

Cycloadditionsreaktionen von Heterokumulenen, VI¹⁾Umsetzung von Thioketenen mit Azomethinen²⁾

Ernst Schaumann

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
D-2000 Hamburg 13, Martin-Luther-King-Platz 6

Eingegangen am 14. Juli 1975

Die Dialkylthioketene **1a–c** bilden mit den Azomethinen **2a–f** in einer [2 + 2]-Cycloaddition die β -Thiolactame **3a–k**. Dabei reagiert das unsymmetrisch substituierte Thioketen **1a** nur wenig stereoselektiv. Kinetische Untersuchungen zeigen keine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit der Cycloadditionsgeschwindigkeit. Die in einigen Fällen als Zwischenstufen auftretenden regioisomeren Cycloaddukte **4** gehen eine Cycloreversion zu den Thiocarbonyl-Verbindungen **5** ein, die mit überschüssigem **1a** die Dithietane **6** ergeben. Ausgehend von **1d** führt die Cycloreversion zum Thiolactam **7**. Das Keten **10** bildet mit **2a** das β -Lactam **11**; die Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei größer als in der Addition des entsprechenden Thioketens **1b** an **2a**. Mit den tautomeriefähigen Iminen **2j, k** setzt sich **1a** zum vinylogenen Thioamid **13** bzw. zum *N*-Cyclohexenylthioamid **14** um. In Nebenreaktionen dimerisieren die Thioketene **1a, c, d** zu den Dithietanen **15**, während die Imine **2a, c, i** Dehydrierungsprodukte (**18, 20–22**) ergeben.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, VI¹⁾The Reaction of Thioketenes with Azomethines²⁾

In the [2 + 2]-cycloaddition of the dialkylthioketenes **1a–c** with the azomethines **2a–f** the β -thiolactams **3a–k** are formed. The reaction of the unsymmetrically substituted thioketene **1a** is only poorly stereoselective. Kinetic measurements reveal no significant solvent dependence of the cycloaddition rate. The regioisomeric cycloadducts **4** occurring as intermediates in some cases undergo a cycloreversion to give the thiocarbonyl compounds **5**, which yield the dithietanes **6** with an excess of **1a**. Starting from **1d** the cycloreversion leads to the thiolactam **7**. The ketene **10** yields the β -lactam **11** with **2a**; the reaction rate is larger than in the addition of the corresponding thioketene **1b** to **2a**. With the imines **2j, k** capable of tautomerism **1a** reacts to give the vinylogous thioamide **13** and the *N*-cyclohexenyl-thioamide **14**, respectively. In side reactions the thioketenes **1a, c, d** dimerize to the dithietanes **15**, whereas the imines **2a, c, i** give dehydrogenation products (**18, 20–22**).

Die Reaktion von Heterokumulenen mit CN-Doppelbindungssystemen eröffnet Möglichkeiten zur Synthese der verschiedensten Vier- und Sechsring-Heterocyclen³⁾

¹⁾ V. Mitteil.: E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking und W. Walter, *Angew. Chem.* **87**, 486 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 493 (1975).

²⁾ Auszugsweise vorgetragen am 8. 4. 1975 auf der Chemiedozententagung in Düsseldorf.

³⁾ H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York und London 1967.

und hat als Cycloaddition auch zu mechanistischen Untersuchungen geführt⁴⁾. Aus der Reihe der Thioketene sind bisher nur Reaktionen mit 3-Dialkylaminoazirinen beschrieben worden⁵⁾; für das Bis(trifluormethyl)thioketen liegt ein Hinweis auf die Bildung von 2:1-Addukten mit Schiffischen Basen vor⁶⁾. Nachdem jetzt mehrere durch sterische Effekte stabilisierte und so gut zu handhabende Dialkylthioketene zur Verfügung stehen⁷⁾, schien es interessant, Möglichkeiten und Grenzen der Umsetzung dieser Heterokumulene mit Schiffischen Basen zu prüfen.

Bildung von Cycloaddukten

Beim Erhitzen der Thioketene **1a–c** mit den Azomethinen **2a–f** läßt sich das Fortschreiten der Reaktion am Verschwinden der violetten Thioketen-Farbe gut verfolgen. Durch präparative Schichtchromatographie werden 1:1-Addukte der Reaktanden isoliert, für die die β -Thiolactam-Struktur **3** und die 2-Alkyliden-1,3-thiazetidin-Struktur **4** zu diskutieren sind. Die Entscheidung zugunsten der Formulierung **3** erfolgt aufgrund der spektroskopischen Daten. So liegt eine im IR-Spektrum von **3a–k** bei ca. 1510 cm^{-1} auftretende Absorption (Tab. 4) im Bereich der Thioamid-B-Bande⁸⁾, während die C=C-Valenzschwingung des als Dialkylketen-S,N-acetal aufzufassenden **4** bei höherer Wellenzahl zu erwarten ist⁹⁾. Im UV-Spektrum werden Banden um 270 und 340 nm beobachtet (Tab. 4), die sich nach Lage und Intensität⁸⁾ dem $\pi \rightarrow \pi^*$ - bzw. dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Thioamid-Systems von **3** zuordnen lassen. Schließlich muß die im ¹³C-NMR-Spektrum von **3g** bei 204.4 ppm gemessene Resonanz einem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom zugeschrieben werden¹⁰⁾ und steht daher nur mit der Thiolactam-Struktur **3** in Einklang. Danach erfolgt also trotz der sterischen Abschirmung durch die sperrigen Alkyl-Reste von **1** die Cycloaddition über die CC-Doppelbindung des Thioketen-Systems. Bisher waren nur über die CS-Doppelbindung verlaufende Cycloadditionsreaktionen von Thioketenen bekannt^{6, 11)}.

Während **1a–c** mit der in der Z-Konfiguration fixierten CN-Doppelbindung von **2a** sehr glatt zu **3a, g, i** reagieren, wird aus dem sterisch besonders gehinderten Thioketen **1d** und **2a** kein Cycloaddukt **3** erhalten. Für die Thioketene **1a–c** nimmt die Reaktivität mit dem wachsenden Raumbedarf der Substituenten von **1a** über **1c** zu **1b** ab (Tab. 1), d. h. die frei rotierenden *tert*-Butyl-Substituenten von **1b** wirken stärker abschirmend als die im Cyclohexan-System fixierte *tert*-butyl-ähnliche Struktur von **1c**. Auch in der Azomethin-Komponente **2** machen sich bei gleichem Thioketen sterische Effekte deutlich

⁴⁾ ^{4a)} R. Huisgen, B. A. Davis und M. Morikawa, *Angew. Chem.* **80**, 802 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 826 (1968). — ^{4b)} H. B. Kagan und J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3093. —

^{4c)} J. Decazes, J. L. Luche und H. B. Kagan, ebenda **1970**, 3665. — ^{4d)} J. C. Martin, K. C. Brannock, R. D. Burpitt, P. G. Gott und V. A. Hoyle jr., *J. Org. Chem.* **36**, 2211 (1971).

⁵⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3574 (1974).

⁶⁾ M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **35**, 3470 (1970).

⁷⁾ E. Schaumann und W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3562 (1974).

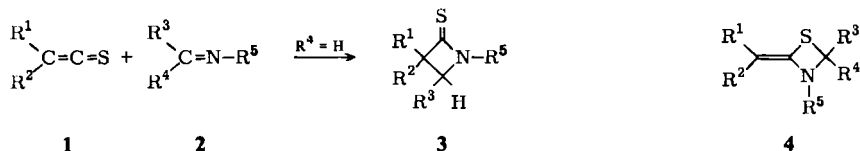
⁸⁾ W. Walter und J. Vofß, *The Chemistry of Thioamides*, in J. Zabicky, *The Chemistry of Amides*, S. 383, Interscience, London 1970.

⁹⁾ T. Mukaiyama, S.-i. Aizawa und T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2641 (1967); P. J. W. Schuijl, H. J. T. Bos und L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 123 (1968).

¹⁰⁾ H. O. Kalinowski und H. Kessler, *Angew. Chem.* **86**, 43 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 90 (1974).

¹¹⁾ R. Mayer und H. Kröber, *Z. Chem.* **15**, 91 (1975).

bemerkbar: so sind in der Umsetzung von **1a** mit den Azomethinen **2b, c, f** mit steigender Größe des *N*-Alkyl-Substituenten R^5 höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, und es werden komplexere Reaktionsgemische mit abnehmendem Anteil von **3** erhalten (Tab. 1). Aufgrund seiner durch den Elektronenzug des *N*-Phenyl-Substituenten besonders elektronenarmen CN-Doppelbindung bildet das Azomethin **2g** mit dem elektrophilen Thioketen **1a** kein Cycloaddukt **3**.

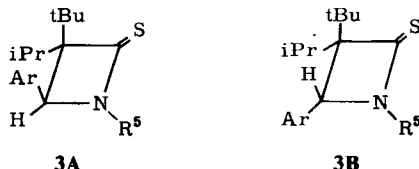


	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5			
1a			2b	Ph	H	Me		2a: $R^4 = H$
			c	Ph	H	CH_2Ph		2j: $R^4 = Me$
b		$tBu_2C=$	d	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	H	CH_2Ph		
			e	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	H	CH_2Ph		
c			f	Ph	H	<i>i</i> Pr		
			g	Ph	H	Ph		
d			h	<i>i</i> Pr	H	Me		2k: $R^5 = Me$
			i	Ph	Ph	Me		2l: $R^5 = Ph$

	3a	b	c	d	e	f	g	h
R^1	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R^2	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R^3		Ph	Ph	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	Ph		Ph
R^5		Me	CH_2Ph	CH_2Ph	CH_2Ph	<i>i</i> Pr		Me
	i	j	k					
R^1								
R^2								
R^3		Ph	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄					
R^5		Me	CH_2Ph					

Ausgehend von dem unsymmetrisch substituierten Thioketen **1a** können diastereomere Thiolactame **3** gebildet werden. Tatsächlich werden im ¹H-NMR-Spektrum von **3a–f** jeweils zwei Signalsysteme entsprechend dem Vorliegen zweier Diastereomere beobachtet

(Tab. 4), in denen das aromatische System (R^3) entweder in *cis*- (**3A**) oder in *trans*-Position (**3B**) zum *tert*-Butyl-Rest angeordnet ist.



Die Zuordnung der Isomeren zur Struktur **3A** bzw. **3B** kann bei der vorgegebenen Substitution nicht aufgrund von Fernkopplungskonstanten erfolgen, und eine Argumentation aufgrund der chemischen Verschiebungen erscheint zunächst gewagt. Eine eindeutige Aussage erlaubt jedoch die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3** beobachtete Temperaturabhängigkeit, die besonders deutlich bei **3g** auftritt. Hier ist bereits bei Geräte-

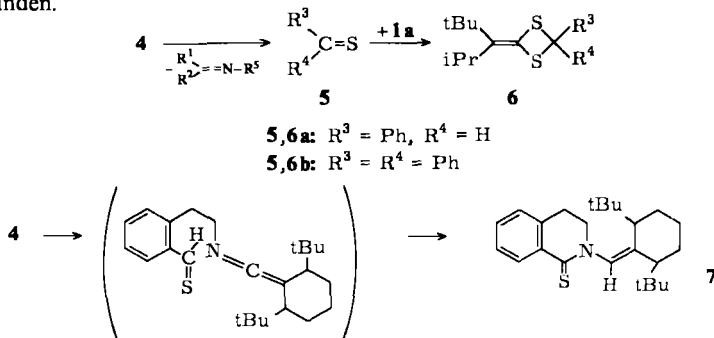
Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Produkte (Ausbeuten) der Umsetzung von **1** mit **2**

Reaktanden	Reaktionsbedingungen	Reaktionsprodukte (% Ausb.)
1a + 2a	20 h/65°C	3a (91)
1a + 2b	3 d/100–135°C	3b (72)
1a + 2c	3 d/140–160°C	3c (23), 15a (6), 20 (10), 25b (10)
1a + 2d	2 d/185–195°C	3d (62), 15a (4)
1a + 2e	25 h/185°C	3e (58), 15a (19)
1a + 2f	3 d/140–160°C	3f (5), 6a (11), 15a (41), 16 (10), 25c (8)
1a + 2g	46 h/155°C	15a (11)
1a + 2h	14 h/70–100°C	25a (38)
1a + 2i	3 d/100–135°C	5b (7), 6b (7), 15a (21), 16 (6), 25a (12)
1a + 2j	9 h/150°C	13 (29), 15a (26)
1a + 2k	19 h/5°C	14 (44), 25a (6)
1a + 2l	17 h/150°C	25d (37)
1b + 2a	1 d/120–150°C	3g (73)
1b + 2b	4 d/160–180°C	3h (23)
1b + 2c	5 d/170–200°C	19 (8), 20 (33)
1b + 2i	2 d/200°C	22 (13), 23 (13), 25e (6)
1b + 2k	10 h/150°C	25e (6)
1c + 2a	21 h/100°C	3i (99)
1c + 2b	2 d/160–185°C	3j (84), 24 (17)
1c + 2c	65 h/180–200°C	15b (6), 21 (17), 24 (11), 25g (6)
1c + 2e	2 d/185–195°C	3k (17), 15b (19), 25g (8)
1c + 2f	38 h/165°C und 3 h/200°C	15b (19), 25h (27)
1c + 2k	17 h/150°C	25f (44)
1d + 2a	46 h/155°C	7 (6), 15c (2), 17 (19), 18 (56)
1d + 2e	3 d/200°C	15c (25) ^{a)}
1d + 2j	39 h/150–170°C	15c (17)
1d + 2k	36 h/150–170°C	25i (67)

^{a)} Verunreinigt durch **17**.

temperatur (37°C) das Hochfeld-Signal der beiden magnetisch nicht äquivalenten *tert*-Butyl-Gruppen verbreitert und spaltet unterhalb von -17°C in drei Signale entsprechend den drei Methyl-Substituenten eines *tert*-Butyl-Restes auf ($\delta = 0.73, 1.15$ und 1.57 ppm bei -44°C in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3 = 1:1$ v/v), während das Tieffeld-*tert*-Butyl-Signal ($\delta = 1.35$ ppm) in diesem Temperaturbereich keine auffallende Verbreiterung erfährt. Dieses Verhalten läßt sich verstehen, wenn man eine sterisch bedingte Rotationsbehinderung um die C-*tert*-Butyl-Bindung des neben dem aromatischen System (R^3) angeordneten *tert*-Butyl-Restes annimmt, der also bei höherer Feldstärke als der in seiner Mobilität nicht eingeschränkte *trans-tert*-Butyl-Rest Resonanz gibt. Damit ist die Anisotropiewirkung des Aromaten festgelegt und wird durch eine analoge Temperaturabhängigkeit des Hochfeld-*tert*-Butyl-Signals in **3a-c, h** untermauert. Die bei **3a-f** also der Form **3A** zuzuordnende Hochfeld-*tert*-Butyl-Resonanz tritt stets mit geringerer Intensität als das entsprechende Tieffeld-Signal auf, d. h. im Einklang mit den sterischen Verhältnissen überwiegt **3B** in allen Fällen: **3a** (61), **3b** (71), **3c** (74), **3d** (83), **3e** (ca. 80), **3f** (ca. 75% **3B**). Die exakte Auswertung wird dabei teilweise durch Überlagerung der *tert*-Butyl-Signale mit denen der diastereotopen Isopropyl-Methyl-Gruppen erschwert. Bemerkenswert ist das Ergebnis, daß trotz der sich aus dem NMR-Spektrum ergebenden ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen in **3A** die Cycloaddition nur mäßig stereoselektiv verläuft.

In der Umsetzung von **1a** mit **2f** wird neben **3f** ein weiteres Cycloaddukt **6a** aus **1a** und Thiobenzaldehyd (**5a**) isoliert. Hier findet offenbar zunächst Addition von **2** an die CS-Doppelbindung des Thioketens zum Thiazetidin **4** statt, d. h. die Cycloaddition verläuft zumindest in diesem Fall nicht regiospezifisch. **4** erleidet dann eine [2 + 2]-Cycloreversion entgegen der Bildungsweise in ein nicht isoliertes Ketenimin und **5a**, das sonst sehr leicht polymerisiert¹²⁾, hier aber durch überschüssiges **1a** zu **6a** abgefangen wird. In analoger Weise bildet sich bei der Umsetzung von **1a** mit dem Ketimin **2i** das Dithietan **6b**; die Reaktion von **1a** mit Thiobenzophenon (**5b**) erfolgt jedoch so langsam, daß sich zusätzlich **5b** isolieren läßt. **6b** läßt sich auch in getrennter Reaktion aus **1a** und **5b** darstellen. **6a, b** zeigen im Elektronenanregungsspektrum (Tab. 4) keine Absorption oberhalb von 400 nm, so daß sich Alternativstrukturen mit freier Thiocarbonyl-Gruppe ausschließen lassen. Es hat also im Gegensatz zur bevorzugten Reaktionsweise von **1** mit **2** hier Cycloaddition über die CS-Doppelbindung des Thioketen-Systems stattgefunden.

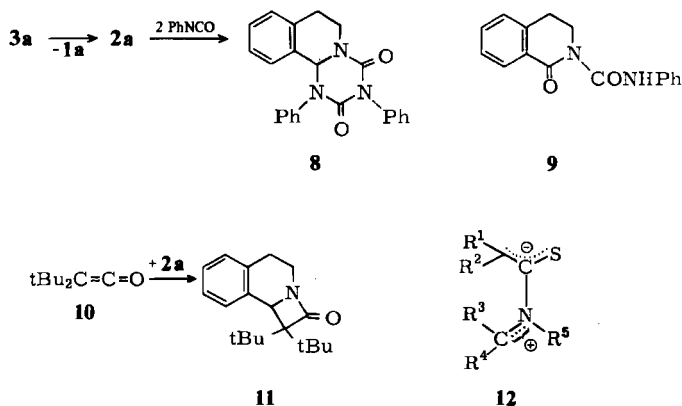


¹²⁾ H. G. Giles, R. A. Marty und P. De Mayo, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 409.

Das Thioketen **1d** bildet mit **2a** ein 1:1-Addukt, für das die Strukturen **3** und **4** ausscheiden; denn im Massenspektrum (Tab. 4) tritt im Gegensatz zu den Cycloaddukten **3** kein Fragment mit der Massenzahl des Thioketens auf, das also offenbar nicht mehr als intakte Struktureinheit vorhanden ist. Auffallende spektroskopische Eigenschaften sind weiterhin im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine deutliche Entschirmung eines der aromatischen Protonen, ein als Singulett auftretendes Signal für ein olefinisches Proton und magnetische Nichtäquivalenz der *tert*-Butyl-Substituenten; das UV-Spektrum weist große Ähnlichkeit mit dem von Thiobenzamiden¹³⁾ auf (Tab. 4). Die sich daraus ergebende Konstitution **7** wird verständlich aus der Spaltung eines zunächst gebildeten Thiazetidins **4** (wobei im Gegensatz zur Entstehung von **5** die beiden Spaltprodukte Thioaldehyd und Ketenimin miteinander verknüpft bleiben) und anschließender Wasserstoffübertragung von der Thioaldehyd-Gruppe auf den Heterokumulen-Teil mit erneutem Ringschluß.

Die Isomerisierung von **3** zu **4** mit nachfolgender Spaltung zu Verbindungen des Typs **5** wäre eine präparativ interessante Quelle für Thioaldehyde. Die β -Thiolactame **3** sind jedoch thermisch außerordentlich stabil. So lassen sich **3d, f, k** im Ölpumpenvakuum unzersetzt destillieren. Auch beim Erhitzen von **3b** oder **3f** mit **1a**, das ja zum Abfangen von **5a** geeignet ist, läßt sich kein Addukt **6a** nachweisen. Die Isomerisierung von **3** zu **4** tritt jedoch offenbar im Massenspektrometer ein; denn bei **3f, h** werden Fragmente mit der Massenzahl des Ketenimins und des Thiobenzaldehyds (**5a**) gefunden (Tab. 4).

Eine präparative Spaltung in die Komponenten von **3** gelingt am Beispiel von **3a** beim Erhitzen in Gegenwart von Phenylisocyanat, das das entstehende 3,4-Dihydroisochinolin (**2a**) in einer Cycloaddition abzufangen geeignet ist¹³⁾. Da **2a** nur sehr langsam aus **3a** freigesetzt wird, bildet sich hier das 2:1-Addukt **8** aus Phenylisocyanat und **2a**, während auf direktem Wege aus den Komponenten nur ein 1:2-Addukt erhalten werden konnte¹³⁾. Das ebenfalls isolierte Lactam **9** ist jedoch ein bekanntes Folgeprodukt des 1:2-Addukts¹³⁾.



Zum Vergleich mit dem Verhalten von **1** wurde auch die Reaktionsweise eines sterisch gehinderten Ketens untersucht. Das zu **1b** analoge Di-*tert*-butylketen (**10**) reagiert mit **2a** wie **1b** trotz der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen über die CC-Doppel-

¹³⁾ R. Huisgen, K. Herbig und M. Morikawa, Chem. Ber. **100**, 1107 (1967).

bindung zum β -Lactam **11**. Zwar liegt die Carbonyl-Bande im IR-Spektrum des Reaktionsprodukts mit 1735 cm^{-1} (Tab. 4) niedriger als sonst für β -Lactame bekannt¹⁴⁾, aber im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt bei 170.3 ppm die Resonanz eines Carbonyl-Kohlenstoffatoms entsprechend der Struktur **11** auf, während ein zu **4** analoges 1,3-Oxazetidin in diesem Bereich kein Signal geben sollte. Im ^1H -NMR-Spektrum wird eine Temperaturabhängigkeit beobachtet: unterhalb von -37°C spaltet das Hochfeld-*tert*-Butyl-Signal in zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2 : 1 auf, so daß wie bei den β -Thiolactamen **3** die Rotation um eine der C-*tert*-Butyl-Bindungen behindert ist.

Kinetische Untersuchungen

Für den Mechanismus der $[2 + 2]$ -Cycloaddition von **1** und **2** zu **3** sind ein einstufiger Synchronprozeß oder eine zweistufige Reaktion über eine dipolare Zwischenstufe **12** zu diskutieren. Über die Bereitschaft der Thioketene **1** wie die Ketene $\pi 2_s + \pi 2_a$ -Cycloadditionen einzugehen, ist nichts bekannt; in der Umsetzung mit **2** sollte jedoch die Polarität der CN-Doppelbindung einen Verlauf über **12** begünstigen. Eine Entscheidung zwischen den beiden mechanistischen Möglichkeiten wurde durch die Prüfung des Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit¹⁵⁾ angestrebt.

Die Reaktion von **1b** mit **2a** wurde NMR-spektroskopisch anhand der *tert*-Butyl-Signale bei 100 bzw. 120°C in verschiedenen Lösungsmitteln verfolgt (Tab. 2). Dabei erfüllt die Konzentrationsabnahme an **1b** und die Zunahme an **3g** bis zu ca. 75proz. Umsatz das Geschwindigkeitsgesetz der zweiten Ordnung. Zusätzlich wurde die zweite Reaktionsordnung mit Hilfe der Methode der Halbwertszeiten¹⁶⁾ belegt.

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ergeben nur eine geringe und keinesfalls in der Tendenz eindeutige Abhängigkeit vom empirischen Polaritätsparameter E_T ¹⁷⁾ (Tab. 2). Es wird also keine Reaktionsbeschleunigung mit steigender Lösungsmittelpolarität beobachtet, wie sie bei einer dipolaren Zwischenstufe im allgemeinen gefunden wird¹⁵⁾ und auch für die Umsetzung von Ketenen mit Azomethinen berichtet worden ist^{4b)}. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte (Tab. 1) ergab ebenfalls keinen Beweis für einen Dipol **12**, denn in keinem Fall wurde ein 2 : 1-Addukt als Folge einer 1,4-dipolaren Cycloaddition¹⁸⁾ von **1** oder **2** an **12** isoliert. Es erscheint jedoch verfrüht, aus diesen Ergebnissen auf einen einstufigen Reaktionsverlauf zu schließen. Denn beim Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten ist eine Kompensation von Enthalpie- und Entropieeffekten nicht auszuschließen, und das Fehlen von 2 : 1-Addukten läßt sich auch durch die sterische Abschirmung des Dipols **12** deuten. Weiterhin sollte bei einem Synchronprozeß durch die besondere Geometrie des Übergangszustandes das sterisch ungünstigere Diastereomere **3A** noch stärker begünstigt sein als jetzt beobachtet wurde^{4c, 19)}. Andererseits gestattet die Annahme des Dipols **12** eine Deutung des Befundes,

¹⁴⁾ A. R. Katritzky und A. P. Ambler, IR Spectra, in A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Bd. 2, S. 161, Academic Press, New York und London 1963.

¹⁵⁾ R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 312 (1969).

¹⁶⁾ R. Huisgen in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. III/1, S. 99, Thieme, Stuttgart 1955.

¹⁷⁾ C. Reichardt, Angew. Chem. **77**, 30 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 29 (1965); Liebigs Ann. Chem. **752**, 64 (1971).

¹⁸⁾ R. Huisgen, Z. Chem. **8**, 290 (1968).

¹⁹⁾ W. T. Brady und R. Roe jr., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1662 (1971), und dort zitierte Literatur.

daß die Cycloaddition über die sterisch stark abgeschirmte CC-Doppelbindung von 1 verläuft. Denn der Ringschluß von 12 zu 3 folgt durch die Bindungsbildung zwischen der harten Säure Carbenium-Ion und der harten Base Carbeniat-Ion dem HSAB-Prinzip²⁰⁾, während bei der Cyclisierung zu 4 die weiche Base Sulfid-Ion mit dem harten Carbenium-Ion reagiert. Weitere Untersuchungen zur Klärung der hier aufgeworfenen Fragen sind im Gange.

Tab. 2. Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Cycloaddition äquimolarer Mengen 1b bzw. 10 an 2a

Reaktanden	Lösungsmittel	E_T ¹⁷⁾	Konz. [M]	Temp. [°C]	$10^2 \cdot k$ [Liter/mol · s]	
1b + 2a	Mesitylen	33.1	1	120	1.68	
	Diphenyläther	35.3	1	120	3.51	
	Anisol	37.2	1	120	2.95	
	α -Picolin	38.3	1	120	2.58	
				0.5	120	2.72
				0.316	120	2.59
	Diglyme	38.6	1	100	0.89	
				1.02	120	2.45
	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	43.8	1.02	120	4.83	
			0.593	120	5.35	
			0.296	120	5.24	
10 + 2a	α -Picolin	38.3	1	120	3.16	
	Diglyme	38.6	1	100	1.08	

Auch die Umsetzung des Ketens 10 mit 2a zum Cycloaddukt 11 wurde kinetisch verfolgt. In beiden untersuchten Lösungsmitteln ergibt sich eine im Vergleich zum Thioketen 1b größere Reaktionsbereitschaft der Sauerstoffverbindung (Tab. 2). Der Unterschied in den Geschwindigkeitskonstanten ist nicht ausgeprägt, jedoch ist ein nivellierender Einfluß der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen auf die Reaktivität wahrscheinlich.

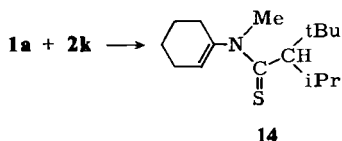
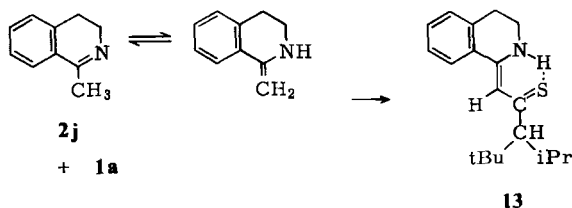
Umsetzung von 1 mit tautomeriefähigen Azomethinen

Das Aldimin 2h und die Ketimine 2j–l verfügen über ein Wasserstoffatom in der α -Position und lassen sich daher in einer tautomeren Enamin-Struktur formulieren. Dadurch tritt in der Reaktion mit 1 wie mit anderen Heterokumulenen²¹⁾ die Cycloaddition zugunsten eines Angriffs am β -Kohlenstoffatom oder einer *N*-Thioacylierung zurück. Die präparative Untersuchung wird durch die Labilität dieser Azomethine unter den notwendigen rauen Reaktionsbedingungen erschwert. Glatt verlaufen nur die Umsetzungen von 1a mit 2j und 2k, während in den anderen Fällen Nebenreaktionen eintreten (Tab. 1). Dem aus 1a und 2j gebildeten 1 : 1-Addukt wird aufgrund der spektroskopischen Daten die Struktur des vinylogenen Thioamids 13 zugeordnet. So findet sich im ¹H-NMR-Spektrum ein als Singulett auftretendes Signal eines olefinischen Protons

²⁰⁾ B. Saville, *Angew. Chem.* **79**, 966 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 928 (1967).

²¹⁾ J. C. Chupp und E. R. Weiss, *J. Org. Chem.* **33**, 2357 (1968), und dort zitierte Literatur.

und bei sehr tiefem Feld die Resonanz eines in einer starken Wasserstoffbrücke gebundenen NH-Protons (Tab. 4). Das UV-Spektrum des orangefarbenen **13** weist auf die Anwesenheit einer Thiocarbonyl-Funktion (Tab. 4). Im Gegensatz dazu ist das aus **1a** und **2k** isolierte Addukt im Einklang mit der Struktur **14** eines *N*-Cyclohexenylthioamids nur schwach gelblich und zeigt kein NH-Signal. Eine cyclische Struktur **3** kann ausgeschlossen werden, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal eines olefinischen Protons auftritt (Tab. 4). Für die Bildung von **14** ist keine vorgelagerte Isomerisierung von **2k** zum Enamin notwendig, sondern es kann in einem Dipol **12** Protonenübertragung aus der α -Position des ursprünglichen Azomethins auf den Heterokumulene-Teil erfolgen. Insgesamt schließt sich **1a** in der Umsetzung mit **2j** dem Reaktionsverhalten des Diphenylketens an²²⁾, und die Thioacylierung von **2k** entspricht dem Verlauf der Umsetzung von Ketenen und Iso(thio)cyanaten mit **2k**.



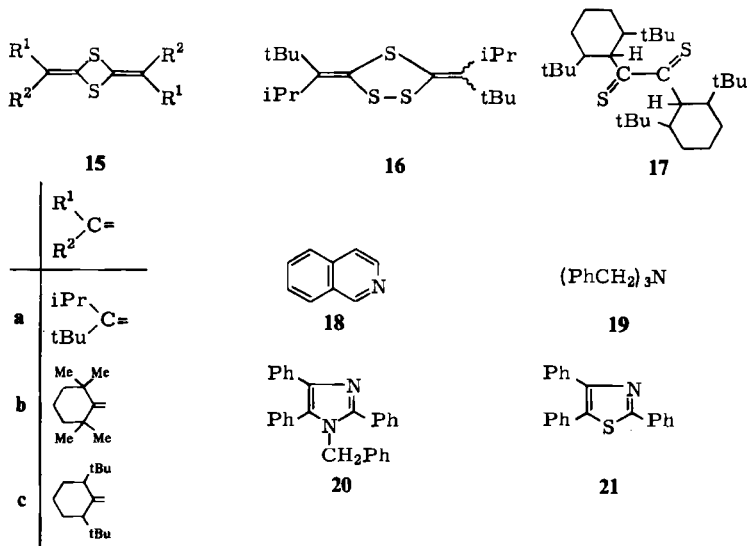
Nebenreaktionen

Die in der Umsetzung von **1** mit **2** zum Teil erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen (Tab. 1) führen partiell zu einer Dimerisierung der Thioketene **1**; nur das Thioketen **1b** bildete in keinem Fall ein Dimeres. Den farblosen Dimerisationsprodukten ist die Struktur **15** eines 2,4-Dialkyliden-1,3-dithietans zuzuweisen; denn Alternativstrukturen mit freier Thiocarbonyl-Gruppe sollten zu einer Absorption oberhalb von 400 nm führen (Tab. 4). Damit erfolgt diese $[2 + 2]$ -Cycloaddition im Gegensatz zur Reaktion mit **2**, aber analog zur Reaktion mit **5** regiospezifisch über die CS-Doppelbindung des Thioketen-Systems. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ausgehend vom unsymmetrisch substituierten Thioketen **1a** isolierten Dimeren **15a** läßt keine Stereoisomerie erkennen. In geringer Menge reagiert **1a** auch zu **16**, für das die Komplexität des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums auf ein Gemisch von *E*- und *Z*-Form weist (Tab. 4).

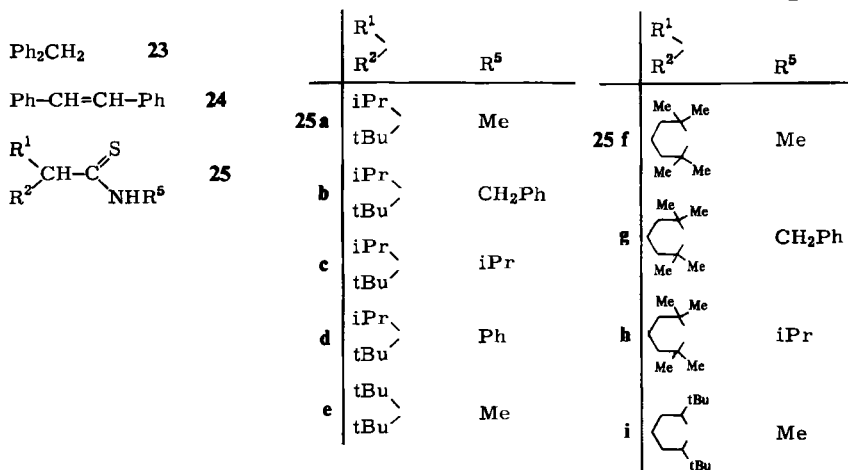
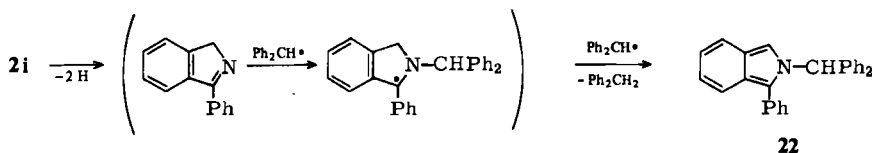
Das Thioketen **1d** reagiert in der Umsetzung mit **2a** zu einem gegenüber **15c** um zwei Wasserstoffatome reicheren Molekül, für das die Struktur **17** angegeben werden kann, zumal im Elektronenanregungsspektrum eine einem Thioketen zuzuordnende Absorption beobachtet wird (Tab. 4). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten jedoch über einem von den Ringprotonen hervorgerufenen Untergrund weitere *tert*-Butyl-Signale auf, und das

²²⁾ M. Sakamoto und Y. Tomimatsu, Yakugaku Zasshi **90**, 1386 (1970) [C. A. **74**, 53357 (1971)].

UV-Spektrum entspricht insgesamt dem Typ eines α,β -ungesättigten Thioketons²³⁾ (Tab. 4), so daß zumindest teilweise die tautomere Enthiol-Form vorliegen dürfte.



Korrespondierend zur Bildung des Hydrierungsprodukts **17** aus **1d** geht **2a** in Isochinolin (**18**) über. Nebenreaktionen des Azomethins **2c** sind einmal die Bildung von Tribenzylamin (**19**), bevorzugt ist jedoch die Dehydrierung zum Imidazol **20**. Die Um-



²³⁾ D. Paquer, Int. J. Sulfur Chem., Part B7, 269 (1972).

wandlung von **2c** in **20** unter den Bedingungen einer Radikalreaktion ist bekannt²⁴⁾, findet jedoch auch bereits beim Erhitzen von **2c** unter Luftzutritt statt. Das aus **1c** und **2c** isolierte Thiazol **21** entsteht zumindest formal durch Dehydrierung eines Addukts aus dem Azomethin und Thiobenzaldehyd (**5a**).

Das Ketimin **2i** geht in einer Nebenreaktion in das Isoindol **22** über (Tab. 1). Die Bildung von **22** läßt sich durch Addition eines Benzhydrylradikals an ein durch Dehydrierung aus **2i** entstandenes 2*H*-Isoindol verstehen. Auf die Beteiligung eines Benzhydrylradikals am Reaktionsgeschehen deutet auch die gleichzeitige Isolierung von Diphenylmethan (**23**); allerdings ist aufgrund des vorliegenden Materials auch ein Ablauf über ein Diphenylcarben oder -carbenoid nicht auszuschließen. In ähnlicher Weise ist Stilben (**24**) ein Nebenprodukt der Reaktionen mit den Benzylidenaminen **2b** und **2c** (Tab. 1). Damit dürfte belegt sein, daß unter den für die Cycloaddition notwendigen Reaktionsbedingungen eine vollständige Spaltung der CN-Doppelbindung von **2** eintreten kann und daß die vielfach isolierten (Tab. 1) *N*-Alkylthioamide **25** nicht nur Folgeprodukte einer durch Feuchtigkeitsspuren bewirkten Hydrolyse von **2** sind.

Herrn Prof. *W. Walter* danke ich für sein stetes Interesse, Frau *I. Kirsch* für ihre Mitarbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert; IR-Spektren: Spektrophotometer 257 der Firma Perkin-Elmer; UV-Spektren: Modell 137 UV derselben Firma; ¹H-NMR-Spektren: Varian-Geräte T 60, NV 14 und HA 100 sowie für **7** auch Bruker WH 270 (TMS innerer Standard); ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HK 60/12-2; Massenspektren: Varian MAT CH 4 (Elektronenanregungsenergie 70 eV).

Chromatographische Trennungen wurden auf mit Kieselgel PF 254 beschichteten Aluminiumplatten (Schichtdicke ca. 2 mm) mit den Abmessungen 20 × 90 cm durchgeführt. Als Laufmittel diente in der Regel Essigester/Petroläther (Siedebereich 60–70°C) = 1:9 (v/v).

Die Thioketene **1** sind bereits beschrieben⁷⁾. Die Azomethine **2** wurden nach Standardverfahren dargestellt²⁵⁾.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Thioketene **1** mit den Azomethinen **2**: 2 mmol **1** und 2,2 mmol **2** werden unter den angegebenen Reaktionsbedingungen (Tab. 1) ohne Lösungsmittel im geschlossenen Gefäß gehalten. PSC des Ansatzes liefert die in Tab. 1 angegebenen Produkte (physikalische Daten und Elementaranalysen: Tab. 3; spektroskopische Daten: Tab. 4). Die folgenden Reaktionsprodukte sind bereits beschrieben: **5b** (Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 243–246°C, Lit.²⁶⁾ 238–239°C), **18** (Schmp. des Pikrats 216°C, Lit.²⁶⁾ 222°C), **19** (Schmp. 90°C, Lit.²⁶⁾ 91°C), **20** (Schmp. 166.5–167°C, Lit.²⁴⁾ 164°C, Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe 164.5–166.5°C), **21** (Schmp. 86.5–87°C, Lit.²⁷⁾ 87°C), **23** (Schmp. 24°C, Lit.²⁶⁾ 26°C) und **24** (Schmp. 122–126°C, Lit.²⁶⁾ 124°C). Zusätzlich wurde jeweils Übereinstimmung der spektroskopischen Daten mit Literaturangaben festgestellt. Weitere spektroskopische Daten zu **20** und **21** finden sich in Tab. 4.

²⁴⁾ *Y. Mori* und *J. Tsuji*, *Tetrahedron* **27**, 4039 (1971).

²⁵⁾ *R. W. Layer*, *Chem. Rev.* **63**, 489 (1963).

²⁶⁾ *Z. Rappoport* (Herausgeber), *Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., CRC Press, Cleveland, Ohio 1967.

²⁷⁾ *J. Heinze* und *H. Baumgärtel*, *Chem. Ber.* **103**, 1572 (1970).

Tab. 3. Physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Name	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	C	Analyse		
				H	N	S
1- <i>tert</i> -Butyl-1-isopropyl-1,4,5,9b-tetrahydroazeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (3a)	131 – 138 ^{a)}	C ₁₈ H ₂₅ NS (287.5)	Ber. 75.21 Gef. 75.49	8.77 9.02	4.87 4.81	11.15 10.96
3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-methyl-4-phenylazetidin-2-thion (3b)	82 – 115 ^{a)}	C ₁₇ H ₂₅ NS (275.5)	Ber. 74.13 Gef. 74.30	9.15 9.24	5.08 4.99	11.64 11.73
1-Benzyl-3- <i>tert</i> -butyl-3-isopropyl-4-phenylazetidin-2-thion (3c)	97 – 105 ^{a)}	C ₂₃ H ₂₉ NS (351.6)	Ber. 78.58 Gef. 78.81	8.31 8.45	3.98 3.94	9.12 9.04
1-Benzyl-3- <i>tert</i> -butyl-3-isopropyl-4- <i>o</i> -tolylazetidin-2-thion (3d)	83 – 108 ^{a)}	C ₂₄ H ₃₁ NS (356.6)	Ber. 78.85 Gef. 78.99	8.55 8.61	3.83 3.85	8.77 8.44
1-Benzyl-3- <i>tert</i> -butyl-3-isopropyl-4- <i>p</i> -tolylazetidin-2-thion (3e)	108 – 112 ^{a)}	C ₂₄ H ₃₁ NS (365.6)	Ber. 78.85 Gef. 78.98	8.55 8.52	3.83 3.74	8.77 8.78
3- <i>tert</i> -Butyl-1,3-diisopropyl-4-phenylazetidin-2-thion (3f)	zähes Öl ^{a)}	C ₁₉ H ₂₉ NS (303.5)	Ber. 75.19 Gef. 74.19	9.63 9.59	4.01 4.17	10.56 9.83
1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4,5,9b-tetrahydroazeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (3g)	124 – 126	C ₁₉ H ₂₇ NS (301.5)	Ber. 75.69 Gef. 75.48	9.03 8.99	4.65 4.70	10.63 10.71
3,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1-methyl-4-phenylazetidin-2-thion (3h)	173.5 – 175.5	C ₁₈ H ₂₇ NS (289.5)	Ber. 74.68 Gef. 74.61	9.40 9.48	4.84 4.74	11.08 11.19
2',2',6',6'-Tetramethyl-(1,4,5,9b-tetrahydroazeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin)-1-spiro-1'-cyclohexan-2-thion (3i)	133 – 135	C ₂₀ H ₂₇ NS (313.5)	Ber. 76.62 Gef. 76.70	8.68 8.70	4.47 4.46	10.23 10.15
1',2,2,6,6-Pentamethyl-4'-phenylcyclohexan-1-spiro-3'-azetidin-2'-thion (3j)	161 – 165	C ₁₉ H ₂₇ NS (301.5)	Ber. 75.69 Gef. 74.89	9.03 9.03	4.65 4.38	10.63 10.72
1'-Benzyl-2,2,6,6-tetramethyl-4'- <i>p</i> -tolylcyclohexan-1-spiro-3'-azetidin-2'-thion (3k)	zähes Öl	C ₂₆ H ₃₃ NS (391.6)	Ber. 79.74 Gef. 79.71	8.49 7.71	3.58 3.54	8.19 8.37
2-(1-Isopropyl-2,2-dimethylpropyliden)-4-phenyl-1,3-dithietan (6a)	60 – 62	C ₁₆ H ₂₂ S ₂ (278.5)	Ber. 69.01 Gef. 69.00	7.96 8.12		23.03 22.61
2-(1-Isopropyl-2,2-dimethylpropyliden)-4,4-diphenyl-1,3-dithietan (6b)	107 – 108	C ₂₂ H ₂₆ S ₂ (354.6)	Ber. 74.52 Gef. 74.66	7.39 7.50		18.09 18.09
2-(<i>cis</i> -2,6-Di- <i>tert</i> -butylcyclohexylidenmethyl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-1-thion (7)	149 – 151	C ₂₄ H ₃₅ NS (369.6)	Ber. 77.99 Gef. 77.95	9.54 9.82	3.79 3.82	8.67 8.74
1,1-Di- <i>tert</i> -butyl-1,4,5,9b-tetrahydroazeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-on (11)	143 – 147	C ₁₉ H ₂₇ NO (285.4)	Ber. 79.95 Gef. 79.93	9.53 9.65	4.91 4.81	
1-(3-Isopropyl-4,4-dimethyl-2-thioxopentyliden)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (13)	107 – 109	C ₁₉ H ₂₇ NS (301.5)	Ber. 75.69 Gef. 75.59	9.03 9.09	4.65 4.32	10.63 10.86
<i>N</i> -(1-Cyclohexenyl)-2-isopropyl- <i>N</i> ,3,3-trimethylthiobutyramid (14)	– ^{b)}	C ₁₆ H ₂₉ NS (267.5)	Ber. 71.85 Gef. 71.79	10.93 11.02	5.24 5.03	11.99 12.08
2,4-Bis(1-isopropyl-2,2-dimethylpropyliden)-1,3-dithietan (15a)	190 – 196	C ₁₈ H ₃₂ S ₂ (312.6)	Ber. 69.17 Gef. 68.99	10.32 10.36		20.52 20.21
		Mol.-Masse 320 (osmometr. in Chloroform)				
2,4-Bis(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)-1,3-dithietan (15b)	250 – 252	C ₂₂ H ₃₆ S ₂ (364.6)	Ber. 72.46 Gef. 71.82	9.95 10.07		17.59 17.17

Tab. 3 (Fortsetzung)

Name	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse			
			C	H	N	S
2,4-Bis(cis-2,6-di- <i>tert</i> -butylcyclohexyliden)-1,3-dithietan (15c)	255–257	C ₃₀ H ₅₂ S ₂ (476.9)	Ber. 75.56 Gef. 75.44	10.99 11.10		13.45 13.50
3,5-Bis(1-isopropyl-2,2-dimethylpropyliden)-1,2,4-trithiolan (16)	131–141 ^{a)}	C ₁₈ H ₃₂ S ₃ (344.7)	Ber. 62.73 Gef. 62.67	9.36 9.47		27.91 27.80
Bis(cis-2,6-di- <i>tert</i> -butylcyclohexyl)dithioglyoxal (17)	33–38	C ₃₀ H ₅₄ S ₂ (478.9)	Ber. 75.24 Gef. 74.68	11.37 11.44		13.39 13.65
2-Benzhydryl-1-phenylisindol (22)	185–187	C ₂₇ H ₂₁ N (359.5)	Ber. 90.22 Gef. 90.36	5.89 5.89	3.90 3.89	
2-Isopropyl- <i>N</i> ,3,3-trimethylthiobutyramid (25a)	74–77	C ₁₀ H ₂₁ NS (187.4)	Ber. 64.11 Gef. 64.21	11.30 11.48	7.48 7.43	17.11 17.00
<i>N</i> -Benzyl-2-isopropyl-3,3-dimethylthiobutyramid (25b)	42.5–43	C ₁₆ H ₂₅ NS (263.5)	Ber. 72.95 Gef. 72.98	9.57 9.67	5.32 5.21	12.17 12.30
<i>N</i> ,2-Diisopropyl-3,3-dimethylthiobutyramid (25c)	102–104	C ₁₂ H ₂₅ NS (215.4)	Ber. 66.91 Gef. 66.74	11.70 11.68	6.50 6.33	14.89 14.56
2-Isopropyl-3,3-dimethylthiobutyranilid (25d)	126–127	C ₁₅ H ₂₃ NS (249.4)	Ber. 72.23 Gef. 72.47	9.29 9.45	5.62 5.49	12.86 12.91
2- <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> ,3,3-trimethylthiobutyramid (25e)	129–132	C ₁₁ H ₂₃ NS (201.4)	Ber. 65.61 Gef. 65.51	11.51 11.52	6.96 6.57	15.92 15.42
<i>N</i> ,2,2,6,6-Pentamethylcyclohexancarbothioamid (25f)	146–148	C ₁₂ H ₂₃ NS (213.4)	Ber. 67.55 Gef. 67.56	10.86 10.89	6.56 6.36	15.03 14.94
<i>N</i> -Benzyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexancarbothioamid (25g)	112–113	C ₁₈ H ₂₇ NS (289.5)	Ber. 74.68 Gef. 74.70	9.40 9.50	4.84 4.66	11.08 10.97
<i>N</i> -Isopropyl-2,2,6,6-tetramethylcyclohexancarbothioamid (25h)	115–121	C ₁₄ H ₂₇ NS (241.4)	Ber. 69.65 Gef. 69.71	11.27 11.23	5.80 5.53	13.28 13.10
cis-2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -methylcyclohexancarbothioamid (25i)	169–171.5	C ₁₆ H ₃₁ NS (269.5)	Ber. 71.31 Gef. 71.54	11.59 11.76	5.20 5.02	11.90 11.94

^{a)} Diastereomergemisch (vgl. Text).

^{b)} Sdp. 113°C/0.05 Torr.

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden (cm⁻¹, in KBr, wenn nicht anders angegeben) sowie UV-[λ_{max} (lg ε)], ¹H-NMR- (in CCl₄, δ-Werte in ppm; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett), ¹³C-NMR- (in CDCl₃, δ-Werte in ppm) und massenspektrometrische Daten (70eV)

- 3a:** IR: 1510 (Thioamid-B-Bande)²⁹⁾. – ¹H-NMR: 0.59 und 1.23 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **B**), 1.03 (*tert*-Butyl, **A**), 1.19 und 1.34 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **A**), 1.27 (*tert*-Butyl, **B**), 2.32 (m, Isopropyl-CH), 3.0 und 4.6 (m, Ring-CH₂), 4.98 (Ring-CH), 7.12 (mc, C₆H₄).
- 3b:** IR: 1515 (Thioamid **B**). – UV (Hexan): 245 (4.0), 268 (4.1), 349 (1.8). – ¹H-NMR: 0.44 und 1.03 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **B**), 0.83 (*tert*-Butyl, **A**), 0.93 und 1.13 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **A**), 1.07 (*tert*-Butyl, **B**), 2.03 (m, Isopropyl-CH), 2.88 (N-CH₃, **B**), 2.93 (N-CH₃, **A**), 4.76 (Ring-CH), 7.05 (mc, C₆H₅).
- 3c:** IR: 1490 (Thioamid **B**). – ¹H-NMR: 0.33 und 1.00 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **B**), 0.44 und ca. 0.8 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **A**), 0.73 (*tert*-Butyl, **A**), 0.80 (*tert*-Butyl, **B**), 2.00 (m, Isopropyl-CH), 4.45 (Δ_{AB} = 90 Hz, *J*_{AB} = 14 Hz, Benzyl-CH₂, **B**), 4.47 (Ring-CH, **B**), 4.54 (Δ_{AB} = 70.5 Hz, *J*_{AB} = 14 Hz, Benzyl-CH₂, **A**), 6.85 und 6.98 (Ar-H).
- 3d:** IR: ca. 1480 (Thioamid **B**). – ¹H-NMR: 0.53 und 1.25 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **B**), ca. 0.65 und 1.1 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃, **A**), 0.97 (*tert*-Butyl, **A**), 1.03 (*tert*-Butyl, **B**), 2.19 (Ar-CH₃), ca. 2.2 (m, Isopropyl-CH), 4.51 (Δ_{AB} = 98 Hz, *J*_{AB} = 14 Hz, Benzyl-CH₂, **B**), 4.66 (Δ_{AB} = 14 Hz, Benzyl-CH₂, **A**), 4.67 (Ring-CH, **B**), 4.74 (Ring-CH, **A**), 7.1 (m, Ar-H).

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 3e: IR: ca. 1480 (Thioamid B). — $^1\text{H-NMR}$: 0.55 und 1.22 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3 , B), 0.67 und ca. 1.0 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3 , A), 0.95 (*tert*-Butyl, A), 1.02 (*tert*-Butyl, B), ca. 2.1 (m, Isopropyl-CH), 2.33 (Ar- CH_3), 4.43 ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 107$ Hz, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, Benzyl- CH_2 , B), 4.60 (Ring-CH, B), 4.67 (Ring-CH, A), 4.70 ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 71$ Hz, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, Benzyl- CH_2 , A), 7.0 (m, Ar-H).
- 3f: IR (Film): 1490 (Thioamid B). — UV (Hexan): 247 (4.0), 271 (4.1), ca. 340 (sh). — $^1\text{H-NMR}$: 0.49 und 1.23 (d, $J = 7$ Hz, C-Isopropyl- CH_3 , B), 0.93 (*tert*-Butyl, A), 1.09 und ca. 1.2 (d, $J = 7$ Hz, C-Isopropyl- CH_3 , A), 1.18 (*tert*-Butyl, B), 1.25 (d, $J = 7$ Hz, N-Isopropyl- CH_3), 2.15 (m, C-Isopropyl-CH), 4.21 (Septett, $J = 7$ Hz, N-Isopropyl-CH), 4.98 (Ring-CH, B), 5.04 (Ring-CH, A), 7.23 (m, Ar-H). — MS: 303 (39%, M^+), 288 (19%, M - CH_3), 181 (18%, M - 5a), 156 (39%, 1a), 122 (1%, 5a), 91 (26%, C_7H_7), 57 (100%, C_4H_9).
- 3g: IR: 1510 (Thioamid B). — UV (Hexan): 245 (sh), 275 (4.2), 331 (1.9); (95proz. Äthanol): 273 (4.2), ca. 305 (sh). — $^1\text{H-NMR}$: 1.11 und 1.33 (*tert*-Butyl), 3.0 und 4.7 (m, Ring- CH_2), 5.03 (Ring-CH), 7.16 (mc, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: 204.4 (C=S), 134.9, 133.8, 129.9, 126.8 (aromat. Kohlenstoff), 77.9 (Ring-CH), 64.3, 64.0, 37.9; 36.9, 30.8, 29.6, 29.2 (*tert*-Butyl). — MS: 301 (5%, M^+), 170 (81%, 1b), 155 (45%, 170 - CH_3), 132 (12%), 131 (10%, 2a), 130 (18%), 114 (51%, 170 - C_4H_9), 99 (68%, 114 - CH_3), 57 (>100%, C_4H_9), 41 (100%, C_3H_5).
- 3h: IR: 1505 (Thioamid B). — $^1\text{H-NMR}$: 0.75 und 1.01 (*tert*-Butyl), 2.83 (N- CH_3), 4.76 (CH), 6.90 (m, Ar-H). — MS: 289 (14%, M^+), 170 (57%, 1b), 167 (9%, M - 5a), 155 (34%, 170 - CH_3), 152 (11%, 167 - CH_3), 122 (2%, 5a), 119 (8%, 2b), 114 (27%, 170 - C_4H_9), 99 (25%, 114 - CH_3), 57 (100%, C_4H_9).
- 3i: IR: 1500 (Thioamid B). — $^1\text{H-NMR}$: 0.70, 1.02, 1.13 und 1.32 (CH_3), ca. 1.6–2.5 (m, Cyclohexan- CH_2), ca. 3.0 und 4.7 (m, heterocycl. CH_2), 4.99 (Ring-CH), 7.16 (mc, Ar-H).
- 3j: IR: 1510 (Thioamid B). — $^1\text{H-NMR}$: 0.67, 0.99, 1.07 und 1.33 (C- CH_3), ca. 1.6–2.5 (m, Cyclohexan- CH_2), 3.08 (N- CH_3), 4.93 (Ring-CH), 7.21 (C_6H_5).
- 3k: IR: 1480 (Thioamid B). — $^1\text{H-NMR}$: 0.58 und 1.03 (Cyclohexan- CH_3), ca. 1.5 (m, Ring- CH_2), 2.29 (Ar- CH_3), 4.67 (CH), 4.70 ($\Delta\nu_{\text{AB}} = 76$ Hz, $J_{\text{AB}} = 14$ Hz, Benzyl- CH_2), 7.00 (m, Ar-H).
- 6a: IR: 1595 (C=C). — UV (Hexan): 240 (4.5), ca. 360 (sh). — $^1\text{H-NMR}$: 0.95 (*tert*-Butyl), 1.03 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3), 2.35 (Septett, $J = 7$ Hz, Isopropyl-CH), 5.24 (Ring-CH), ca. 7.2 (m, C_6H_5).
- 6b: IR: 1595 (C=C). — UV (Cyclohexan): 219 (4.4), 235 (sh), 295 (sh), ca. 360 (sh). — $^1\text{H-NMR}$: 1.06 (*tert*-Butyl), 1.16 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3), 2.47 (m, Isopropyl-CH), ca. 7.3 (m, C_6H_5).
- 7: IR: ca. 1600 (C=C). — UV (Hexan): 260 (4.1), 275 (sh), 337 (3.7), 448 (2.2). — $^1\text{H-NMR}$: 0.90 und 1.08 (*tert*-Butyl), ca. 1.7 (m, Cyclohexan- CH_2), 2.47 und 2.72 (dd, $J = 6.5$ und 10 Hz, Cyclohexan-CH), 3.06 und 3.76 (m, Isochinolin- CH_2), 6.69 (=CHN), 7.14 (d + m, $J = 7.5$ Hz, Isochinolin- H^5), 7.32 und 7.40 (d + t, $J = 1.5$ und 7.5 Hz, Isochinolin- H^6 und - H^7), 8.59 (dd, $J = 1.5$ und 7.5 Hz, Isochinolin- H^8). — MS: 369 (46%, M^+), 354 (100%, M - CH_3), 312 (95%, M - C_4H_9), 270 (81%), 255 (63), 242 (31), 214 (21), 130 (14), 57 (64), 41 (38), 29 (26).
- 9: MS: 266 (83%, M^+), 147 (85%, M - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 146 (28%, M - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}$), 130 (17%, $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$), 119 (100%, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$), 91 (53%, C_7H_7).
- 11: IR: 1735 (C=O). — UV (Hexan): 270 (0.6), 277 (0.6). — $^1\text{H-NMR}$: 1.00 und 1.29 (*tert*-Butyl), ca. 2.8 und 4.2 (m, Ring- CH_2), 4.57 (Ring-CH), ca. 7.1 (m, Ar-H). — $^{13}\text{C-NMR}$: 170.3 (C=O), 135.9, 134.5, 130.1, 127.3, 126.7 (aromat. Kohlenstoff), 78.1 (Ring-CH), 57.7, 57.2, 37.4; 36.3, 35.5, 31.1, 29.6 (*tert*-Butyl).
- 13: IR: 1610 (sh), 1595, 1560, 1515. — UV (Hexan): 260 (4.0), 275 (sh), 426 (4.3). — $^1\text{H-NMR}$: 0.99 und 1.09 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3), 1.06 (*tert*-Butyl), 2.37 (m, S=C-CH und Isopropyl-CH), ca. 3.0 und 3.5 (m, Ring- CH_2), 6.29 (=CH-C=S), ca. 7.2 (m, Ar-H), 14.5 (NH).
- 14: IR: 1480 (Thioamid B). — UV (Hexan): 282 (3.9), 367 (1.5). — $^1\text{H-NMR}$: 0.87 und ca. 1.1 (d, $J = 7$ Hz, Isopropyl- CH_3), 1.07 (*tert*-Butyl), 1.5–2.5 (m, Ring- CH_2 , Isopropyl-CH und S=C-CH), 3.38 (N- CH_3), 5.62 (m, =CH).

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 15a:** IR: 1585 (C=C). – UV (Cyclohexan): 260 (sh), 265 (4.5), 367 (2.1). – ¹H-NMR: 1.09 (*tert*-Butyl), 1.17 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), 2.53 (Septett, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH).
- 15b:** IR: 1545 (C=C). – ¹H-NMR: 1.18 (CH₃), 1.40 (CH₂). – MS: 364 (46%, M⁺), 349 (89%, M – CH₃), 182 (7%, 1c), 157 (100%, 182 – CH₃), 69 (42), 41 (21).
- 15c:** IR: 1570 (C=C). – ¹H-NMR: 1.00 (*tert*-Butyl), 1.5–2.3 (m, Ring-CH). – MS: 476 (2%, M⁺), 419 (100%, M – C₄H₉), 238 (1%, 1d), 181 (67%, 238 – C₄H₉).
- 16:** IR: 1525 (C=C). – UV (Cyclohexan): 268 (4.1), ca. 320 (sh). – ¹H-NMR: Überwiegende Form 1.32 (*tert*-Butyl), 1.38 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃); zweites Isomeres 1.31 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), 1.36 (*tert*-Butyl); ca. 3.0 (m, Isopropyl-CH). – MS: 344 (14%, M⁺), 156 (97%, 1a), 141 (100%, 156 – CH₃), 113 (20%, 156 – C₃H₇), 100 (10%, 156 – C₄H₉), 99 (25%, 156 – C₄H₉), 57 (31%, C₄H₉).
- 17:** IR: 1565 (C=C?). – UV (Hexan): 246 (3.9), 266 (sh), 362 (3.7), 499 (1.3); (Dichlormethan): 260 (sh), 369 (3.8), ca. 480 (sh). – ¹H-NMR: 0.91, 0.97 und 1.20 (*tert*-Butyl), ca. 1.0–3.0 (m, Ring-CH). – MS: 478 (5%, M⁺), 421 (4%, M – C₄H₉), 239 (49%, M/2), 183 (7%, 239 – C₄H₉), 127 (5%, 183 – C₄H₉), 57 (100%).
- 20:** UV (95proz. Äthanol): 279 (4.3). – MS: 386 (25%, M⁺), 295 (30%, M – C₇H₇), 165 (6%, Fluorenyl), 106 (76), 105 (27), 91 (100).
- 21:** UV (Methanol): 244 (4.3), 322 (4.2). – MS: 313 (100%, M⁺), 312 (30%, M – H), 210 (31%, C₁₄H₁₀S), 178 (5%, Ph – C≡C – Ph), 165 (22%, Fluorenyl), 105 (11%), 103 (1%, Ph – CN), 91 (6%, C₇H₇), 77%, C₆H₅).
- 22:** IR: 1590, 1540. – UV (95proz. Äthanol): 252 (3.2), ca. 320 (sh), 354 (3.2). – ¹H-NMR: ca. 7.0 (m). – MS: 359 (100%, M⁺), 358 (40%, M – H), 282 (75%, M – C₆H₅), 280 (12%), 194 (2%, M – C₁₃H₁₁), 178 (37%, C₁₄H₁₀), 165 (42%, C₁₃H₁₁), 115 (3%, C₈H₅N), 77 (8%, C₆H₅).
- 25a:** IR: 3220, 3050 (NH), 1535 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.91 und 1.11 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), 1.08 (*tert*-Butyl), ca. 1.9 (m, CH – CS und Isopropyl-CH), 3.13 (d, *J* = 5 Hz, N-CH₃), ca. 7.1 (NH).
- 25b:** IR: 3250 (NH), 1515 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.90 und 1.05 (d, *J* = 6 Hz, Isopropyl-CH₃), 1.03 (*tert*-Butyl), ca. 2.0 (m, CH – CS und Isopropyl-CH), 4.63 (d, *J* = 6 Hz, N-CH₂), ca. 7.1 (NH), 7.17 (C₆H₅). – MS: 263 (19%, M⁺), 206 (69%, M – C₄H₉), 91 (100%, C₇H₇), 57 (15%, C₄H₉).
- 25c:** IR: 3240 (NH), 1515 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.94 und 1.06 (d, *J* = 6 Hz, C-Isopropyl-CH₃), 1.08 (*tert*-Butyl), 1.23 (d, *J* = 7 Hz, N-Isopropyl-CH₃), 2.14 (mc, CH – CS und C-Isopropyl-CH), 4.77 (m, N-Isopropyl-CH), ca. 7.1 (NH).
- 25d:** IR: 3160 (NH), 1595 (Ar), 1505 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 1.02 und 1.13 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), 1.13 (*tert*-Butyl), ca. 1.7 (m, CH – CS und Isopropyl-CH), ca. 7.2 (m, C₆H₅), ca. 8.4 (NH).
- 25e:** IR: 3320 (NH), 1515 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 1.05 (*tert*-Butyl), 1.67 (CH), 3.08 (d, *J* = 5 Hz, N-CH₃), 7.19 (NH). – MS: 201 (43%, M⁺), 186 (7%, M – CH₃), 168 (6%, M – SH), 145 (20%, M – C₄H₉), 144 (11%, M – C₄H₉), 130 (98%, 145 – CH₃), 89 (100).
- 25f:** IR: 3320 (NH), 1515 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.87 und 1.28 (C-CH₃), ca. 1.5 (m, Ring-CH₂), 3.10 (d, *J* = 5 Hz, N-CH₃), 7.2 (NH).
- 25g:** IR: 3315 (NH), 1510 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.88 und 1.27 (C-CH₃), ca. 1.5 (m, Ring-CH₂), 4.67 (d, *J* = 5 Hz, N-CH₂), 7.1 (NH), 7.16 (C₆H₅).
- 25h:** IR: 3290 (NH), 1510 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.88 und 1.27 (Cyclohexan-CH₃), 1.23 (d, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH₃), ca. 1.4 (m, Ring-CH₂), 4.76 (Septett, *J* = 7 Hz, Isopropyl-CH), 7.0 (NH).
- 25i:** IR: 3280 (NH), 1510 (Thioamid B). – ¹H-NMR: 0.95 (*tert*-Butyl), ca. 1.5 (m, Ring-CH), 3.13 (d, *J* = 5 Hz, N-CH₃), 7.6 (NH).

Cycloaddition von **1a** und Thiobenzophenon (**5b**): 0.57 g (3.65 mmol) **1a** und 0.69 g (3.5 mmol) **5b** wurden während 1 d bei 150°C gehalten. PSC mit Dichlormethan/Petroläther = 1:4 (v/v) gab 0.51 g (41%) **6b** (vgl. Tab. 3 und 4).

Demgegenüber ließ sich aus **1b** und **5b** (1 d bei 170°C) kein Cycloaddukt vom Typ **6** isolieren. Hauptprodukt war Tetraphenyläthylen (53%, bez. auf **5b**, mit dem Schmp. 228–230°C, Lit.²⁶⁾ 223–224°C).

Versuch zur Umsetzung von 3f mit dem Thioketen 1a: 27 mg (0.09 mmol) **3f** und 40 mg (0.26 mmol) **1a** wurden für 17 h auf 180°C erhitzt. Durch PSC wurde **3f** praktisch quantitativ zurückgewonnen; **6a** ließ sich auch mit Hilfe analytischer DC nicht nachweisen. Entsprechend verlief ein Versuch mit **1a** und **3b**.

Umsetzung von 3a mit Phenylisocyanat: 0.29 g (1 mmol) **3a** und 0.38 g (3.2 mmol) Phenylisocyanat wurden 2 d bei 170°C gehalten. Das so erhaltene braune Öl enthielt nach dem IR-Spektrum (Bande bei 1760 cm⁻¹, Lit.⁷⁾ 1761 cm⁻¹) **1a**. PSC mit Essigester/Petroläther = 1:2 (v/v) ergab neben 0.05 g (17%) unumgesetztem **3a** 5 mg (3%) **15a**, 0.11 g (30%) **8** (Schmp. 230–234°C, Lit.¹³⁾ 225–226°C) und 0.03 g (11%) **9** (Schmp. 113–115°C, Lit.¹³⁾ 107–108°C). IR- und NMR-Daten von **8** und **9** stimmten mit den Literaturangaben¹³⁾ überein; MS-Daten von **9** finden sich in Tab. 4.

Darstellung des Lactams 11: 0.77 g (5 mmol) Di-*tert*-butylketen (**10**)²⁸⁾ und 0.72 g (5.5 mmol) **2a** wurden 21 h auf 100°C und 18 h auf 120°C erhitzt. PSC lieferte neben 0.18 g unumgesetztem **2a** 1.06 g (91%, bez. auf umgesetztes **2a**) **11** (Tab. 3 und 4).

Pyrolyse des N-Benzylidenbenzylamins (2c): 0.39 g (2 mmol) **2c** wurden während 43 h auf 200–205°C erhitzt. PSC des resultierenden gelblichen Festkörpers mit Dichlormethan/Petroläther = 2:1 (v/v) lieferte 0.08 g **20** (Schmp. 167–167.5°C, Lit.²⁴⁾ 164°C).

Kinetische Messungen: Äquimolare Mengen **1b** bzw. **10** und **2a** in der in Tab. 2 angegebenen Konzentration wurden in 0.5 ml des verwendeten Lösungsmittels im auf 100 bzw. 120°C geheizten Thermostaten gehalten. In geeigneten Zeitabständen wurden die Proben entnommen und im gedehnten (4 Hz/cm) ¹H-NMR-Spektrum die Intensität der *tert*-Butyl-Signale von **1b** bzw. **10** und dem sich bildenden **3g** bzw. **11** durch mehrere Integrale gemessen. Die Meßzeit (Geräte-temperatur 37°C) wurde nicht als Reaktionszeit gewertet. Die Auswertung folgte den bekannten Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung bei gleicher Konzentration der Reaktanden¹⁶⁾. Dabei konnte die Rückreaktion vernachlässigt werden, weil sich auch nach ca. 100stdg. Erhitzen einer 1 M Lösung von **3g** in α -Picolin oder Dimethylformamid auf 120°C kein Anzeichen für die Bildung von **1b** feststellen ließ. Der Fehler der in Tab. 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten wird aus der Streuung der Werte verschiedener Meßreihen auf $\pm 10\%$ geschätzt. Die Bestimmung der Reaktionsordnung nach der Methode der Halbwertszeiten¹⁶⁾ lieferte in Dimethylformamid Werte zwischen 1.81 und 2.03 und in α -Picolin Werte zwischen 2.01 und 2.08 (vgl. Tab. 2).

²⁸⁾ M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2498 (1960).

²⁹⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).