Aceton 4:1):  $2\text{CH}_3$   $\delta = 1.33$  und  $1.42$  ppm, OH 6.44, NH 10.27.

*Beispiel für die Hydrolyse von 5-Hydroxy-2-thiazolidin-2-thionen*: 0.5 g **6a** werden in 15 ml 0.5proz. Salzsäure + 15 ml Methanol 30 min unter Rückfluß gekocht. Der Rückstand (0.41 g) ist nach Schmp., IR- und NMR-Spektrum identisch mit  $\omega$ -Aminoacetophenon-hydrochlorid (**4a** · HCl).

<sup>53)</sup> J. H. Boyer und D. Straw, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1642 (1953).

<sup>54)</sup> K. Hohenlohe-Oehringen, Monatsh. Chem. **89**, 597 (1958).

## Beispiele für Metallkomplexe der Verbindungen 6a–f und 11

1) *Bis(phenacyldithiocarbamato)nickel(II)*,  $(C_6H_5COCH_2NHCS_2)_2Ni$ : Zers. ab 216°C. – IR (KBr): C=O 1700, NH 3220  $cm^{-1}$ .

$NiC_{18}H_{16}N_2O_2S_4$  (479.3) Ber. C 45.11 H 3.36 N 5.84 S 26.76  
Gef. C 45.22 H 3.48 N 5.78 S 26.60

2) *Bis(phenacyldithiocarbamato)zink*,  $(C_6H_5COCH_2NHCS_2)_2Zn$ : Zers. ab 126°C. – IR (KBr): C=O 1695, NH 3210  $cm^{-1}$ .

$ZnC_{18}H_{16}N_2O_2S_4$  (486.0) Ber. C 44.49 H 3.32 N 5.76 S 26.39  
Gef. C 44.59 H 3.62 N 5.63 S 24.79

3) *Bis(1,1-dimethyl-3-oxobutylidithiocarbamato)nickel(II)*,  $[CH_3COCH_2C(CH_3)_2NHCS_2]_2Ni$ : Zers. ab 165°C. – IR (KBr): C=O 1710, NH 3280  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO): 2  $CH_3$   $\delta$  = 1.57 ppm,  $CH_3CO$  2.12,  $CH_2$  3.10 (s).

$NiC_{14}H_{24}N_2O_2S_4$  (439.3) Ber. C 38.28 H 5.51 N 6.38 S 29.19  
Gef. C 38.52 H 5.57 N 6.28 S 28.94

4) *Bis(1,1-dimethyl-2-oxopropylidithiocarbamato)nickel(II)*,  $[CH_3COC(CH_3)_2NHCS_2]_2Ni$ : Zers. ab 170°C. – IR (KBr): C=O 1710, NH 3240  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]$ DMSO): 2  $CH_3$   $\delta$  = 1.39 ppm,  $CH_3CO$  2.20.

$NiC_{12}H_{20}N_2O_2S_4$  (411.3) Ber. C 35.05 H 4.90 N 6.81 S 31.19  
Gef. C 35.08 H 4.98 N 6.67 S 30.96

5) *Bis( $\alpha$ -benzoylbenzhydryldithiocarbamato)nickel(II)*,  $[C_6H_5COC(C_6H_5)_2NHCS_2]_2Ni$ : Zers. ab 210°C. – IR (KBr): C=O 1670, NH 3260  $cm^{-1}$ .

$NiC_{42}H_{32}N_2O_2S_4$  (783.7) Ber. C 64.37 H 4.12 N 3.57 S 16.37  
Gef. C 64.16 H 4.03 N 3.75 S 16.27

*Darstellung der Dithiocarbaminsäureester 17a–e, 18 und 19:* Zu einer auf  $-5^\circ C$  gekühlten Lösung von 1 g einer der Verbindungen 6a–f oder 11 in 10 ml Pyridin + 1.1 Moläquiv. Triäthylamin tropft man unter Rühren 1.1 Moläquiv.  $CH_3J$ . Man bewahrt 2 h bei  $-5^\circ C$ , dann 24 h bei  $22^\circ C$  auf, dampft i. Vak. ein, nimmt den Rückstand in 50 ml  $CHCl_3$  auf, wäscht mit 1 N HCl und Wasser neutral, trocknet die Lösung und verdampft das Lösungsmittel. Den Rückstand (Ausbeuten stets über 90%) löst man in warmem  $CHCl_3$ , filtriert und versetzt mit Benzin. Bei  $-24^\circ C$  kristallisieren die reinen Methylester. Im Falle der Triphenylverbindung 6f erhält man hiernach Gemische eines Mono- und Dimethylesters (19). Letztere Verbindung entsteht ausschließlich, wenn man mit 3 Moläquiv. Triäthylamin und  $CH_3J$  arbeitet.

*Phenacyldithiocarbaminsäure-methylester (17a):* Schmp.  $164^\circ C^{55)}$ . – IR (KBr): C=O 1690  $cm^{-1}$ .

$C_{10}H_{11}NOS_2$  (225.2) Ber. C 53.13 H 4.93 N 6.15 S 28.50  
Gef. C 53.33 H 4.88 N 6.25 S 28.44

*$\alpha$ -Benzoylbenzylidithiocarbaminsäure-methylester (17b):* Schmp.  $144^\circ C$ . – IR (KBr): C=O 1680  $cm^{-1}$ .

$C_{16}H_{15}NOS_2$  (301.4) Ber. C 63.75 H 5.02 N 4.65 Gef. C 63.65 H 4.87 N 4.46

*3,3-Dimethyl-2-oxobutylidithiocarbaminsäure-methylester (17c):* Schmp.  $71^\circ C$ . – IR (KBr): C=O 1700  $cm^{-1}$ .

$C_8H_{15}NOS_2$  (205.3) Ber. C 46.79 H 7.36 N 6.82 S 31.23  
Gef. C 46.46 H 7.32 N 6.58 S 30.85

<sup>55)</sup> T. B. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 28, 1454 (1906).

*1,1-Dimethyl-2-oxopropylthiocarbaminsäure-methylester (17d)*: Schmp. 108°C. — IR (KBr): C=O 1695 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NOS<sub>2</sub> (191.3) Ber. C 43.95 H 6.85 N 7.32 S 33.52  
Gef. C 43.80 H 6.78 N 7.38 S 33.39

*1-Benzoyl-1-methyl-äthylthiocarbaminsäure-methylester (17e)*: Schmp. 171°C. — IR (KBr): C=O 1655 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub> (253.4) Ber. C 56.88 H 5.97 N 5.53 S 25.31  
Gef. C 56.76 H 5.95 N 5.51 S 25.55

*1,1-Dimethyl-3-oxobutylthiocarbaminsäure-methylester (18)*: Schmp. 101°C. — IR (KBr): C=O 1710 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NOS<sub>2</sub> (205.3) Ber. C 46.79 H 7.36 N 6.82 S 31.23  
Gef. C 46.89 H 7.30 N 6.83 S 31.04

*N-( $\alpha$ -Benzoylbenzhydryl)iminodithiokohlensäure-dimethylester (19)*: Schmp. 166°C. — IR (KBr): C=O 1675, C=N 1660 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (Hexachlorbutadien, 28°C): CH<sub>3</sub>  $\delta$  = 1.96 und 2.50 ppm.

C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>NOS<sub>2</sub> (391.6) Ber. C 70.55 H 5.41 N 3.58 S 16.38  
Gef. C 70.41 H 5.43 N 3.29 S 16.37

*Darstellung der 4-Thiazolin-2-thione 20a–c und 21*: 1.0 g einer der Verbindungen 6a–c oder 11 wird in 8 ml Trifluoressigsäure 3 h bei 22°C gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft und zweimal mit Benzol nachgedampft. Der Rückstand (Ausb. quantitativ) wird umkristallisiert.

*5-Phenyl-4-thiazolin-2-thion (20a)*: Gelbliche Kristalle aus Toluol. Schmp. 207–209°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): Vinyl-H  $\delta$  = 7.84 ppm.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS<sub>2</sub> (193.3) Ber. C 55.93 H 3.65 N 7.25 Gef. C 55.89 H 3.93 N 7.01

*4,5-Diphenyl-4-thiazolin-2-thion (20b)*: Gelbliche Kristalle aus Toluol. Schmp. 224–225°C.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (269.4) Ber. C 66.88 H 4.12 N 5.20 Gef. C 67.15 H 4.65 N 4.80

*5-tert-Butyl-4-thiazolin-2-thion (20c)*: Farblose Kristalle aus Äther. Schmp. 136–137°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Vinyl-H  $\delta$  = 6.76 ppm.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (173.3) Ber. C 48.52 H 6.40 N 8.08 Gef. C 48.75 H 6.46 N 8.29

*4,4,6-Trimethyl-3,4-dihydro-thiazin-2-thion (21)*: Farblose Prismen aus CHCl<sub>3</sub>/Benzin. Schmp. 121–122°C<sup>(10)</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2 CH<sub>3</sub>  $\delta$  = 1.44 ppm, 1 CH<sub>3</sub> 1.92, Vinyl-H 5.59, NH 9.00.

*4,4-Dimethyl-5-methylthiazolidin-2-thion (22)*: 1.0 g 6d wird in 5 ml Trifluoressigsäure 3 h bei 22°C unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Es wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ml Trifluoressigsäure aufgenommen und weitere 3 h bei 22°C gerührt. Diese Prozedur wird noch dreimal wiederholt. Nach Abdampfen der letzten 5 ml Trifluoressigsäure hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der in 3 ml CHCl<sub>3</sub> gelöst wird. Nach langsamer Zugabe von 10 ml Benzin kristallisieren bei 0°C 0.70 g (78%) farblose Prismen vom Schmp. 126–127°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): 2 CH<sub>3</sub>  $\delta$  = 1.44 ppm, =CH<sub>2</sub> 5.28 und 5.13 (*J* = 2.3 Hz), NH 10.54. — IR (KBr): C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. — Setzt man einer Lösung von 22 in Trifluoressigsäure etwas Wasser zu, so bildet sich, NMR-spektroskopisch nachweisbar, ein Gleichgewicht zwischen 6d und 22.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub> (159.3) Ber. C 45.25 H 5.70 N 8.79 Gef. C 45.48 H 5.81 N 8.52

*4-(5,5-Dimethyl-2-thioxo-4-thiazolidinylidenmethyl)-4,5,5-trimethylthiazolidin-2-thion (26)*: 3.0 g 4-Hydroxy-4,5,5-trimethylthiazolidin-2-thion (23)<sup>31)</sup> werden in 30 ml Trifluoressigsäure gelöst. Man dampft die rote Lösung i. Vak. ein, nimmt in Benzol auf, dampft wieder ein und erhält 2.6 g (97%) fast farblose Kristalle, die in 60 ml siedendem Aceton gelöst werden. Nach Filtrieren und

Zugeben von 120 ml Benzin kristallisieren bei  $-15^{\circ}\text{C}$  2.4 g farblose Prismen vom Schmp.  $221^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\text{CH}_3$   $\delta = 1.43$  und  $1.45$  ppm,  $2\text{CH}_3$   $1.61$ ,  $=\text{CH}$   $4.80$  (s), NH  $10.42$  und  $10.46$ . — IR (KBr):  $\text{C}=\text{C}$   $1660\text{ cm}^{-1}$ . — Massenspektrum:  $\text{M}^+$   $m/e = 318$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_4$  (318.5) Ber. C 45.24 H 5.70 N 8.80 Gef. C 45.40 H 5.86 N 8.96

*4,5,5-Triphenyl-3-thiazolin-2-thion* (30): 5.0 g 6f werden in 40 ml Trifluoressigsäure 4 h bei  $40^{\circ}\text{C}$  und weitere 24 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  gerührt. Alle Hantierungen werden unter Lichtausschluß vorgenommen. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in Benzol aufgenommen und über eine 10-cm-Kieselgelsäule filtriert. Nach Eindampfen der roten Lösung hinterbleiben 3.6 g rote Kristalle, die in 35 ml Benzol gelöst werden. Nach Zugabe von 100 ml Benzin kristallisieren bei  $0^{\circ}\text{C}$  2.5 g (53%) rote Prismen vom Schmp.  $178-180^{\circ}\text{C}$  (Zers.). — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  387 ( $\epsilon = 5.9 \cdot 10^3$ ), 320 ( $17.9 \cdot 10^3$ ), 255 nm ( $13.1 \cdot 10^3$ ). — IR (KBr):  $\text{C}=\text{N}$   $1700\text{ cm}^{-1}$ . — Massenspektrum:  $\text{M}^+$   $m/e = 345$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{NS}_2$  (345.5) Ber. C 73.00 H 4.38 N 4.05 Gef. C 72.23 H 4.51 N 4.31

*5,5-Dimethyl-4-phenyl-3-thiazolin-2-thion* (34): Eine Lösung von 20.0 g 4-Hydroxy-5,5-dimethyl-4-phenylthiazolidin-2-thion (33)<sup>31)</sup> in 80 ml Trifluoressigsäure wird 1 h bei  $22^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt und dann i. Vak. eingedampft. Alle Operationen sind unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen. Es wird zweimal mit Benzol nachgedampft, zuletzt bei  $75^{\circ}\text{C}$  Badtemp. Der rote Rückstand wird in 60 ml absol. Äther + 6 ml Trifluoacetanhydrid unter geringem Erwärmen gelöst. Nach langsamer Zugabe von 80 ml absol. Benzin kristallisieren bei  $-24^{\circ}\text{C}$  14.8 g (80%) rote Kristalle vom Schmp.  $72-73^{\circ}\text{C}$ . Eine weitere Umkristallisation ändert den Schmp. nicht. — UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  370 ( $\epsilon = 6.4 \cdot 10^3$ ), 309 ( $18.2 \cdot 10^3$ ), 232 nm ( $7.1 \cdot 10^3$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $2\text{CH}_3$   $\delta = 2.00$  ppm, *o*-Protonen 8.34, *m*- und *p*-Protonen um 7.75.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NS}_2$  (221.3) Ber. C 59.69 H 5.01 N 6.33 Gef. C 59.09 H 4.81 N 6.00

Versetzt man die rote Lösung von 34 in Trifluoressigsäure mit etwas Wasser, so verschwindet die rote Farbe sofort, und man isoliert nach Eindampfen reines 33. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO/ $\text{CCl}_4 = 4:1$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta = 0.96$  und  $1.41$  ppm.

*4-Methoxy-5,5-dimethyl-4-phenylthiazolidin-2-thion* (35): 0.50 g 34 werden in 15 ml absol. Methanol gelöst. Die Lösung verblaßt rasch. Nach 10 min wird i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 6 ml  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Nach langsamer Zugabe von 15 ml Benzin kristallisieren bei  $-24^{\circ}\text{C}$  0.38 g (66%) farblose Prismen vom Schmp.  $177-178^{\circ}\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO):  $\text{CH}_3$   $\delta = 0.92$  und  $1.38$  ppm,  $\text{OCH}_3$   $3.12$ , NH  $11.24$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NOS}_2$  (253.4) Ber. C 56.88 H 5.97 N 5.53 Gef. C 57.07 H 5.80 N 5.67

[102/75]