

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XIII¹⁾**Struktur und Reaktionsverhalten der 1:1-Addukte aus 3-Dialkylamino-2,2-dimethyl-2H-azirinen und Kohlenstoffdisulfid**

Ernst Schaumann*, Erwin Kausch, Susanne Grabley und Helmut Behr

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

Eingegangen am 19. Juli 1977

Die Azirine **1a–c** reagieren mit Kohlenstoffdisulfid zu 1:1-Addukten **4**, die im Kristall als Dipol **B**, in der Schmelze jedoch als Isothiocyanate **A** vorliegen. In der Wärme isomerisieren **4a, c** bevorzugt zu **10a, c**, während **4b** überwiegend zu **11** und dem Methacrylsäurethioamid **12b** spaltet. Bei Protonierung, Methylierung, Hydrolyse und Thiolyse reagiert **4** aus dem unter den Reaktionsbedingungen spektroskopisch nicht nachweisbaren Valenztautomeren **4B** zu **15–18**. Amine fangen das Isomere **4A** ab und geben über die Thioharnstoffe **21** die Dithiohydantoine **22**. Mit einfachen primären Aminen tritt eine Folgereaktion der 5-Thion-Gruppe in **22** zu den 5-Imino-2-thiohydantoinen **25** ein.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XIII¹⁾**Structure and Reactivity of the 1:1-Adducts from 3-Dialkylamino-2,2-dimethyl-2H-azirines and Carbon Disulfide**

The azirines **1a–c** react with carbon disulfide to give 1:1-adducts **4**, which in the crystal exist as dipoles **B** but in the melt as isothiocyanates **A**. On heating, **4a, c** isomerize preferentially to yield **10a, c**, whereas for **4b** splitting to **11** and methacrylic thioamide **12b** predominates. On protonation, methylation, hydrolysis, and thiolysis, **4** reacts as the valence tautomeric species **B**, though this is spectroscopically undetectable under the reaction conditions, and **15–18** are isolated. Amines trap the isomer **4A** and give the dithiohydantoin **22** with the intermediacy of the thioureas **21**. With simple primary amines a secondary reaction of the C-5 thiono group in **22** leads to the 5-imino-2-thiohydantoin **25**.

Das aus dem Azirin **1a** und Kohlenstoffdisulfid erhältliche 1:1-Addukt liegt in kristalliner Form nach dem Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse als 1,4-Dipol **4aB** vor, während die für die Lösung gemessenen spektroskopischen Daten auf das ringoffene Isomere **4aA** deuten²⁾. Zu dem gleichen Ergebnis kam unabhängig von uns eine Schweizer Arbeitsgruppe³⁾. Die vorliegende Arbeit bezieht jetzt auch die am exocyclischen Stickstoff höher

¹⁾ XII. Mittel.: E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. 111, 1475 (1978), vorstehend.

²⁾ E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska und R. Klaska, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1977, 466.

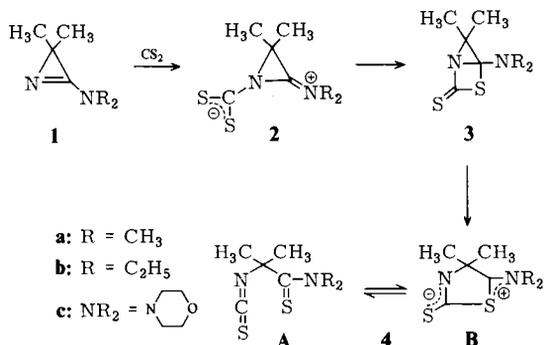
³⁾ S. Chaloupka, H. Heimgartner, H. Schmid, H. Link, P. Schönholzer und K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 59, 2566 (1976).

substituierten Azirine **1b**, **c** ein und prüft, unter welchen Bedingungen Reaktionen aus der Form **A** bzw. aus **B** erfolgen.

Darstellung und Stabilität der 1 : 1-Addukte **4**

Die Umsetzung des Azirins **1b** mit Kohlenstoffdisulfid verläuft ebenso glatt wie bei **1a** und führt in guten Ausbeuten zu einem 1:1-Addukt, das als destillierbares Öl anfällt. Das IR-Spektrum (Film) zeigt eine starke Absorption bei 2060 cm^{-1} , während im CN-Doppelbindungsbereich keine Bande auftritt (Tab. 2). Damit liegt **4b** „in der Schmelze“ wie gelöstes **4a** als Isothiocyanat **4bA** vor. Allmählich scheiden sich aus dem Öl jedoch Kristalle ab, die analytisch mit **4bA** identisch sind, in deren IR-Spektrum (KBr) aber die Heterocumulenen-Absorption fehlt, während bei 1590 cm^{-1} eine Imonio-Bande entsprechend der dipolaren Struktur **4bB** gefunden wird. Trotz der aus dem um ca. 60°C tieferen Schmelzpunkt (Tab. 1) ersichtlichen schlechteren Packung der Moleküle im Kristallgitter liegt also im festen Zustand wie bei **4a** die cyclische Form **4bB** vor.

Formelschema 1



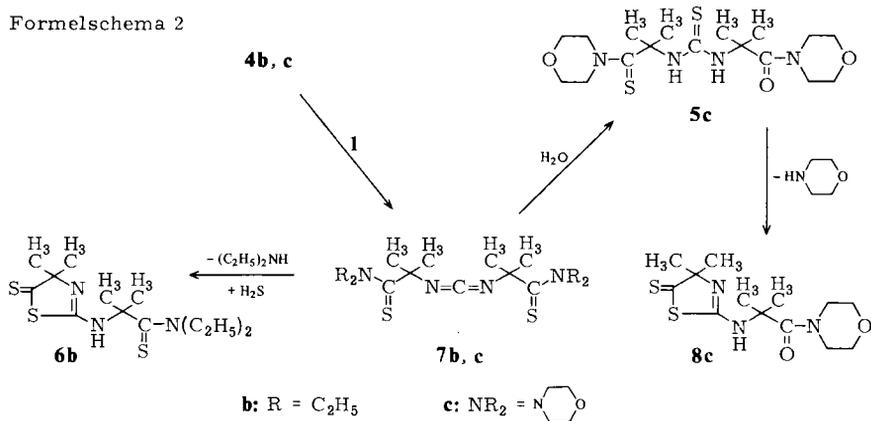
Auf einen Nebenweg der Reaktion läßt die Isolierung von **6b** aus dem Rückstand der Destillation von **4b** schließen. Die Bildung dieses Produktes wird aus der Umsetzung des Isothiocyanats **4bA** mit unumgesetztem **1b** verständlich, die – wie für Alkylisothiocyanate bereits berichtet wurde⁴⁾ – zu Carbodiimiden **7** führen sollte. **7b** reagiert dann offenbar mit aus der Zersetzung von **4b** entstehendem Schwefelwasserstoff zu einem Thioharnstoff, der Diethylamin eliminiert und so **6b** ergibt.

Im Gegensatz zu **1a**, **b** reagiert **1c** nur zögernd mit Kohlenstoffdisulfid zu **4**. Bei Umsetzung äquimolarer Mengen wird der in der Umsetzung mit **1b** beobachtete Nebenweg zur Hauptreaktion, und aus dem Ansatz läßt sich das Carbodiimid **7c** kristallisieren. Danach ist bereits gebildetes **4cA** in der Umsetzung mit **1c** ein reaktiveres Heterocumulenen als Kohlenstoffdisulfid. Aus der Mutterlauge wird hier chromatographisch **5c** erhalten. Der ungewöhnliche Verlauf der Hydrolyse zu einem Thioharnstoff unter gleichzeitiger Umwandlung einer Thiomorpholid-Gruppe in das entsprechende Amid legt das ¹H-NMR-Spektrum durch die magnetische Nichtäquivalenz der beiden Paare geminaler Methylgruppen und der Morpholino-Reste nahe und wird aus einem **4A** \rightleftharpoons **4B** entsprechenden Gleichgewicht von **7** mit einer besonders hydrolyseempfindlichen dipolaren Species

⁴⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. **110**, 820 (1977).

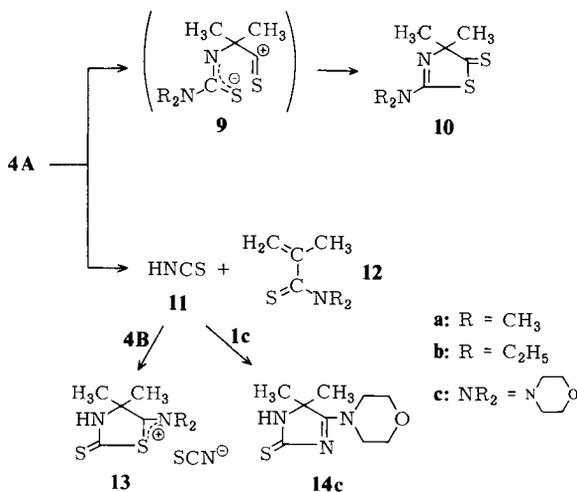
verständlich^{4, 5)}. Unter den Bedingungen der Aufarbeitung spaltet **5c** partiell Morpholin ab und ergibt das Thiazolin-Derivat **8c**. **6b** und **8c** sind mit endocyclischer CN-Doppelbindung formuliert; das Tautomere mit exocyclischer C=N-Bindung ist jedoch nach den vorliegenden Daten nicht auszuschließen.

Formelschema 2



Wird in der Umsetzung von **1c** mit Kohlenstoffdisulfid das Heterocumulen in größerem Überschuß eingesetzt, so geht der Anteil an **7c** merklich zurück, und bei einem Molverhältnis von 1:100 wird in guter Ausbeute wie in der Reaktion mit **1a, b** das 1:1-Addukt **4** zum Hauptprodukt. Die oben für **4b** angewandten spektroskopischen Kriterien zeigen, daß das primär erhaltene Öl als Valenztautomeres **4cA** vorliegt, während dem Festkörper die Struktur **4cB** zukommt.

Formelschema 3



⁵⁾ E. Schaumann, E. Kausch, K.-H. Klaska und B. Metz, *Naturwissenschaften* **64**, 528 (1977).

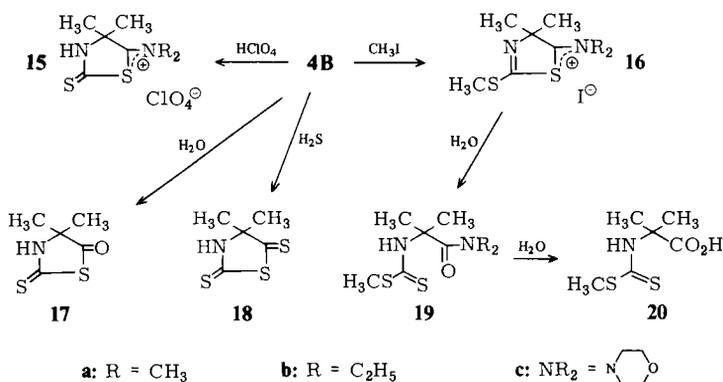
Eine bemerkenswerte Folgereaktion von **4aA** ist die thermische Isomerisierung zum Thiazolinthion **10a**, die sich über einen intermediären 1,3- bzw. 1,5-Dipol verstehen läßt^{3, 6, 7)}. Bei längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur, besser jedoch beim Erwärmen auf 140°C entsteht aus **4c** entsprechend **10c**. Parallel dazu spaltet **4c** bei der Thermolyse nach Art einer Retro-En-Reaktion zu (Iso)Thiocyansäure (**11**) und dem Methacrylsäurederivat **12**. Die Bildung von **11** gibt sich dabei in der Abfangreaktion durch noch vorhandenes **4** in der Dipol-Formulierung **B** zum Thiocyanat **13** zu erkennen. In geringem Maße findet offenbar die Spaltungsreaktion zu **11** und **12** bereits *in situ* bei der Darstellung von **4c** statt; denn hier läßt sich **14c** als Produkt aus **1** und **11**⁷⁾ nachweisen.

4b erweist sich bei 140°C als ähnlich instabil wie **4a**, c. Ein auffallender Gegensatz ist jedoch, daß hier die Isomerisierung zu **10b** nur in ganz untergeordnetem Maße erfolgt und die Spaltung zu **11** und **12b** zur Hauptreaktion wird. Auch ein Zusatz von Triethylamin entsprechend der für die Bildung von **10a** vermuteten Basenkatalyse³⁾ brachte keine Veränderung der Produktverteilung.

Reaktionen aus der Dipol-Form **4B**

Die Bildung von **13** unter Bedingungen, bei denen der Dipol **4B** nicht nachweisbar ist, ermutigt zu dem Versuch, auch für gelöstes **4** trotz der eindeutig für die ausschließliche Anwesenheit von **4A** sprechenden spektroskopischen Befunde durch chemische Reaktionen das Isomere **B** nachzuweisen. Tatsächlich lassen sich in für Dipole charakteristischen Reaktionen⁸⁾ aus **4** in Lösung die Perchlorate **15** und die Methylierungsprodukte **16** erhalten, die durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten eindeutig charakterisiert sind (Tab. 1, 2). Für **16b** führten wir außerdem einen basenkatalysierten hydrolytischen Abbau zu **19b** durch, das aus einem von der Isothiocyanat-Form **4A** abgeleiteten hypothetischen Methylierungsprodukt der Thioamid-Gruppe nicht entstehen kann. Die für **16a** durchgeführte saure Hydrolyse ergab wahrscheinlich über **19a** das Aminosäure-Derivat **20**. Auch die im neutralen oder sauren Medium leicht eintretende Hydrolyse

Formelschema 4



⁶⁾ E. Kausch, Dissertation, Univ. Hamburg 1976.

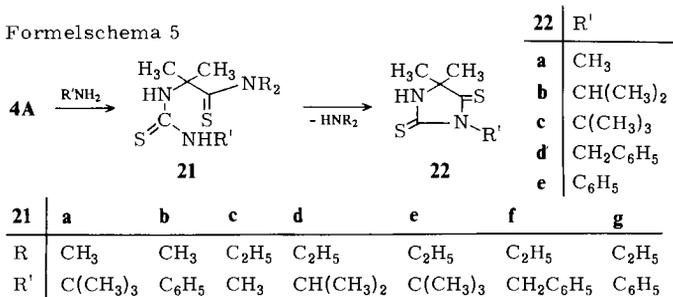
⁷⁾ E. Schaumann, S. Grabley, K.-D. Seidel und E. Kausch, Tetrahedron Lett. **1977**, 1351.

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

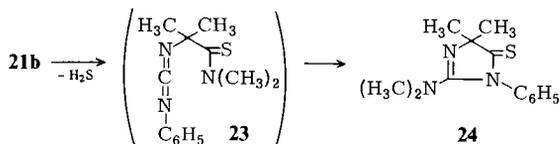
zu **17** läßt sich gut durch nucleophilen Angriff von Wasser auf das Isomere **4B** verstehen, das in Gegenwart von Wasser offenbar laufend aus **4A** nachgebildet wird. Außerdem entsteht bei der Hydrolyse Schwefelwasserstoff, der sich auch durch Zersetzung von **4** in unspezifischer Weise bildet (vgl. die Isolierung von **6b**) und für **4a, c** zum Thiohyseprodukt **18** führt.

Reaktion von **4A** mit Aminen

Die Umsetzung von **4b, c** mit **1** zu den Carbodiimiden **7** läßt sich durch elektrophilen Angriff der Isothiocyanat-Form **4A** auf den endocyclischen Stickstoff in **1** als ersten Reaktionsschritt verstehen. Im Anschluß daran liegt es nahe, **4** auch mit einfachen Nucleophilen umzusetzen, wobei sich Amine als bekannte Reagentien zur Charakterisierung von Isothiocyanaten besonders anbieten. Die zu erwartenden Thioharnstoff-Derivate **21a, b** lassen sich bei der Umsetzung von **4a** mit *tert*-Butylamin oder Anilin nicht fassen. Stattdessen wird bereits *in situ* Dimethylamin eliminiert, und man erhält die Dithiohydantoine **22c, e**. Danach greift das terminale Stickstoffatom der Thioharnstoff-Gruppe in **21** nucleophil die Thiocarbonyl-Struktur des Thioamid-Systems an; ein durch den entsprechenden Angriff des Schwefels im Thioharnstoff-Teil zu formulierendes Thiazolin-Derivat (vgl. **5** → **8**) scheidet nach den IR-spektroskopischen Daten (Tab. 2) aus.



Formelschema 6



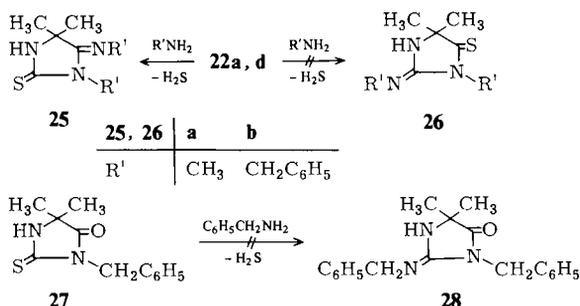
In der Umsetzung von **4a** mit Anilin wird eine interessante Nebenreaktion beobachtet. Partiiell spaltet der Thioharnstoff **21b** offenbar Schwefelwasserstoff ab, und das entstehende Carbodiimid **23** isomerisiert sich analog zur Reaktion **4** → **10** zum Imidazolin **24**.

4b reagiert mit primären Aminen ähnlich leicht wie **4a**. Der Diethylamino-Rest erweist sich jedoch als schlechtere Austrittsgruppe, so daß hier in der Umsetzung mit *tert*-Butylamin das Thioharnstoff-Derivat **21e** isoliert werden kann.

Mit einfachen primären Aminen gehen die Dithiohydantoine **22** eine bemerkenswerte Folgereaktion ein. In Gegenwart überschüssigen Methylamins läßt sich das aus **4b**

gebildete **22a** nicht fassen, sondern erleidet eine Aminolyse zu **25a**. Ähnlich ergibt die Umsetzung von **4b** mit Benzylamin neben **22d** das Imino-Derivat **25b**. Daß tatsächlich die Thion-Struktur an C-5 in eine Imino-Gruppe übergegangen ist und nicht die an C-2 (Bildung von **26**), wird durch die UV-Daten nahegelegt. Nach Literaturangaben tritt bei Thioharnstoffen der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang als intensive Bande bei ca. 255 nm auf⁹⁾. In diesem Bereich liegt entsprechend die Hauptbande von **25b** (264 nm) und auch der Modellverbindung **27**⁴⁾ (268 nm), während in mit **26** vergleichbaren *N*-Acylthioamiden die entsprechende Absorption um ca. 20 nm bathochrom verschoben ist⁹⁾.

Formelschema 7



Ein weiterer Beleg für die Struktur **25** kann darin gesehen werden, daß bei **27** Versuche erfolglos blieben, die 2-Thion-Gruppe mit überschüssigem Benzylamin in den Benzylimino-Rest zu überführen. Auch bei Dithiouracil-Derivaten wurde nach Literaturangaben stets Reaktion des Thioamid-Teils mit Aminen beobachtet¹⁰⁾. Insgesamt bringt die Umwandlung von **4** mit der äquivalenten Menge oder überschüssigem Amin eine interessante Bereicherung der aus den Azirinen **1** und Heterocumulenen erhältlichen Produktpalette.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: T 60 und NV 14, Varian, Tetramethylsilan als innerer Standard. — UV-Spektren: Modell 137 UV, Perkin-Elmer. — IR-Spektren: Spektrometer 257 und 297, Perkin-Elmer. — Massenspektren: Gerät CH 7, Varian MAT. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. — Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel PF₂₅₄ auf Aluminiumplatten 20 × 90 cm², Schichtdicke ca. 2 mm.

Spektroskopische und physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Azirine 1 mit Kohlenstoffdisulfid: 10 mmol **1**¹¹⁾ werden mit der doppelten molaren Menge (für **1a, b**) oder einem hundertfachen Überschuß (für **1c**) Kohlenstoffdisulfid gut durchmischt und 2 d (für **1a, b**) bzw. 3 Wochen (für **1c**) bei Raumtemp. stehengelassen. **4a** fällt kristallin aus dem Ansatz aus und kann aus Aceton/Ether umkristallisiert werden (Ausb. 98% — Daten in Lit.^{2,3)}). **4b, c** werden durch vorsichtige Destillation i. Vak. erhalten: nach einigen d bei $-20^\circ C$ scheiden sich aus den zunächst erhaltenen Ölen Kristalle des Isomeren **B** ab.

⁹⁾ J. Fabian, H. Viola und R. Mayer, *Tetrahedron* **23**, 4323 (1967).

¹⁰⁾ J.-L. Fourrey, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 297, und dort zitierte Literatur.

¹¹⁾ M. Rens und L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765; M. Rens, Dissertation, Université Catholique de Louvain 1973.

Tab. 1. Physikalische Daten und Analysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	X
4b	5-Diethylimonio-4,4-dimethyl-2-thiazolin-2-thiolat	42–45 (78/0.01)	C ₉ H ₁₆ N ₂ S ₂ (216.4)	Ber. 49.96 Gef. 50.62	7.45 7.86	12.95 12.91	29.64 29.45	
4c	4,4-Dimethyl-5-morpholinio-2-thiazolin-2-thiolat	36.5–38 (90/0.01)	C ₉ H ₁₄ N ₂ OS ₂ (230.4)	Ber. 46.93 Gef. 46.82	6.13 6.24	12.16 12.09	27.84 27.69	
5c	N-[α-(Morpholinocarbonyl)isopropyl]-N'-{α- [(morpholino)thiocarbonyl]isopropyl}thioharnstoff	184–187	C ₁₇ H ₃₀ N ₄ O ₃ S ₂ (402.6)	Ber. 50.72 Gef. 50.45	7.51 7.42	13.92 13.81	15.93 15.77	
6b	2-[α-(Diethylthiocarbamoyl)isopropylamino]-4,4- dimethyl-2-thiazolin-5-thion	154–157	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ S ₃ (317.5)	Ber. 49.17 Gef. 49.01	7.30 7.43	13.23 12.94	30.29 30.33	
7c	Bis{α-[(morpholino)thiocarbonyl]isopropyl}- carbodiimid	125–126	C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O ₂ S ₂ (384.6)	Ber. 53.10 Gef. 53.14	7.34 7.42	14.57 14.78	16.68 16.74	
8c	4,4-Dimethyl-2-[α-(morpholinocarbonyl)- isopropylamino]-2-thiazolin-5-thion	225–229	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ S ₂ (315.5)	Ber. 49.50 Gef. 49.38	6.71 6.69	13.32 13.25	20.33 20.16	
12b	N,N-Diethyl-2-(methylthioacrylamid	(64/0.01)	C ₈ H ₁₅ NS (157.3)	Ber. 61.09 Gef. 60.84	9.61 9.59	8.91 8.91	20.39 20.75	
12c	2-(Methyl)thioacrylomorpholid	71–72.5	C ₈ H ₁₃ NOS (171.3)	Ber. 56.11 Gef. 56.24	7.65 7.76	8.18 8.08	18.72 18.62	
13b	(4,4-Dimethyl-2-thioxothiazolidin-5-yliden)- diethylammonium-thiocyanat	160–163 (Zers.)	[C ₉ H ₁₇ N ₂ S ₂]SCN (275.5)	Ber. 43.60 Gef. 43.56	6.22 6.29	15.25 15.32	34.92 34.88	
13c	N-(4,4-Dimethyl-2-thioxothiazolidin-5-yliden)- morpholinium-thiocyanat	174–180 (Zers.)	[C ₉ H ₁₅ N ₂ OS ₂]SCN (289.4)	Ber. 41.50 Gef. 41.19	5.22 5.28	14.52 14.40	33.23 33.15	
14c	5,5-Dimethyl-4-morpholino-3-imidazolin-2-thion	> 350	C ₉ H ₁₅ N ₃ OS (213.3)	Ber. 50.68 Gef. 50.62	7.09 7.09	19.70 19.56	15.03 15.11	
15b	(4,4-Dimethyl-2-thioxothiazolidin-5-yliden)diethyl- ammonium-perchlorat	193–194 (Zers.)	[C ₉ H ₁₇ N ₂ S ₂]ClO ₄ (316.8)	Ber. 34.12 Gef. 33.99	5.41 5.43	8.84 8.85	20.24 20.36	11.19 (Cl)

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C]/Torr)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	S	Analyse N S	X
15c	N-(4,4-Dimethyl-2-thioxothiazolidin-5-yliden)-morpholinium-perchlorat	ab 230 (Zers.)	$[C_8H_{14}N_2OS_2]ClO_4$ (330.8)	Ber. 32.68 Gef. 32.73	4.57 4.56	8.47 8.45	19.38 19.44	10.72 10.89	(Cl)
16b	(4,4-Dimethyl-2-methylthio-2-thiazolin-5-yliden)-diethylammonium-iodid	197–198 (Zers.)	$[C_{10}H_{19}N_2S_2]I$ (338.3)	Ber. 33.52 Gef. 33.47	5.34 5.40	7.82 7.82	17.90 17.74	35.42 35.28	(I)
16c	N-(4,4-Dimethyl-2-methylthio-2-thiazolin-5-yliden)-morpholinium-iodid	194–196 (Zers.)	$[C_{10}H_{17}N_2OS_2]I$ (372.3)	Ber. 32.26 Gef. 32.35	4.60 4.60	7.52 7.51	17.22 17.34	34.09 34.12	(I)
18	4,4-Dimethyl-2,5-thiazolidindithion	156–158 (Zers.)	$C_5H_7NS_3$ (177.3)	Ber. 33.87 Gef. 33.75	3.98 3.97	7.90 7.88	54.25 54.12		
19b	[α -(Diethylcarbamoyl)isopropyl]dithiocarbamid-säure-methylester	159–159.5	$C_{10}H_{20}N_2OS_2$ (248.4)	Ber. 48.35 Gef. 48.27	8.12 8.29	11.28 11.13	25.82 25.50		
20	α -[(Methylthiocarbonyl)amino]isobuttersäure	130–135	$C_6H_{11}NO_2S_2$ (193.3)	Ber. 37.28 Gef. 37.62	5.75 5.80	7.25 7.28	33.18 32.80		
21e	5-tert-Butyl-2,2-dimethyldithiohydantoinsäure-diethylamid	150–152	$C_{13}H_{27}N_3S_2$ (289.5)	Ber. 53.93 Gef. 54.18	9.40 9.51	14.51 14.56	22.15 21.98		
22b	3-Isopropyl-5,5-dimethyldithiohydantoin	140–141	$C_8H_{14}N_2S_2$ (202.3)	Ber. 47.49 Gef. 47.34	6.97 6.96	13.84 13.85	31.69 31.44		
22c	3-tert-Butyl-5,5-dimethyldithiohydantoin	101–102	$C_9H_{16}N_2S_2$ (216.4)	Ber. 49.96 Gef. 50.03	7.45 7.58	12.95 12.98	29.64 29.61		
24	2-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-phenyl-1-imidazol-4-thion	59–61 (247.4)	$C_{13}H_{17}N_3S$ (247.4)	Ber. 63.12 Gef. 63.06	6.93 7.00	16.99 16.92	12.96 12.99		
25a	1,4,4-Trimethyl-5-methylimino-2-imidazolidinthion	165–168 (171.3)	$C_7H_{13}N_3S$ (171.3)	Ber. 49.09 Gef. 48.90	7.65 7.69	24.54 24.18	18.72 18.70		
25b	1-Benzyl-5-benzylimino-4,4-dimethyl-2-imidazolidinthion	92–93	$C_{19}H_{21}N_3S$ (323.5)	Ber. 70.55 Gef. 70.22	6.54 6.55	12.99 12.82	9.91 9.80		

Der Destillationsrückstand von **4b** ließ sich schichtchromatographisch (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C, 1:1) auftrennen und ergab 0,6% **6b** und 0,2% **10b**, das nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte (Tab. 2).

Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Roh-Ausb. an **4c** betrug 90% neben ca. 8% **7c** und ca. 2% **14c**.

Umsetzung von 1c mit der äquimolaren Menge Kohlenstoffdisulfid: 3,08 g (20 mmol) **1c** wurden mit 1,52 g (20 mmol) Kohlenstoffdisulfid **1d** bei 20°C gehalten. Verdünnen mit Aceton und vorsichtige Zugabe von Essigester/Petrolether führte zur Abscheidung von 1,61 g (42%) **7c**. Schichtchromatographie der Mutterlauge (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C/Aceton, 10:3:1) ergab 0,69 g (17%) **5c**, 0,25 g (8%) **8c** und 0,11 g (5%) **14c**. Bei Umsetzung von 2,31 g (15 mmol) **1c** mit 2,28 g (30 mmol) Kohlenstoffdisulfid fiel die Roh-Ausb. an **7c** auf 0,81 g (28%), und ¹H-NMR-spektroskopisch konnten ca. 70% **4c** nachgewiesen werden.

Thermolyse der Addukte 4: 3,0 mmol **4b, c** wurden 2–3 h auf 140°C erhitzt und die Ansätze schichtchromatographisch mit Essigester aufgetrennt. Aus **4b** wurden 63% **12b** und 14% **13b** erhalten. Die Zersetzung von **4c** führte zu 44% **10c**, 15% **12c**, 7% **13c** und 11% **18**.

Nach 10 Wochen bei Raumtemp. ergab **4c** 12% **10c**, Schmp. 85–86,5°C (Lit.³⁾ 79–80°C mit übereinstimmenden IR- und ¹H-NMR-Daten) und 45% **18**. **4a** lagerte sich bei Raumtemp. in Chloroform innerhalb von 10 d mit einer Ausb. von 86% in **10a** um (Schmp. ca. 10°C, Sdp. 60°C/0,02 Torr; Lit.³⁾ Sdp. 140°C/8 Torr mit übereinstimmenden IR-, UV-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten).

Tab. 2. Spektroskopische Daten der neu dargestellten Verbindungen: IR: Charakteristische Banden [cm⁻¹], wenn nicht anders angegeben KBr-Preßlinge. UV: λ_{max} [nm] (lg ε). ¹H-NMR: δ, Kopplungskonstanten [Hz], nicht näher bezeichnete Signale sind Singulets, Lösungsmittel, wenn nicht anders angegeben, CDCl₃, MS: 70 eV, m/e (%), Zuordnung).

4b:	IR: 1590 (C=N [⊕]), als Film vermessene Schmelze: 2060 (N=C=S), 1490 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.26 (t, J = 7; 6H, NCH ₂ CH ₃), 1.78 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.82 (q, J = 7; 4H, NCH ₂ CH ₃)
4c:	IR: 1580 (C=N [⊕]), als Film vermessene Schmelze: 2060 (N=C=S), 1465 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.82 (6H), C(CH ₃) ₂ , 3.7–4.4 (m; 8H, NCH ₂ CH ₂)
5c:	IR: 3330, 3250 (NH), 1605 (C=O), 1525 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.53 und 1.73 (6H + 6H, 2C(CH ₃) ₂), 3.67 (8H, CO[N(CH ₂ CH ₂) ₂ O]), 3.76 und 4.32 (mc; 4H + 4H, CS[N(CH ₂ CH ₂) ₂ O]), 6.7 und 7.1 (breit, 2H, 2NH)
6b:	IR: 3205 (NH), 1640 (C=N), 1515, 1490 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: (Tautomerengemisch?) 1.24 (t, J = 7; 6H, NCH ₂ CH ₃), 1.42 und 1.81 (12H, 2C(CH ₃) ₂), 3.9 (q, J = 7; 4H, NCH ₂ CH ₃)
7c:	IR: 2120 (N=C=N), 1465 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.66 (12H, 2C(CH ₃) ₂), 3.8 und 4.3 (mc; 16H, NCH ₂ CH ₂)
8c:	IR: 3340 (NH), 1620 (C=O), 1580 (C=N). – ¹ H-NMR: 1.36 und 1.80 (6H + 6H, 2C(CH ₃) ₂), 3.83 (8H, NCH ₂ CH ₂), 5.0 (breit, 1H, NH)
10b:	IR (Film): 1625 (C=N), 1110 (C=S). – ¹ H-NMR: 1.17 (t, J = 7; 6H, NCH ₂ CH ₃), 1.47 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.28 (q, J = 7; 4H, NCH ₂ CH ₃). – MS: 216 (4, M ⁺), 201 (5, M – CH ₃), 140 (100, M – CS ₂), 125 (19, 201 – CS ₂ oder 140 – CH ₃), 111 (64, 140 – C ₂ H ₅)
12b:	IR (Film): 1635 (C=C), 1495 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.23 und 1.27 (t, J = 7; 3H + 3H, NCH ₂ CH ₃), 2.05 (m; 3H, =CCH ₃), 3.61 und 4.00 (q, J = 7; 2H + 2H, NCH ₂ CH ₃), 4.85–4.95 (m; 2H, H ₂ C=)
12c:	IR: 1630 (C=C), 1480 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR: 1.97 (m; 3H, =CCH ₃), 3.6–4.3 (m; 8H, NCH ₂ CH ₂), 4.68–4.85 (m; 2H, H ₂ C=)
13b:	IR: 3070 und 2650–2850 (NH), 2060 (SCN [⊖]), 1615 (C=N [⊕]), 1520 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR (CD ₃ CN): 1.39 und 1.42 (t, J = 7; 3H + 3H, NCH ₂ CH ₃), 1.88 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.77 und 4.02 (q, J = 7; 2H + 2H, NCH ₂ CH ₃)
13c:	IR: 3070 und 2700–2800 (NH), 2050 (SCN [⊖]), 1620 (C=N [⊕]), 1525 (Thioamid-B). – ¹ H-NMR ([D ₆]DMSO): 1.35 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.9–3.7 (m; 8H, NCH ₂ CH ₂), ca. 11 (breit, 1H, NH)

Tab. 2 (Fortsetzung)

14c:	IR: 3270 (NH), 1585 (C=N). — ¹ H-NMR (CD ₃ CN): 1.57 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.78 (8H, NCH ₂ CH ₂), 8.2 (breit, 1H, NH)
15b:	IR: 3200 und 2700–2850 (NH), 1620 (C=N [⊕]), 1515 (Thioamid-B), 1100 (ClO ₄ [⊖]). — ¹ H-NMR (CD ₃ CN): 1.41 und 1.46 (t, J = 7; 3H + 3H, NCH ₂ CH ₃), 1.88 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.82 und 4.05 (q, J = 7; 2H + 2H, NCH ₂ CH ₃)
15c:	IR: 3200 (NH), 1620 (C=N [⊕]), 1510 (Thioamid-B), 1100 (ClO ₄ [⊖]). — ¹ H-NMR (CD ₃ CN): 1.77 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.7–4.1 (m; 8H, NCH ₂ CH ₂), ca. 11 (breit, 1H, NH)
16b:	IR: 1620 (C=N [⊕]), 1595 (C=N). — ¹ H-NMR: 1.54 und 1.64 (t, J = 7; 3H + 3H, NCH ₂ CH ₃), 1.87 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.65 (3H, SCH ₃), 4.16 und 4.44 (q, J = 7; 2H + 2H, NCH ₂ CH ₃)
16c:	IR: 1630 (C=N [⊕]), 1590 (C=N). — ¹ H-NMR (CD ₃ CN): 1.83 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.53 (3H, SCH ₃), 3.7–4.2 (m; 8H, NCH ₂ CH ₂)
18:	IR: 3110 (NH), 1510 (Thioamid-B), 1025, 1120 (C=S). — UV (CH ₃ CN): 267 (4.21), 315 (4.34), 484 (1.26). — ¹ H-NMR: 1.58 (6H, C(CH ₃) ₂), 8.2 (breit, 1H, NH)
19b:	IR: 3200, 3020 (NH), 1615 (C=O). — ¹ H-NMR: 1.12 (t, J = 7; 6H, NCH ₂ CH ₃), 1.74 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.49 (3H, SCH ₃), 3.33 (q, J = 7; 4H, NCH ₂ CH ₃), 8.0 (breit, 1H, NH)
20:	IR: 3400–2600 (sehr breit, NH und OH), 1700 (C=O). — ¹ H-NMR: 1.65 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.50 (3H, SCH ₃), 8.0 (breit, 1H, NH)
21e:	IR: 3360, 3220 (NH). — ¹ H-NMR: 1.30 (t, J = 6; 6H, NCH ₂ CH ₃), 1.43 (9H, C(CH ₃) ₃), 1.68 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.97 (q, J = 6; 4H, NCH ₂ CH ₃), 6.20, 6.62 (2H, 2NH)
22b:	IR: 3180 (NH). — ¹ H-NMR: 1.45 (6H, C(CH ₃) ₂), 1.60 (d, J = 7; 6H, iPr-CH ₃), 5.37 (sept; 1H, iPr-CH), 7.97 (breit, 1H, NH)
22c:	IR: 3320 (NH). — ¹ H-NMR (CCl ₄): 1.45 (6H, C(CH ₃) ₂), 1.48 (9H, C(CH ₃) ₃)
24:	IR: 1610 (C=N). — ¹ H-NMR: 1.50 (6H, C(CH ₃) ₂), 2.90 (6H, NCH ₃), 7.20 (mc; 5H, C ₆ H ₅)
25a:	IR: 3140 (NH), 1670 (C=N). — ¹ H-NMR: 1.56 (6H, C(CH ₃) ₂), 3.20 und 3.33 (3H + 3H, NCH ₃), 7.6 (breit, 1H, NH)
25b:	IR: 3205 (NH), 1700 (C=N). — UV (CH ₃ CN): 264 (4.53). — ¹ H-NMR: 1.55 (6H, C(CH ₃) ₂), 4.75 und 5.07 (2H + 2H, 2CH ₂), 7.11 (mc; 10H, 2C ₆ H ₅)

Protonierungs- und Methylierungsprodukte 15a–c, 16a–c: 0.50 mmol **4a**, **b** oder **c** wurden in ca. 5 ml absol. Acetonitril gelöst oder suspendiert. Nach Zugabe von Acetanhydrid/60proz. Perchlorsäure (2:1) im Überschuß bzw. von 1–2 ml Methyljodid schüttelte man einige min und hielt die entstehenden klaren Lösungen noch 1–2 h bei Raumtemp. Durch vorsichtige Zugabe von Ether wurden **15**, **16** kristallin ausgefällt und aus Acetonitril/Ether umkristallisiert. Ausb. 90% **15a** (von uns in der Formulierung eines protonierten Dipols **2a** bereits beschrieben¹²⁾), 60% **15b**, 70% **15c**, 71% **16a** (Schmp. 179–183°C (Zers.); Lit.³⁾ 201–202.5°C mit übereinstimmenden IR- und ¹H-NMR-Daten), 67% **16b**, 60% **16c**.

Zur *Hydrolyse* von **4a** wurde eine Lösung von 0.22 g (2.0 mmol) in Aceton/Wasser (2:1) mehrere Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Anschließend wurde zur Trockene eingengt, in wenig Chloroform aufgenommen und schichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C, 1:1). Nach Umkristallisieren aus Chloroform oder Dichlormethan/Hexan wurden 60 mg (18%) **17** (Schmp. 135–136°C; Lit.³⁾ 136–137°C) und 70 mg (19%) **18** isoliert.

Zur *sauren Hydrolyse* wurden auf 0.50 mmol **4b** oder **c** 5 ml 2 N HCl über Nacht einwirken gelassen. Das Produkt wurde in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Rückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. aus **4b** 56% **17**, aus **4c** 65% **17**.

Alkalische Hydrolyse von 16b: 0.18 g (0.50 mmol) **16b** wurden bei Raumtemp. 7 h mit 5 ml 0.1 N NaOH gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Dichlormethan aufgenommen, die Lösung getrocknet und aus Dichlormethan/Hexan 80 mg (64%) **19b** erhalten.

¹²⁾ E. Schaumann, E. Kausch und W. Walter, Chem. Ber. **107**, 3574 (1974).

Saure Hydrolyse von 16a: 0.33 g (1.0 mmol) **16a** wurden in wenig Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure versetzt. Die Lösung erwärmte sich, und nach kurzer Zeit schieden sich farblose Kristalle von **20** ab. Ausb. 90 mg (17%) nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether.

Umsetzung von 4a mit Aminen: 0.38 g (2.0 mmol) **4a** in 10 ml absol. Acetonitril wurden mit 2.1 mmol *tert*-Butylamin bzw. Anilin versetzt und bei Raumtemp. 2 d stehengelassen. Anschließend wurde eingengt und schichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C, 1:3). Ausb. 18% **22c** bzw. 31% **22e** (Schmp. 241°C; Lit.³⁾ 236.5–237°C mit übereinstimmenden IR- und ¹H-NMR-Spektren) neben 8% **24**.

Umsetzung von 4b mit Methylamin: In eine Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) **4b** in 15 ml Ether wurde während 15 min trockenes Methylamin eingeleitet und das Reaktionsgefäß über Nacht gut verschlossen stehengelassen. Anschließend wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und durch präparative Schichtchromatographie (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C, 1:1) 0.13 g (76%) **25a** erhalten.

Umsetzung von 4b mit anderen Aminen: Zu 0.22 g (1.0 mmol) **4b** in 5 ml Ether wurden 3.5 mmol Isopropyl-, *tert*-Butyl- bzw. Benzylamin gegeben und bei Raumtemp. gut vermischt 2 h stehengelassen. **21e** fiel in farblosen analysenreinen Kristallen aus (Ausb. 86%). In den anderen Umsetzungen wurden die Reaktionsgemische schichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel Essigester/Petrolether 60–70°C, 1:1): Ausb. 68% **22b** bzw. 29% **22d** (Schmp. 108°C; Lit.³⁾ 105.5–106.5°C) neben 44% **25b**.

Das oben bereits beschriebene **22e** konnte auch erhalten werden, wenn 0.22 g (1 mmol) **4b** mit 0.10 g (1.1 mmol) Anilin 3 d bei Raumtemp. stehengelassen wurden. Ausb. 0.12 g (51%) nach Umkristallisieren aus Chloroform/Petrolether.

[245/77]