

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XIX¹⁾**1:1-, 2:1- und 1:2-Cycloaddukte aus der Umsetzung von Thioketenen mit Azomethinen²⁾***Ernst Schaumann**, *Jörn Ehlers*³⁾ und *Fritz-Feo Grabley*⁴⁾Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 7. Januar 1980

Die Umsetzung der Thioketene **1a–e** mit den Azomethinen **2a, b** führt zu 1:1-, 2:1- und 1:2-Cycloaddukten (2-Azetidinithione **3**, Dihydro-4*H*-1,3,5-dithiazine **5** bzw. Hexahydro-4-pyrimidinithione **9**). Aus den Allylthioketenen **15** und **2a–d**, **19** entstehen die entsprechenden Cycloaddukte **16**, **17** und **18**. Bei der Pyrolyse der 4-Alkylthiadiazole **13** im Azomethin **2d** werden die freigesetzten Aldothioketene **1f, g** *in situ* durch **2d** zu den β -Thiolactamen **3e, f** abgefangen. Die 1:1-Addukte **3, 16** fallen in der sterisch günstigeren Konfiguration **A** (für **16a: B**) an, wenn nicht von sterisch besonders gehinderten Thioketenen ausgegangen wird (**16f, g**) oder die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten an C-3, C-4 ähnlich (**3b, 16h**) bzw. gering (**3e**) sind. Bei den Heterocyclen **5a, b** läßt sich geometrische Isomerie an der exocyclischen C=C-Bindung an C-2 nachweisen. Die Bildung der Produkte **5, 9, 17, 18** und die Stereochemie von **3, 16** läßt sich durch die Annahme einer dipolaren Zwischenstufe **20** verstehen.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XIX¹⁾**1:1-, 2:1-, and 1:2-Cycloadducts from the Reaction of Thioketenes with Azomethines²⁾**

The reaction of the thioketenes **1a–e** with the azomethines **2a, b** affords 1:1-, 2:1-, and 1:2-cycloadducts (2-azetidithiones **3**, dihydro-4*H*-1,3,5-dithiazines **5**, and hexahydro-4-pyrimidinethiones **9**). From allylthioketenes **15** and **2a–d**, **19** the corresponding cycloadducts **16, 17, and 18** are isolated. On pyrolysis of the 4-alkylthiadiazoles **13** in the azomethine **2d** the liberated aldothioketenes **1f, g** are trapped by **2d** to give the β -thiolactams **3e, f**. The 1:1-adducts **3, 16** are formed in the sterically favoured configuration **A** (for **16a: B**), unless sterically extremely hindered thioketenes are the starting materials (**16f, g**) or steric interactions of the substituents on C-3, C-4 are comparable (**3b, 16h**) or negligible (**3e**). For the heterocycles **5a, b** geometrical isomerism at the exocyclic C=C bond on C-2 is detected. Formation of products **5, 9, 17, 18** and the stereochemistry of **3, 16** can be understood in terms of the dipolar intermediate **20**.

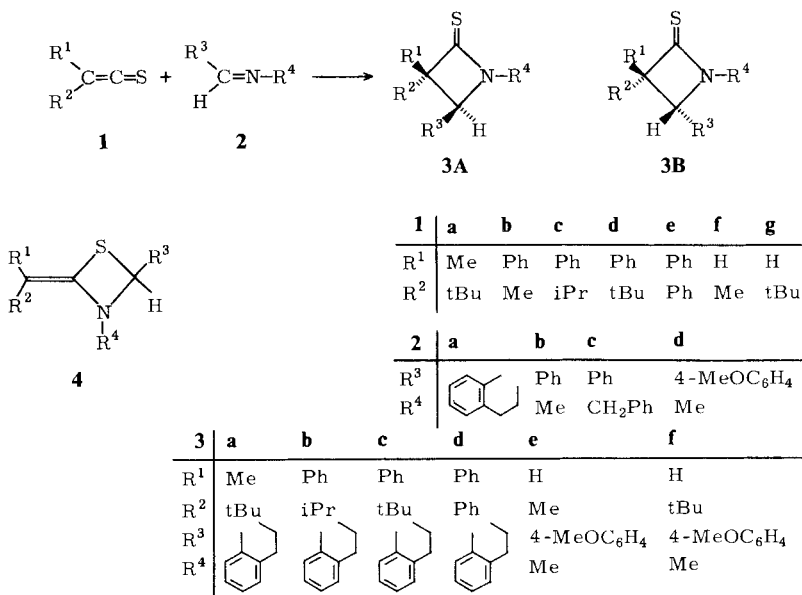
Stabile Dialkylthioketene treten mit Azomethinen zu β -Thiolactamen zusammen⁵⁾. Die für Bis(trifluormethyl)thioketen charakteristische Addition an die C=S-Bindung des Thioketens⁶⁾ spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle, und die aus der Keten-Chemie bekannte Bildung von 2:1- oder 1:2-Cycloaddukten⁷⁾ wird nicht beobachtet. Eine am Beispiel des *tert*-Butylisopropylthioketens durchgeführte Studie zum Reaktionsmechanismus weist jedoch darauf, daß bei der [2 + 2]-Cycloaddition mit Azomethinen eine zwitterionische Zwischenstufe durchlaufen werden kann⁸⁾. Das Abfangen dieser Species durch überschüssiges Thioketen oder Azomethin in 1,4-di-

polaren Cycloadditionen⁹⁾ wird wahrscheinlich durch die voluminösen Substituenten der eingesetzten Thioketene verhindert. Nachdem in der Zwischenzeit auch sterisch weniger anspruchsvoll substituierte Thioketene zugänglich geworden sind^{10,11)}, schien eine systematische Suche nach weiteren Cycloaddukten aus der Reaktion mit Azomethinen lohnend.

Bildung und Konstitution der Cycloaddukte 3, 5, 9

Die durch Blitzthermolyse von 1,2,3-Thiadiazolen dargestellten Thioketene **1a–e** sind reaktiv genug, um bereits unterhalb 0°C mit den Azomethinen **2a** oder **b** zu reagieren. Durch Chromatographie lassen sich aus den Ansätzen 1:1-, 2:1- und 1:2-Cycloaddukte isolieren (Tab. 1).

Den 1:1-Addukten aus **1** und **2** muß die 2-Azetidinthion-(„β-Thiolactam-“)Konstitution **3** zugeordnet werden. Charakteristische spektroskopische Daten sind das am Beispiel von **3d** erhaltene ¹³C-NMR-Signal eines Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms bei sehr tiefem Feld und der intensitätsarme n → π*-Übergang am Thiocarbonyl-Schwefel im UV-Spektrum (Tab. 3). Auch die ¹H-NMR-Daten sprechen mit der Resonanz von 4-H zwischen δ = 5 und 5.8 für die Konstitution **3**, während in den alternativ zu diskutierenden Thiazetidinen **4** das entsprechende Signal bei merklich tieferem Feld auftritt^{6,12)}. Insgesamt kann zur Bindungsselektivität in der Bildung von 1:1-Addukten mit **2** gefolgert werden, daß sich die jetzt eingesetzten Alkylphenylthioketene und Diphenylthioketen (**1e**) mit der eindeutigen Bevorzugung der C=C-Addition den früher untersuchten Dialkylthioketenen anschließen.



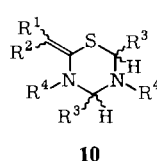
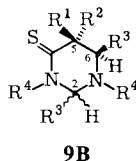
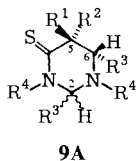
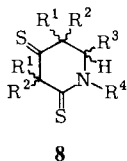
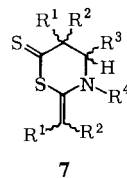
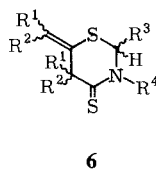
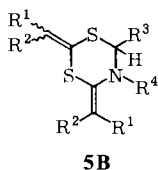
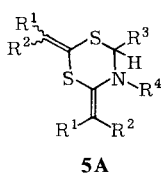
Für die 2:1-Addukte sind die Konstitutionen **5–8** denkbar. Dabei unterscheidet sich **5** von den Alternativen **6–8** durch das Fehlen einer Thiocarbonyl-Gruppe; gleichzeitig hat das ursprüngliche C-2 des eingesetzten Thioketens in **5** olefinischen Charakter. Das

Tab. 1. Reaktionsbedingungen, bei der chromatographischen Aufarbeitung verwendete Laufmittelsysteme und Ausbeuten der Umsetzungen von Thioketenen **1**, **15** mit Azomethinen **2**, **19**

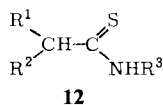
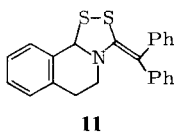
Reaktanden	Molverhältnis	Lösungsmittel	Reaktions-temp. [°C]	Laufmittel ^{a)}	1:1-	Ausb. (%) 2:1- Cycloaddukt	1:2-	sonstige Produkte
1a + 2a	1:2	CH ₂ Cl ₂	≥ -78 ^{b)}	EE/PE (1:5)	3a (9)	—	9a (44)	—
1b + 2a	1:2	CH ₂ Cl ₂	≥ -78 ^{b)}	EE/PE (1:5)	—	—	9b (30)	—
2b + 2b	2:1	CH ₂ Cl ₂	≥ -78 ^{b)}	EE/PE (1:5)	—	5a (38)	9c (12)	12a (49)
2b + 2b	1:2	CH ₂ Cl ₂	≥ -78 ^{b)}	EE/PE (1:5)	—	5a (43)	9c (6)	12a (6)
1c + 2a	1:2	CH ₂ Cl ₂	-30	EE/PE (1:5)	3b (8) ^{c)}	—	9d (0) ^{c)}	12c (25)
2b + 2b	2:1	CH ₂ Cl ₂ /PE	20 ^{d)}	EE/PE (1:5)	—	5b (23)	—	12b (19)
2b + 2b	1:2	CH ₂ Cl ₂	20 ^{d)}	EE/PE (1:5)	—	5b (50)	—	12b (11)
1d + 2a	1:2	CH ₂ Cl ₂	20 ^{d)}	EE/PE (1:3)	3c (8)	5c (48)	—	—
2a + 2a	1:2	Et ₂ O	20 ^{d)}	—	—	—	9e (70)	—
2a + 2a	2:1	CH ₂ Cl ₂	-78 ^{b)}	EE/PE (1:3)	—	5c (75)	—	—
1e + 2a	2:1	CH ₂ Cl ₂	-50	EE/PE (1:5)	3d (36)	5d (19)	—	11 (6)
1f + 2d	1:2 ^{e)}	ohne	220	EE/PE (1:2)	3e (40)	—	—	—
1g + 2d	1:2 ^{e)}	ohne	220	EE/PE (1:2)	3f (50)	—	—	—
15a + 2a	1:2 ^{e)}	ohne	-20	EE/PE (1:9)	16a (11)	—	18 (16)	—
15b + 2a	- f)	ohne	20	CH ₂ Cl ₂ /PE (1:1)	16b (10)	—	—	—
2b + 2b	1:1	ohne	20	EE/PE (1:9)	—	17a (27)	—	—
2c + 2c	1:1	ohne	20	EE/PE (1:9)	16c (11)	17b (46)	—	—
2d + 2d	1:1	ohne	20	EE/PE (1:4)	16d (7)	17c (50)	—	—
19 + 19	1:1	ohne	20	CH ₂ Cl ₂ /PE (4:1)	16e (20)	17d (38)	—	—
15c + 2a	1:1 ^{g)}	ohne	20	EE/PE (1:9)	16f (49)	—	—	—
15d + 2a	1:1 ^{g)}	ohne	20	EE/PE (1:4)	16g (28)	—	—	—
15e + 2b	1:0.8 ^{h)}	ohne	20	CH ₂ Cl ₂ /PE (4:1)	16h (12)	17e (19)	—	—

a) Abkürzungen: EE = Essigester, PE = Petrolether (Siedebereich 60–70°C). — b) Die Komponenten wurden bei -78°C zusammengegeben und die Temperatur langsam gesteigert; die Umsetzungen waren bis spätestens -30°C vollständig abgelaufen. — c) Vor dem Aufarbeiten zeigte das ¹H-NMR-Spektrum nur **3b** und **9d** im Verhältnis 3:2. — d) Das auf -40°C gekühlte Thioketen **1** wurde zum nicht gekühlten Azomethin **2** getropft. — e) Molverhältnis des als Thioketen-Generator dienenden Thiadiazols **13a** bzw. **b** und **2d**. — f) Proben der Thioketene **15a** bzw. **b**, die 6 d bei Raumtemp. gestanden hatten, wurden mit **2a** bis zum Verschwinden der violetten Thioketen-Farbe titriert. — g) Das Molverhältnis und die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die eingesezte Mischung von Alkyl(allyl)sulfid/Thioketen **15**¹⁾. Legt man den UV-spektroskopisch bestimmten Thioketen-Gehalt zugrunde¹⁾, ergeben sich Ausbeuten von ca. 90% **16**. — h) *In situ* erzeugtes Thioketen **15e** wurde mit **2b** bis zum Verschwinden der violetten Thioketen-Farbe titriert. Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesezte Sulfid/Thioketen-Gemisch¹⁾.

^{13}C -NMR-Spektrum erlaubt eine Entscheidung zugunsten der Konstitution **5**, da hier weder ein Hinweis auf ein Thiocarbonyl- noch auf ein quartäres sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom gefunden wird (Tab. 3). Die Dithiazin-Formel **5** wird weiter durch IR-Banden zwischen 1560 und 1605 cm^{-1} für die $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen bestätigt (Tab. 3). Die Konstitution **5** wurde auch einem im Arbeitskreis *Gompper* aus **1e** und **2b** erhaltenen 2:1-Addukt zugeordnet¹³). Damit treten hier *beide* an der Bildung der 2:1-Addukte mit **2** beteiligten Thioketen-Moleküle **1** über die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung in die Reaktion ein. Dies steht in auffallendem Gegensatz zur $\text{C}=\text{C}$ -Selektivität in der Bildung der 1:1-Addukte **3** und auch zur Verknüpfung der Moleküle in den 2:1-Addukten aus Ketenen und Azomethinen **2**, da dort ein Keten die Addition über die $\text{C}=\text{C}$ -, das andere über die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung eingeht⁷). Andererseits reagiert auch das von *Raasch* untersuchte Bis(trifluormethyl)thioketen mit **2** zu 2:1-Addukten der Konstitution **5**⁶).



5	a b c d				9	a b c d e				
	R ¹	Ph	Ph	Ph		Ph	R ¹	tBu	Ph	Ph
R ²	Me	iPr	tBu	Ph	R ²	Me	Me	Me	iPr	tBu
R ³	Ph	Ph			R ³			Ph		
R ⁴	Me	Me			R ⁴			Me		



12	a b c		
	R ¹	Ph	Ph
R ²	Me	iPr	iPr
R ³	Me	Me	-[CH ₂] ₂

Für die 1:2-Addukte resultiert bei Reaktion von **1** über die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung die δ -Thiolactam-Struktur **9** und bei $\text{C}=\text{S}$ -Addition die Thiadiazin-Struktur **10**. Argumente für die Konstitution **9** ergeben sich aus den IR-Spektren, in denen keine $\text{C}=\text{C}$ -Banden auftreten, wohl aber Absorptionen um 1500 cm^{-1} , die sich als Thioamid-B-Banden interpretieren lassen (Tab. 3). Zudem wird die Konstitution **9** durch die UV-Spektren

(Tab. 3), die wie bei **3** eine Thiocarbonyl-Gruppe anzeigen, und durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **9c** gestützt, in dem ein Signal bei $\delta = 208.6$ dem Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom im Thiolactam-System zugeordnet werden kann. Vergleichbare spektroskopische Daten haben wir für Hexahydropyrimidinthione **9** erhalten, die sich formal von Dimethylthioketen ableiten¹²⁾.

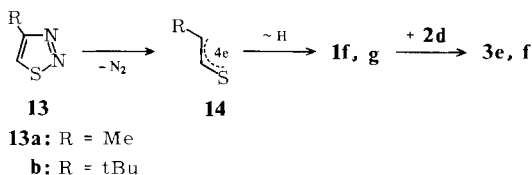
Die Stabilität der 1:2-Addukte **9** wird wesentlich durch den sterischen Anspruch der Reste R^1 , R^2 beeinflusst. Nur **9a** – **c** sind in Lösung stabil und lassen sich auch unzerstört chromatographieren. **9d**, **e** können im Rohansatz nachgewiesen werden, zersetzen sich aber bei der chromatographischen Aufarbeitung. **9e** wird jedoch als in Ether nur mäßig lösliche Verbindung isolierbar, wenn die Cycloaddition in diesem Lösungsmittel durchgeführt wird (Tab. 1). Beim Lösen in Chloroform zersetzt sich **9e** schnell zu **1d**, **2a**, **3c** und **5c**.

Bei der Umsetzung von **1e** mit **2a** entsteht in geringer Ausbeute noch eine Verbindung, die gegenüber einem 1:1-Addukt ein zusätzliches Schwefelatom enthält. Nach den spektroskopischen Daten (Tab. 3) ist dem Produkt die Konstitution **11** zuzuordnen, die sich formal durch Einbau von Schwefel in ein Thiazetidin **4** ergibt. Der Bildungsmechanismus von **11**, an dem auch ein bei der Blitzthermolysen entstandenes Thioketen-S-sulfid beteiligt sein könnte¹⁴⁾, ist jedoch offen.

Als Nebenprodukte der Cycloaddition von **1b**, **c** mit **2a**, **b** werden die Thioamide **12a** – **c** isoliert. Da alle Signale in den ^1H -NMR-Spektren der Rohansätze den Cycloaddukten **3**, **5**, **9** bzw. **11** zugeordnet werden können, entstehen **12a** – **c** offenbar erst sekundär bei der chromatographischen Aufarbeitung. Wahrscheinliche Vorläufer von **12** sind die relativ leicht hydrolysierbaren 2:1-Addukte **5**.

In-situ-Cycloaddition der Aldothioketene **1f**, **g** an **2d**

Im Zusammenhang mit den Umsetzungen der durch Blitzthermolysen von Thiadiazolen **13** dargestellten Thioketene **1a** – **e** mit Azomethinen **2** war von Interesse, ob die Cycloaddition auch mit *in situ* aus **13** freigesetzten Thioketenen möglich ist. Mit der Bildung von Thionestern bei der Thermolyse von **13** in einem hochsiedenden Alkohol ist eine ähnliche Reaktion bereits bekannt¹⁵⁾; die Abfangreaktion gelingt jedoch nicht allgemein¹⁶⁾. Unerwünschte Folgereaktionen des Primärfragments **14** sollten weitgehend auszuschließen sein, wenn ausgehend von den 5-unsubstituierten Thiadiazolen **13a**, **b** die Umlagerung zum Thioketen nur eine Wasserstoffverschiebung erfordert und entsprechend leicht eintritt.

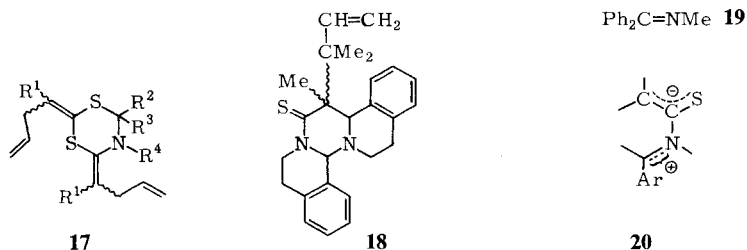
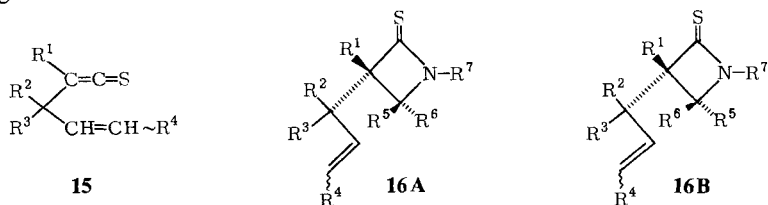


Als Thermolysemedium wurde das als Abfänger vorgesehene Azomethin **2d** benutzt, das sich wegen seines hohen Siedepunktes von ca. 220°C empfiehlt⁴⁾. Unter diesen Bedingungen lassen sich tatsächlich die β -Thiolactame **3e**, **f** als Abfangprodukte der Al-

dothioiketene **1f**, **g** isolieren (Tab. 1). Der Konstitutionsbeweis stützt sich auf weitgehende Übereinstimmung der IR-, UV- und ^{13}C -NMR-Daten mit den für **3a–d** erhaltenen Werten (Tab. 3). Neben **3e**, **f** lassen sich keine weiteren Cycloaddukte nachweisen.

Cycloaddition der Allylthioiketene **15** mit **2**

Mit den Allylthioiketenen **15** steht eine Reihe von Thioiketenen mit abgestufter sterischer Hinderung zur Verfügung¹¹⁾. In der Cycloaddition dieser Verbindungen mit Azomethinen könnten Wechselwirkungen zwischen dem cumulierten und dem olefinischen π -Elektronensystem zu Veränderungen gegenüber den entsprechenden Reaktionen der Thioiketene **1** führen, so daß eine gesonderte Untersuchung dieser Reaktion angezeigt schien.



15	a	b	c	d	e	17	a	b	c	d	e
R ¹	Me	tBu	tBu	tBu	Ph	R ¹	tBu	tBu	tBu	tBu	Ph
R ²	Me	H	H	Me	H	R ²	Ph	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	Ph
R ³	Me	H		H	H	R ³	H	H	H	Ph	H
R ⁴	H	H	>[CH ₂] ₃	H	H	R ⁴	Me	CH ₂ Ph	Me	Me	Me

16	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	Me	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	tBu	Ph
R ²	Me	H	H	H	H	H	Me	H
R ³	Me	H	H	H	H	H	>[CH ₂] ₃	H
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁵	H	H	H	H	H	Ph	H	H
R ⁶			Ph	4-MeOC ₆ H ₄	Ph			Ph
R ⁷			PhCH ₂	Me	Me			Me

Die Thioiketene **15c**, **d**, die in ihrer sterischen Hinderung dem *tert*-Butylisopropylthioiketen⁵⁾ vergleichbar sind, bilden wie dieses mit **2a** 1:1-Addukte, denen nach den

IR-, UV- und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3) die β -Thiolactam-Struktur **16** zugeordnet werden muß. Während diese Umsetzungen bei Raumtemperatur etwa einen Tag erfordern, reagiert das sehr viel reaktivere Allyl-*tert*-butylthioketen (**15b**) mit **2** innerhalb weniger Minuten nicht nur zu β -Thiolactamen, sondern auch zu 2:1-Addukten (Tab. 1). Diese Verbindungen erwiesen sich als schwierig zu reinigen; die spektroskopischen Ergebnisse (Tab. 3) sprechen jedoch zweifelsfrei für die Konstitution von 1,3,5-Dithiazinen **17**.

Nur aus der Umsetzung von **15a** mit **2a** resultiert neben dem β -Thiolactam **16a** auch ein 1:2-Cycloaddukt. Diese Substanz ist sehr labil und konnte so nur durch ihr ^1H -NMR-Spektrum charakterisiert werden (Tab. 3). Die Unterscheidung zwischen den entsprechend **9/10** zu formulierenden Strukturalternativen ist danach nicht zweifelsfrei möglich; die Konstitutionszuordnung **18** stützt sich im wesentlichen auf die Analogie zu den aus Thioketenen **1** gebildeten Pyrimidinthionen **9**.

Stereochemie der Cycloaddukte

Die β -Thiolactame **3a – c, e, f, 16a – d, f – h** können als Stereoisomere hinsichtlich der Anordnung der Substituenten an C-3, C-4 auftreten. Früher hatten wir gefunden, daß ausgehend von *tert*-Butylisopropylthioketen ein Diastereomergemisch erhalten wird, in dem das sterisch extrem ungünstige Isomere mit *cis*-Stellung von *tert*-Butyl- und Aryl-Rest zu etwa 35% enthalten ist^{5,8}. Die mit diesem Thioketen sterisch vergleichbaren Thioketene **15c, d** geben Produkte **16f, g**, die ebenfalls als 2:1-Gemisch der Diastereomeren **A, B** vorliegen. Die Zuordnung erfolgt dabei aufgrund der durch die Nachbarschaft des Aromaten R^6 bedingten Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der *tert*-Butyl-Gruppe R^1 in **16B**⁵.

Diastereomere β -Thiolactame fallen auch ausgehend von den sterisch nicht stabilisierten Thioketenen **1c, f** an. So zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **3b** bei $\delta = 5.06$ und 5.19 zwei Signale im Verhältnis 87:13 für das Methin-Proton am Vierring. Nach Untersuchungen an den entsprechenden β -Lactamen¹⁷ wird ein *trans*-Proton durch die Nachbarschaft des Aromaten R^1 stärker abgeschirmt als in der *cis*-Position, so daß dem überwiegenden Isomeren die Konfiguration **A** mit *cis*-Anordnung der Aromaten zukommt. Für **3e** läßt sich die Konfiguration der im Verhältnis 6:1 gebildeten Isomeren außer durch die chemischen Verschiebungen (Tab. 3) auch aufgrund der $^3J_{3\text{-H}/4\text{-H}}$ -Kopplung treffen, die für β -Lactame und -Thiolactame bei *cis*- größer als bei *trans*-Stellung ist^{17,18}. Danach liegt das in geringerer Menge gebildete Isomere, das im ^1H -NMR-Spektrum mit $J = 5$ Hz gegenüber < 1 Hz für die andere Form die größere Kopplung aufweist (Tab. 3), in der Konfiguration **B** vor.

Im Gegensatz zu *tert*-Butylisopropylthioketen ergibt *tert*-Butylmethylthioketen (**1a**) in der Cycloaddition mit **2** ein stereochemisch einheitliches β -Thiolactam **3a**. Aufgrund der Lage des ^1H -NMR-*tert*-Butyl-Signals bei relativ tiefem Feld und der fehlenden Temperaturabhängigkeit dieser Resonanz (vgl. Lit.⁵) ordnen wir dem Produkt **3a** die hier sterisch günstigere Konfiguration **A** zu. Die gleichen Kriterien führen auch für die isomerenfrei isolierten β -Thiolactame **3c, f** sowie **16b – e** zur Konfiguration **A**. In **16a** tritt das Signal der Methyl-Gruppe R^1 mit $\delta = 0.76$ bei recht hohem Feld auf und macht so die Konfiguration **16B** wahrscheinlich; dies ist aufgrund des voluminösen Allyl-Rests die hier sterisch günstigere Anordnung der Substituenten.

Für die 2:1-Cycloaddukte **5a** – **c** ist eine Vielzahl von Stereoisomeren denkbar. Tatsächlich fällt jedoch nur **5b** in zwei isomeren Formen an. Zusätzlich äquilibriert aber auch das aus der Umsetzung stereochemisch einheitlich isolierte **5a** in Gegenwart von Säurespuren zu einem Isomerengemisch. Dieser katalytische Effekt von Protonen legt die exocyclische Keten-*S,N*-acetal-Funktion an C-4 bzw. C-6, die am β -C basisch sein sollte, als Ort der Stereoisomerie nahe. Hier sind auch sterische Wechselwirkungen von R^1 oder R^2 mit dem *N*-Substituenten R^4 möglich; die Substituenten an der exocyclischen Ketendithioacetal-Funktion an C-2 sind dagegen zu weit vom Ring entfernt, um eine bestimmte Konfiguration zu begünstigen und so bei **5a** die Äquilibrierung zu fördern.

Die *N*-Methyl-Gruppe R^4 sollte im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment bei **5a**, **b** für das Isomere **5B** relativ zu **A** abgeschirmt sein, wenn der Phenyl-Rest R^1 die sterisch begünstigte, zur olefinischen C=C-Bindung orthogonale Konformation einnimmt. Dieses Kriterium führt zu der Zuordnung, daß bei **5a** im Gleichgewicht mit 57% das Isomere **5A** überwiegt, während bei **5b** umgekehrt mit 80% **5B** vorherrscht. Folgerichtig kommt im Einklang mit dem besonderen Raumbedarf des *tert*-Butyl-Substituenten dem frei von Isomeren erhaltenen **5c** die Konfiguration **5B** zu. Vor der Äquilibrierung liegt **5a** ausschließlich als **5aA** vor.

Ebenso wie **5** scheinen auch die 1,3,5-Dithiazine **17** als Diastereomerengemisch vorzuliegen. Die durch den Allyl-Substituenten besonders komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gestatten jedoch keine Konfigurationszuordnung.

Die δ -Thiolactame **9** können abgesehen von der unterschiedlichen Orientierung der Substituenten an C-2 in zwei stereoisomeren Formen **9A** und **B** vorliegen, die in der Anordnung der Substituenten an C-5, C-6 differieren. Die erhaltenen Produkte sind nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren jedoch ausnahmslos stereochemisch einheitlich. Aus Molekülmodellen wird ersichtlich, daß bereits bei *cis*-Stellung einer Methyl-Gruppe R^2 zu R^3 in **9a** – **cA** schwache sterische Wechselwirkungen auftreten. In **9d**, **e** wird dieser Effekt in beiden Konfigurationen besonders ausgeprägt, so daß diese Verbindungen nach der Cycloaddition nur kurzzeitig nachweisbar sind; in kristalliner Form ist **9e** jedoch erhältlich (Tab. 1).

Die nach den Modellbetrachtungen für **9a** relativ günstigere Konfiguration **9A** läßt sich mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums belegen. Hier ist bei -60°C (in CDCl_3) das 5-Methyl-Signal stark verbreitert, während die Linienbreite des *tert*-Butyl-Signals gegenüber dem bei 37°C aufgenommenen Spektrum fast unverändert bleibt. Es findet also eine Rotationsbehinderung um die C-5 – Methyl-, nicht die C-5 – *tert*-Butyl-Bindung statt, woraus die *trans*-Stellung des voluminösen *tert*-Butyl- und des Aryl-Restes entsprechend **9A** folgt. Auch **9b**, **c** sollten aufgrund des Raumbedarfs der Substituenten ($R^1 > R^2$) im Gegensatz zu **9d**, **e** ($R^1 < R^2$) in der Konfiguration **9A** vorliegen. Tatsächlich tritt bei **9b**, **c** mit $\delta = 4.66$ bzw. 4.05 das Signal von 6-H gegenüber $\delta = 4.97$ bzw. 4.93 in **9d**, **e** merklich stärker abgeschirmt auf.

Diskussion

Die β -Thiolactame **3** bzw. **16** dürften sich über die dipolare Zwischenstufe **20** bilden; denn Cyclisierung dieser Species sollte die Vierringe in der meist tatsächlich gefunde-

nen, sterisch günstigeren Konfiguration **A** (für **16a**: **B**) liefern. Ein Anteil des anderen Diastereomeren wird aber beobachtet, wenn die Enthalpiedifferenz zwischen **A** und **B** wegen vergleichbarer Größe der Substituenten R^1 , R^2 (Phenyl/Isopropyl bei **3b** bzw. Phenyl/Allyl in **16h**) oder geringer sterischer Wechselwirkungen zwischen R^2 und R^3 in **3B** (Aryl/Methyl in **3e**) nicht ausgeprägt ist. Dagegen sollte die Form **B** bei **16f**, **g** deutlich energiereicher als **A** sein, so daß für die Umsetzung der sterisch gehinderten Thioketene **15c**, **d** mit **2** auf eine Orbitalsymmetrie-kontrollierte Annäherung der Reaktanden geschlossen werden kann⁸⁾.

Einen chemischen Beleg für den Dipol **20** bringen die als 1,4-dipolare Cycloadditionen⁹⁾ aufzufassenden Abfangreaktionen durch überschüssiges Thioketen zu **5** bzw. **17** oder durch unumgesetztes Azomethin zu **9** bzw. **18**. Ausgehend von **1b** und **2b** ist dabei die abschließende Cyclisierung zu **5a** überraschenderweise eindeutig stereoselektiv; erst nachträglich stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht der Diastereomeren **5a A** und **B** ein. Über ein ähnliches Phänomen haben wir früher für die Umsetzung des dimeren *tert*-Butylcyanoketens mit Azomethinen **2** berichtet⁷⁾.

Die Ausbeuten (Tab. 1) der 2:1- und 1:2-Cycloaddukte **5**, **9**, **17**, **18** – die in keinem Fall optimiert wurden – werden nicht nur durch die Stationärkonzentration der Reaktanden bestimmt, sondern auch durch die 1,4-Dipolarophilie von **1** und **2** gegenüber dem Zwitterion **20** und die Stabilität der Produkte. So fördert das besonders reaktive 3,4-Dihydroisochinolin (**2a**) die Bildung der 1:2-Addukte **9**. Mit anderen Azomethinen **2** werden bevorzugt 2:1-Addukte **5** oder **17** gebildet. In der Ausbeuterelation dieser 2:1- zu den 1:1-Addukten **3** bzw. **16** spiegelt sich die Reaktivität der eingesetzten Thioketene **1** bzw. **15** wider, die offenbar weitgehend durch sterische Effekte bestimmt ist.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Leitz-Heizmikroskop, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Spektrophotometer 257 der Firma Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Gerät 200 der Firmen Perkin-Elmer/Hitachi. – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 und NV 14 der Firma Varian (TMS innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: Gerät WP 60 der Firma Bruker (TMS innerer Standard). – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schichtchromatographie (PSC) an Kieselgel 60 PF₂₅₄ (Merck).

Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Umsetzung der Thioketene 1a – e mit den Azomethinen 2a, b: 2 – 5 mmol Thioketen^{10b)} wurden mit den Azomethinen unter den in Tab. 1 aufgeführten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Sobald die blaue bis bläuviolette Thioketen-Farbe verschwunden war, wurden die Ansätze i. Vak. eingeeengt, gewogen und durch PSC bzw. für die Umsetzung mit **1e** und die Isolierung von **9b** durch SC an Kieselgel (Laufmittel: Tab. 1) aufgetrennt. Die Ausbeutebestimmung für das Thioketen konnte erst nach der Umsetzung anhand der gegenüber der eingesetzten Menge an **2** zu verzeichnenden Gewichtszunahme bestimmt werden; dabei wurde von einer 90proz. Reinheit der spektroskopisch nur **1** anzeigenden Thioketen-Lösungen^{10b)} ausgegangen. Wegen der Schwankungen in den so ermittelten Thioketen-Ausbeuten können bei dem in Tab. 1 angegebenen Molverhältnis der Reaktanden Abweichungen von $\pm 10\%$ auftreten. Die angegebenen Produktausbeuten (Tab. 1) basieren auf den nach obiger Methode ermittelten Ausbeuten an **1**. Zu den Daten der Produkte siehe Tab. 2, 3. *5c-Isopropyl-5-phenyl-4br,5,9,13b,15,16-hexahydro-6H,8H-pyrimido[2,1-a:4,3-a']diisochinolin-6-thion (9d B)* konnte nur im Rohansatz nachgewiesen werden (Tab. 3). Das als Öl anfallende *N-[2-(2-Formylphenyl)ethyl]-3-methyl-2-phenylthiobutylamid (12c)* konnte nicht analysenrein erhalten werden und wurde nur spektroskopisch charakterisiert (Tab. 3).

Tab. 2. Physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/ Torr])	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	S
1 <i>r-tert</i> -Butyl-1,4,5,9bc-tetrahydro-1-methyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]-isochinolin-2-thion (3aA)	111 – 112	C ₁₆ H ₂₁ NS (259.4)	Ber. 74.08 Gef. 74.04	8.16 8.24	5.40 5.34	12.36 12.44
1,4,5,9b-Tetrahydro-1-isopropyl-1-phenyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]-isochinolin-2-thion (3b) ^{a)}	132 – 137	C ₂₀ H ₂₁ NS (307.5)	Ber. 78.13 Gef. 76.95	6.88 6.91	4.56 4.39	10.43 9.89
1 <i>r-tert</i> -Butyl-1,4,5,9bc-tetrahydro-1-phenyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]-isochinolin-2-thion (3cA)	154 – 156	C ₂₁ H ₂₃ NS (321.5)	Ber. 78.46 Gef. 78.54	7.21 7.19	4.36 4.12	9.97 10.25
1,4,5,9b-Tetrahydro-1,1-diphenyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (3d)	151 – 152	C ₂₃ H ₁₉ NS (341.5)	Ber. 80.90 Gef. 80.84	5.56 5.59	4.10 4.07	9.39 8.90
4 <i>t</i> -(4-Methoxyphenyl)-1,3 <i>r</i> -dimethyl-2-azetidinthion (3eA)	68	C ₁₂ H ₁₅ NOS (221.3)	Ber. 65.12 Gef. 65.31	6.83 6.86	6.33 6.26	14.49 14.74
4 <i>c</i> -(4-Methoxyphenyl)-1,3 <i>r</i> -dimethyl-2-azetidinthion (3eB)	(100 ^b)/0.005)	C ₁₂ H ₁₅ NOS (221.3)	Ber. 65.12 Gef. 65.31	6.83 7.06	6.33 6.00	14.49 13.83
3 <i>r-tert</i> -Butyl-4 <i>t</i> -(4-methoxyphenyl)-1-methyl-2-azetidinthion (3fA)	82 – 83	C ₁₅ H ₂₁ NOS (263.4)	Ber. 68.40 Gef. 68.50	8.04 8.23	5.32 5.24	12.17 12.44
Dihydro-5-methyl-6-phenyl-2-(1-phenylethyliden)-4-[(<i>Z</i>)-1-phenylethyliden]-4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin (5aA)	38 – 41	C ₂₆ H ₂₅ NS ₂ (415.6)	Ber. 75.14 Gef. 75.09	6.06 6.07	3.37 3.38	15.43 15.37
Dihydro-5-methyl-2,4-bis(2-methyl-1-phenylpropyliden)-6-phenyl-4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin (5b) ^{a)}	112 – 113	C ₃₀ H ₃₃ NS ₂ (471.7)	Ber. 76.39 Gef. 76.25	7.05 7.20	2.97 2.93	13.59 13.72
2-(2,2-Dimethyl-1-phenylpropyliden)-4-[(<i>Z</i>)-2,2-dimethyl-1-phenylpropyliden]-7,11b-dihydro-6 <i>H</i> -[1,3,5]dithiazino[4,5- <i>a</i>]isochinolin (5cB)	157 – 160	C ₃₃ H ₃₇ NS ₂ (511.8)	Ber. 77.45 Gef. 77.08	7.29 7.25	2.74 2.75	12.53 12.63
2,4-Bis(diphenylmethyl)-7,11b-dihydro-6 <i>H</i> -[1,3,5]dithiazino[4,5- <i>a</i>]isochinolin (5d)	207 – 208	C ₃₇ H ₂₉ NS ₂ (551.8)	Ber. 80.54 Gef. 79.72	5.30 5.27	2.54 2.46	11.62 11.54
5 <i>c-tert</i> -Butyl-4 <i>br</i> ,5,9,13b,15,16-hexahydro-5-methyl-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (9aA)	133 – 135	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ S (378.6)	Ber. 76.14 Gef. 76.90	7.99 7.83	7.40 7.56	8.47 8.25
4 <i>br</i> ,5,9,13b,15,16-Hexahydro-5 <i>t</i> -methyl-5-phenyl-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (9bA)	135 – 139	C ₂₇ H ₂₆ N ₂ S (410.6)	Ber. 78.98 Gef. 78.65	6.38 6.41	6.82 6.76	7.81 8.11
Hexahydro-1,3,5 <i>r</i> -trimethyl-2,5,6 <i>c</i> -triphenylpyrimidin-4-thion (9cA)	165 – 167	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ S (386.6)	Ber. 77.68 Gef. 77.66	6.78 6.85	7.25 7.14	8.29 8.24
5 <i>c-tert</i> -Butyl-4 <i>br</i> ,5,9,13b,15,16-hexahydro-5-phenyl-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (9eB)	80 (Zers.)	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ S (452.7)	Ber. 79.60 Gef. 79.33	7.13 7.59	6.19 5.75	7.08 7.24

Tab. 2 (Fortsetzung)

Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/ Torr])	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	S
3-(Diphenylmethyl)-6,10b-dihydro-5 <i>H</i> -[1,2,4]dithiazolo[3,4- <i>a</i>]isochinolin (11)	148 – 149	C ₂₃ H ₁₉ NS ₂ (373.5)	Ber. 73.96 Gef. 74.03	5.13 5.22	3.75 3.73	17.17 16.87
<i>N</i> -Methyl-2-phenylthiopropionamid (12a)	108 – 112	C ₁₀ H ₁₃ NS (179.3)	Ber. 66.99 Gef. 66.62	7.31 7.59	7.81 7.77	17.88 17.78
<i>N</i> ,3-Dimethyl-2-phenylthiobutyramid (12b)	107 – 108 ^{c)}	C ₁₂ H ₁₇ NS (207.3)	Ber. 69.52 Gef. 69.46	8.26 8.46	6.76 6.66	15.46 15.41
1-(1,1-Dimethylallyl)-1,4,5,9 <i>bt</i> -tetrahydro-1 <i>r</i> -methyl-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (16a B)	(110 ^b)/0.005)	C ₁₇ H ₂₁ NS (271.4)	Ber. 75.23 Gef. 74.71	7.80 8.05	5.16 4.96	11.81 11.60
1 <i>r</i> -Allyl-1- <i>tert</i> -butyl-1,4,5,9 <i>bt</i> -tetrahydro-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (16b A)	43 – 45 (130 ^b)/0.005)	C ₁₈ H ₂₃ NS (285.5)	Ber. 75.74 Gef. 75.33	8.12 8.38	4.91 4.66	11.23 10.79
3 <i>r</i> -Allyl-1-benzyl-3- <i>tert</i> -butyl-4 <i>c</i> -phenyl-2-azetidinthion (16c A)	(130 ^b)/0.002)	C ₂₃ H ₂₇ NS (349.5)	Ber. 79.03 Gef. 78.56	7.79 7.83	4.01 3.80	9.17 9.28
3 <i>r</i> -Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-4 <i>c</i> -(4-methoxyphenyl)-1-methyl-2-azetidinthion (16d A)	(110 ^b)/0.005)	C ₁₈ H ₂₅ NOS (303.5)	Ber. 71.24 Gef. 71.30	8.30 8.37	4.62 4.43	10.57 10.76
3-Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-1-methyl-4,4-diphenyl-2-azetidinthion (16e)	36 – 37	C ₂₃ H ₂₇ NS (349.5)	Ber. 79.03 Gef. 78.95	7.79 7.97	4.01 3.94	9.17 9.29
1- <i>tert</i> -Butyl-1-(2-cyclohexen-1-yl)-1,4,5,9 <i>b</i> -tetrahydro-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (16f) ^{a)}	63 – 83	C ₂₁ H ₂₇ NS (325.5)	Ber. 77.49 Gef. 77.44	8.36 8.40	4.30 4.24	9.85 9.73
1- <i>tert</i> -Butyl-1,4,5,9 <i>b</i> -tetrahydro-1-(1-methylallyl)-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (16g) ^{a)}	45 – 56	C ₁₉ H ₂₅ NS (299.5)	Ber. 76.20 Gef. 76.29	8.41 8.63	4.68 4.70	10.71 10.77
3-Allyl-1-methyl-3,4-diphenyl-2-azetidinthion (16h) ^{a)}	(150 ^b)/0.005)	C ₁₉ H ₁₉ NS (293.4)	Ber. 77.77 Gef. 77.06	6.53 6.61	4.77 4.64	10.93 10.42
2,4-Bis(1- <i>tert</i> -butyl-3-butenyliden)dihydro-6-(4-methoxyphenyl)-5-methyl-4 <i>H</i> -1,3,5-dithiazin (17c)	zähes Öl	C ₂₇ H ₃₉ NOS ₂ (457.8)	Ber. 70.85 Gef. 69.82	8.59 8.56	3.06 2.79	14.01 13.99

^{a)} Diastereomeregemisch. – ^{b)} Badtemperatur. – ^{c)} Schmp. des *R*-(-)-Enantiomeren 103.5 – 105.5°C¹⁹⁾.

Thermolyse der Thiadiazole 13a, b in 2d: Unter Stickstoff wurden 3.0 mmol **13**¹¹⁾ und 0.90 g (6.0 mmol) **2d** ca. 2 h auf 200 – 220°C erhitzt. Der entstehende Stickstoff konnte dabei über ein Überdruckventil entweichen. Nach dem Abkühlen wurden durch PSC die β-Thiolactame **3e, f** isoliert (Tab. 1 – 3).

*Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Thioketene 15 mit den Azomethinen 2, 19: 15b bzw. die violetten Destillate, die neben noch unumgelagertem Alkynyl(allyl)sulfid 15a, c, d enthalten*¹¹⁾, wurden mit **2** bzw. **19** in dem in Tab. 1 angegebenen Verhältnis vermischt und nach Verschwinden der violetten Farbe, frühestens jedoch nach 1 d bei Raumtemp., durch PSC die Produkte isoliert (Tab. 1 – 3). Für die Cycloaddition von **15e** mit **2b** wurde das Thioketen *in situ*

Tab. 3. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1} ; in KBr, wenn nicht anders angegeben) sowie UV- $\{\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon)\}$, $^1\text{H-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett), $^{13}\text{C-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte; Angaben für Protonen-koppelte Spektren) und massenspektrometrische Daten (70 eV)

3aA:	IR: 1485 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 270 (3.9), 352 (1.5). – $^1\text{H-NMR}$: 0.80 (3H, 1-Me), 1.17 (9H, tBu), 3.93 (mc; 4H, CH_2), 4.93 (1H, 9b-H), 7.00 (mc; 4H, Ar-H).
3b^a):	IR: 1485 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.13 und 1.37 (d, $J = 7$; < 6H, diastereotope iPr- CH_3 , A), 2.93 und 4.67 [mc; ca. 4H, CH_2 , überdeckt iPr-CH (?)], 5.06 und 5.19 (insgesamt 1H, 9b-H von A bzw. B), 7.17 (mc; 4H, Ar-H).
3cA:	IR: 1485 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 283 (3.1), 355 (1.7). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (9H, tBu), 2.73 und 4.60 (mc; insgesamt 4H, CH_2), 5.38 (1H, 9b-H), 7.33 (mc; 9H, Ar-H).
3d:	IR: 1490 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 275 (3.8), 355 (Schulter). – $^1\text{H-NMR}$: 2.90 (mc; 4H, CH_2), 5.77 (1H, 9b-H), 7.10 (mc; 14H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 206.1 (C=S), 139.7, 138.4, 133.9, 131.8 und 129.3–126.1 (Ar-C), 71.5 und 68.1 (C-9b bzw. C-1), 40.2 und 28.5 (CH_2).
3eA:	IR: 1510 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 266 (4.3), 338 (1.9). – $^1\text{H-NMR}$: 1.35 (d, $J = 7$; 3-Me), 2.90 (NMe) und ca. 2.96 (m; 3-H) (zusammen 4H), 3.69 (3H, OMe), 4.46 (1H, 4-H), 6.67–7.18 (m; 4H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 206.1 (C=S), 160.2, 127.7, 114.5 (Ar-C), 72.4, 57.4, 55.3, 29.8, 14.5 (übrige C-Atome).
3eB:	IR (Film): 1510 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 265 (4.2), 320 (Schulter, 2.3), 332 (Schulter, 2.2), 352 (Schulter, 1.9). – $^1\text{H-NMR}$: 0.85 (d, $J = 7$; 3H, 3-Me), 2.99 (3H, NMe), ca. 3.36 (m; 1H, 3-H), 3.70 (3H, OMe), 5.04 (d, $J = 5$; 1H, 4-H), 6.64–7.03 (m; 4H, Ar-H).
3fA:	IR: 1510 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 268 (4.3), 343 (1.6). – $^1\text{H-NMR}$: 1.02 (9H, tBu), 2.75 (1H, 3-H), 2.87 (3H, NMe), 3.69 (3H, OMe), 4.59 (1H, 4-H), 6.68–7.19 (m; 4H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 203.4 (C=S), 159.9, 128.0, 127.7, 114.5 (Ar-C), 72.2, 66.5, 55.2, 32.2, 29.1, 26.7 (übrige C-Atome).
5aA:	IR: 1595 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 2.07 und 2.17 (je 3H, =C–Me), 2.55 (3H, NMe), 5.63 (1H, 6-H), 7.23 (mc; 15H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 142.2–126.9 (olefinische und Ar-C), 72.5 (C-6), 37.0 (NCH_3), 22.5 und 20.6 (=C– CH_3).
5a^a):	$^1\text{H-NMR}$: zusätzlich zu 5aA 2.22 (NMe, B) und 5.77 (6-H, B).
5b^a):	IR: 1605, 1600 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 0.81, 0.86, 0.95 und 1.04 (d, $J = 7$; iPr- CH_3 , A und B), 2.13 (NMe, B), ca. 2.60 (NMe, A), ca. 2.90 und ca. 3.35 (m; iPr-CH), 5.63 (6-H, A), 5.68 (6-H, B), 6.9–7.5 (m; Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 146.2–123.9 (olefinische und Ar-C), 72.8 (C-6), 36.8 und 30.4 (NCH_3 , A und B), 32.5 (iPr-CH), 20.9 (breit; iPr- CH_3).
5cB:	IR: 1595, 1560 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 0.87 und 1.20 (je 9H, tBu), 2.67 und 3.87 (mc; insgesamt 4H, CH_2), 5.83 (1H, 11b-H), 7.07 (mc; 14H, Ar-H).
5d:	IR: 1575, 1550 (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: 2.46 und 3.43 (mc; insgesamt 4H, CH_2), 6.60 (1H, 11b-H), 7.00 (mc; 24H, Ar-H). – MS: 551 (2%, M^+), 341 (19, M – 1e), 210 (100, 1e), 131 (36, 2a).
9aA:	IR: 1490 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 234 und 241 (Schultern), 279 (3.9), 337 und 368 (Schultern). – $^1\text{H-NMR}$: 0.86 (9H, tBu), 1.93 (3H, Me), 3.07 (mc; 8H, CH_2), 4.23 (1H, 4b-H), 5.00 (1H, 13b-H), 7.23 (mc; 8H, Ar-H).
9bA:	IR: 1490 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 247 (4.0), 256 (3.1), 275 (Schulter), 292 (3.9), 296 (Schulter), 383 (1.4). – $^1\text{H-NMR}$: 2.13 (3H, Me), 2.77 und 3.77 (mc; insgesamt 8H, CH_2), 4.66 (1H, 4b-H), 5.90 (1H, 13b-H), 7.03 (mc; 13H, Ar-H).
9cA:	IR: 1500 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 286 (4.0), 378 (1.4). – $^1\text{H-NMR}$: 1.98 (3H, CMe), 3.12 und 3.40 (je 3H, NMe), 4.05 (1H, 6-H), 4.78 (1H, 2-H), 7.17 (mc; 15H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 208.6 (C=S), 145.8, 139.4, 136.4 und 131.9–126.3 (Ar-C), 88.5 (C-2), 74.6 (C-6), 57.8 (C-5), 42.0 und 40.4 (NCH_3), 23.7 (C– CH_3).
9dB:	$^1\text{H-NMR}$: 4.97 (4b-H), 5.97 (13b-H).
9eB^b):	IR: 1490 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.33 (9H, tBu), 2.57 und 3.47 (mc; insgesamt 8H, CH_2), 4.93 (1H, 4b-H), 5.97 (1H, 13b-H), 7.17 (mc; 13H, Ar-H).

Tab. 3 (Fortsetzung)

- 11:** IR: 1590 (C=C). – ¹H-NMR: 2.90 (mc; 4H, CH₂), 5.77 (1H, 10b-H), 7.10 (mc; 14H, Ar-H). – MS: 373 (86%, M⁺), 341 (14, M – S), 308 (67, M – HS₂), 242 (6, M – 1e, – S), 210 (10, 1e), 163 (12, 2a + S), 131 (45, 2a).
- 12a:** IR: 3360 (NH), 1520 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.67 (d, *J* = 7; 3H, CMe), 2.70 (d, *J* = 5; 3H, NMe), 4.03 (q, *J* = 7; 1H, 2-H), 7.27 [mc; ca. 6H, Ar-H, überdeckt NH (?)].
- 12b:** IR: 3360 (NH), 1520 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 0.77 und 1.03 (d, *J* = 7; je 3H, diastereotope iPr-CH₃), 2.87 (m; 1H, iPr-CH), 3.03 (d, *J* = 5; 3H, NMe), 3.33 (d, *J* = 10; 1H, 2-H), 7.23 (mc; 5H, Ar-H), 7.77 (breit; 1H, NH).
- 12c:** IR (CCl₄): 3280 (NH), 1690 (C=O), 1525 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 0.70 und 0.97 (d, *J* = 6; je 3H, iPr-CH₃), 2.53 (m; 1H, iPr-CH), 2.73 und 3.80 (mc; 4H, CH₂), 3.23 (d, *J* = 10; 1H, 2-H), 6.40 (breit; 1H, NH), 7.33 (mc; 9H, Ar-H), 9.67 (1H, CHO). – MS: 325 (3%, M⁺), 307 (5, M – H₂O), 292 (6, M – SH), 248 (2, M – Ph), 91 (100, C₇H₇).
- 16aB:** IR (Film): 1480 (Thioamid-B). – UV (Isooctan/CHCl₃ 1:1): 273 (4.2). – ¹H-NMR: 0.76 (3H, 1-Me), 1.25 und 1.27 (je 3H, =CMe₂), 2.47–3.41 und 4.13–4.61 (m; 3 + 1H, CH₂), 4.82–5.26 und 5.92–6.37 (m; 2 + 1H, CH=CH₂), darin 4.87 (ca. 1H, 9b-H), 6.74–7.28 (m; 4H, Ar-H).
- 16bA:** IR: 1495 (Thioamid-B). – UV (CHCl₃): 275 (4.2), 330 (Schulter, 2.3). – ¹H-NMR: 1.16 (9H, tBu), 2.18–3.26 und 4.11–4.63 (m; 5 + 3H, Ring-CH₂ und CH=CH₂), 4.89 (ca. 1H, 9b-H), 4.98–5.75 (m; 1H, CH=CH₂), 6.84–7.27 (m; 4H, Ar-H).
- 16cA:** IR (Film): 1490 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 268 (Schulter, 4.1), 272 (4.1), 335 (Schulter, 2.0). – ¹H-NMR: 0.98 (9H, tBu), 2.25–2.63 (m; 2H, C=CCH₂), 3.93 und 5.39 (d, *J* = 14, je 1H, NCH₂), 4.31–5.43 (m; CH=CH₂), darin 4.64 oder 4.80 (4-H), 7.03–7.36 (m; 10H, Ar-H).
- 16dA:** IR (Film): 1515 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 267 (4.2), 316 (1.9), 340 (Schulter, 1.8). – ¹H-NMR: 1.08 (9H, tBu), 2.13–2.39 (m; 2H, CH₂), 2.96 (3H, NMe), 3.69 (3H, OMe), 4.36–4.76 und 4.83–5.62 (m; 2 + 1H, CH=CH₂), 4.66 oder 4.91 (4-H), 6.67–7.13 (m; 4H, Ar-H).
- 16e:** IR: 1510 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 267 (4.1), 341 (1.7). – ¹H-NMR: 0.98 (9H, tBu), 2.57–2.90 (m; 2H, CH₂), 3.40 (3H, NMe), 4.19–4.66 und 4.79–5.62 (m; 2 + 1H, CH=CH₂), 7.11 und 7.18 (je 5H, Ar-H). – ¹³C-NMR: 207.9 (C=S), 140.5, 139.2, 134.2, 130.1, 128.0, 127.8, 127.3, 116.1 (Ar-C und CH=CH₂), 85.2, 77.8 (C-3 und C-4), 38.1, 36.6, 31.8, 29.0 (übrige C-Atome).
- 16f^a):** IR: 1490, 1500 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.23 und 1.26 (insgesamt 9H, tBu, A und B), ca. 4.93 (9b-H), 6.85–7.23 (m; 4H, Ar-H), komplexer Bereich für Ring-CH₂ und olefinische H.
- 16g^a):** IR: 1490 (Thioamid-B). – UV (Isooctan/CHCl₃ 3:2): 272 (4.2), 331 (1.9). – ¹H-NMR: 0.61 und 1.08 (d, *J* = 7; CHCH₃), 1.20 und 1.27 (tBu, A und B), 2.43–3.40 und 4.27–5.37 (m; 4 + 4H, olefinische und Ring-CH₂, darin auch 4.91 oder 4.98 9b-H), 5.49–6.45 (m; 1H, CH=CH₂), 6.93–7.26 (m; 4H, Ar-H). – ¹³C-NMR: 206.6/206.3 (C=S, A und B), 141.6–114.7 (Ar-C, CH=CH₂), 72.8/72.6 und 62.6/62.4 (C-9b und C-1, A und B), 41.0–16.8 (übrige C-Atome).
- 16h^a):** IR (Film): 1515 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 2.1–3.1 [m; Allyl-CH₂, darin 2.94, 2.99 (NMe von A und B); insgesamt 5H], ca. 4.0–6.0 (m; zusammen 4H, CH=CH₂ und 4-H), 6.63–7.73 (m; 10H, Ar-H).
- 17a:** IR (Film): 3080 (=C–H), 1635 (C=C, Allyl), 1575 (schwach; C=C an C-2, C-4). – ¹H-NMR: 1.25 (18H, tBu), 2.30 (3H, NMe), 3.14–3.43 (m; 4H, Allyl-CH₂), 4.77–5.23 (m; 5H, 6-H und CH=CH₂), 5.43–6.13 (m; 2H, CH=CH₂), 7.06–7.56 (m; 5H, Ar-H).
- 17b:** IR (Film): 3080, 3060 (=C–H), 1635 (C=C, Allyl), 1600, 1585, 1575 (Ar, C=C an C-2, C-4). – ¹H-NMR: 1.18 und 1.30 (je 9H, tBu), 2.70–3.08 und 3.12–3.53 (m; 2 + 2H, Allyl-CH₂), 3.80–4.13 (m; 2H NCH₂), 4.60–6.06 (m; 6H, CH=CH₂), 6.96–7.49 (m; 10H, Ar-H).

Tab. 3 (Fortsetzung)

17c:	IR (Film): 3070 (=C-H), 1635 (C=C, Allyl), 1610, 1580, 1510 (Ar, C=C an C-2, C-4). - ¹ H-NMR: 1.26 (18H, tBu), 2.30 (3H, NMe), 3.10-3.43 (m; 4H, Allyl-CH ₂), 3.70 (3H, OMe), 4.76-5.27 (m; 5H, 6-H und CH=CH ₂), 5.45-6.23 (m; 2H, CH=CH ₂), 6.66-7.49 (m; 4H, Ar-H). - ¹³ C-NMR: tiefstes gemessenes Signal bei 159.4. - MS: 457 (5%, M ⁺), 306 (10), 303 (37, M - 15b), 271 (45, 303 - S), 270 (46), 256 (20), 246 (48), 154 (52, 15b), 153 (33), 152 (16), 151 (27), 150 (68, 2d + H), 149 (18, 2d), 148 (39), 139 (83), 136 (79), 135 (72), 121 (87), 57 (100), 41 (94), 29 (68).
17d:	IR (Film): 3080, 3060, (=C-H), 1635 (C=C, Allyl), 1575 (schwach, C=C an C-2, C-4). - ¹ H-NMR: 1.00 und 1.35 (je 9H, tBu), 2.73 (3H, NMe), ca. 3.18-4.16 (m; 4H, Allyl-CH ₂), 4.65-5.25 und 5.38-6.26 (m; 4 + 2H, CH=CH ₂), 6.83-7.81 (m; 10H, Ar-H). - ¹³ C-NMR: 145.3-115.3 (Ar- und olefinische C-Atome), 86.4 (C-4), 38.1-29.1 (übrige C-Atome).
17e:	¹ H-NMR: 2.12 und 2.56 (zusammen 3H, NMe, Diastereomere), 2.98-3.56 (m; 4H, Allyl-CH ₂), 4.64-5.99 (m; 7H, CH=CH ₂ und 6-H), 6.91-7.45 (m; 15H, Ar-H).
18:	¹ H-NMR: 0.88 und 0.98 (je 3H, =CCMe ₂), 1.86 (3H, 5-Me), 2.07-4.81 (m; insgesamt 11H, Ring-CH ₂ , CH=CH ₂ und ca. 4.19, Methin-H), 4.96 (1H, Methin-H), 5.59-6.05 (m; 1H, CH=CH ₂), 6.84-7.58 (m; 8H, Ar-H).

a) Diastereomergemisch. - b) Neben durch Zersetzung gebildetem 1d, 2a, 3c und 5c.

eingesetzt (Tab. 1, Fußnote^{b)}). Die folgenden Produkte fielen als zähe Öle an, die keine befriedigende Elementaranalyse ergaben und so nur durch die spektroskopischen Daten chromatographisch reiner Proben charakterisiert wurden (Tab. 3): 2,4-Bis(1-tert-butyl-3-butenyliden)dihydro-5-methyl-6-phenyl-4H-1,3,5-dithiazin (17a), 5-Benzyl-2,4-bis(1-tert-butyl-3-butenyliden)dihydro-6-phenyl-4H-1,3,5-dithiazin (17b), 2,6-Bis(1-tert-butyl-3-butenyliden)dihydro-5-methyl-4,4-diphenyl-4H-1,3,5-dithiazin (17d), Dihydro-5-methyl-6-phenyl-2,4-bis(1-phenyl-3-butenyliden)-4H-1,3,5-dithiazin (17e) und 5-(1,1-Dimethylallyl)-4b,5,9,13b,15,16-hexahydro-5-methyl-6H,-8H-pyrimido[2,1-a:4,3-a']diisochinolin-6-thion (18).

Literatur

- XVIII. Mitteil.: E. Schaumann und H. Mrotzek, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 334.
- Auszugsweise vorgetragen am 20. 6. 1978 auf dem „VIIIth International Symposium on Organic Sulphur Chemistry“ in Portorož, Jugoslawien. Vgl. E. Schaumann, J. Ehlers, F.-F. Grabley und S. Grabley, Phosphorus Sulphur **6**, 269 (1979).
- Aus der Dissertation J. Ehlers, Univ. Hamburg 1978. Neue Anschrift: Deutsche BP Aktiengesellschaft, Institut für Forschung und Entwicklung, D-2000 Wedel.
- Aus der Dissertation F.-F. Grabley, Univ. Hamburg 1978. Neue Anschrift: Hoechst AG, Hauptlaboratorium G 830, D-6230 Frankfurt/Main 80.
- E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976).
- M. S. Raasch, J. Org. Chem. **43**, 2500 (1978).
- E. Schaumann und H. Mrotzek, Chem. Ber. **111**, 661 (1978), und dort zit. Lit.
- E. Schaumann und J. Ehlers, Chem. Ber. **112**, 1000 (1979).
- R. Hüsgen, Z. Chem. **8**, 290 (1968).
- ^{10a)} G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977). - ^{10b)} E. Schaumann, J. Ehlers und H. Mrotzek, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1734.
- E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1746.
- E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1702.
- Ch. Heibl, Dissertation, Univ. München 1977.
- Vgl. E. Schaumann, J. Ehlers und U. Behrens, Angew. Chem. **90**, 480 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 455 (1978).
- H. Bühl, B. Seitz und H. Meier, Tetrahedron **33**, 449 (1977).
- E. Schaumann, J. Ehlers, W.-R. Förster und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **112**, 1769 (1979).
- J. Decazes, J. L. Luche und H. B. Kagan, Tetrahedron Lett. **1970**, 3661, und dort zit. Lit.
- S. L. Spassov, B. D. Panajotova, M. W. Poneva und A. W. Spassov, Z. Chem. **19**, 109 (1979).
- C. Aaron, D. Dull, J. L. Schmiegel, D. Jaeger, Y. Ohashi und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **32**, 2797 (1967).