

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XX¹⁾

Umsetzung von Allyl(trimethylsilyl)thioketenen mit Azomethinen

Ernst Schaumann* und Fritz-Feo Grabley²⁾

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

Eingegangen am 7. Januar 1980

Die Thio-Claisen-Umlagerung von Allyl(silylethynyl)sulfiden **4** führt zu Allyl(silyl)thioketenen **5**. Mit Aminen **6** entstehen aus **5** 2-Silylthioamide **7** oder desilylierte Produkte **8**. Bei Cycloadditionen von **5** mit den Azomethinen **11** bieten die β -Thiolactame **12a–c** die einzigen Beispiele für silylhaltige Cycloaddukte. Hauptprodukte sind die formal von Allylthioketenen abgeleiteten β -Thiolactame **12d–k**, die Hexahydro-4-pyrimidinthione **13** und die 2-Allylzimtsäurethioamide **17**. Zimtsäurethioamide **21** sind ebenfalls Endprodukt der Cycloaddition des Alkynyl(silyl)sulfids **18** mit den Azomethinen **11b–d**.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XX¹⁾

Reaction of Allyl(trimethylsilyl)thioketenes with Azomethines

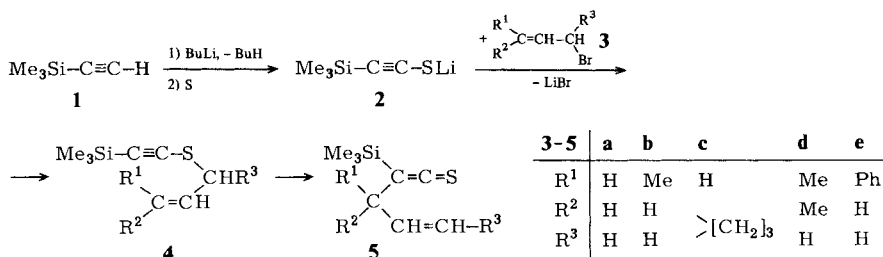
Thio-Claisen rearrangement of allyl silylethynyl sulfides **4** leads to allyl(silyl)thioketenes **5**. With amines **6** 2-silylthioamides **7** or desilylated products **8** are formed from **5**. In cycloadditions of **5** with azomethines **11**, the β -thiolactams **12a–c** represent the only examples of silicon-containing cycloadducts. The main products are the β -thiolactams **12d–k**, the hexahydro-4-pyrimidinethiones **13**, and the 2-allylthiocinnamides **17**, which are formally derived from allylthioketenes. Thio-cinnamides **21** are also the final result of cycloadditions between the alkynyl silyl sulfide **18** and the azomethines **11b–d**.

Durch Thio-Claisen-Umlagerung von Allyl(trimethylsilylethynyl)sulfiden **4** sind Allyl(trimethylsilyl)thioketene **5** gut zugänglich³⁾. In ihren spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden sich die Thioketene **5** signifikant von den entsprechenden Alkyl- und Phenyl(allyl)-Verbindungen⁴⁾. Dies veranlaßte uns, dem Reaktionsverhalten von **5** nachzugehen, wobei zu Vergleichszwecken vor allem die bei anderen Thioketenen umfassend untersuchte Cycloaddition mit Azomethinen^{1, 5, 6)} geeignet erschien. Ein besonderer Aspekt der Umsetzung von Silylthioketenen **5** mit Nucleophilen liegt darin, daß der Silyl-Substituent wie in der Chemie des Bis(trimethylsilyl)thioketens⁷⁾ gegen Wasserstoff austauschbar sein sollte und so Produkte entstehen, die sich formal von in freier Form extrem labilen Aldothioketenen⁸⁾ ableiten.

Darstellung und Charakterisierung der Thioketene **5**

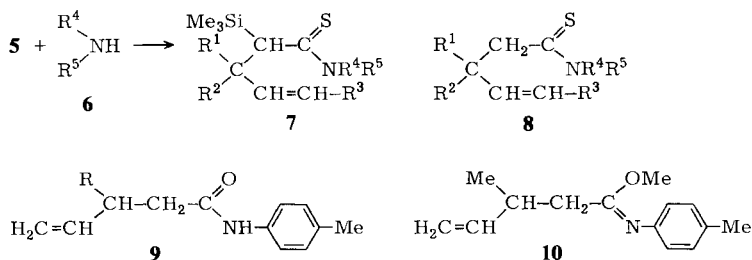
Die Synthese der Thioketene **5** geht von (Trimethylsilyl)acetylen (**1**) aus, das sich in Ether durch Umsetzung mit Butyllithium und Schwefel ins Alkinthiolat **2** überführen

läßt. Alkylierung des Anions **2** mit Allylbromiden ergibt die Allyl(trimethylsilyl-ethinyl)sulfide **4**, die mit hohen Ausbeuten in einer [3.3]-sigmatropen Verschiebung zu den Allyl(trimethylsilyl)thioketenen **5** umlagern.



Für **4a, c** verläuft die Umlagerung zu **5a, c** bereits bei Raumtemperatur vollständig. Die Alkylierung von **2** mit **3b, d** oder **e** führt jedoch zunächst zu einem Gemisch von **4** und **5**, wie im IR-Spektrum am Nebeneinander von starken C≡C-Banden bei 2090 cm⁻¹ und Thioketen-Absorptionen bei 1740–1750 cm⁻¹ erkennbar ist. Bei mehrstündigem Erwärmen auf bis zu 50 °C lagern auch **4b, d, e** vollständig in **5b, d, e** um.

Die Thioketenstruktur **5** der Umlagerungsprodukte ist durch IR-, UV- und ¹³C-NMR-Daten belegt³. Zur chemischen Charakterisierung und zur Orientierung über das Verhalten der Thioketene **5** gegenüber Nucleophilen wurden Umsetzungen mit Aminen **6** durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß im Gegensatz zum Bis(trimethylsilyl)thioketen⁷⁾ meist nur partielle Abspaltung der Silyl-Gruppe unter Bildung von Thioamiden **8** eintritt; daneben können als Additionsprodukte von Aminen **6** an die Thioketene **5** auch die 2-(Trimethylsilyl)thioamide **7** isoliert werden (Tab. 1).



9a: R = Me
b: R = Ph

6	a	b	c
R ⁴	tBu	4-MeC ₆ H ₄	Ph
R ⁵	H	H	Me

7,8	a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	Me	Me	Me	H	Me	Me	Ph	Ph
R ²	H	H	H	>[CH ₂] ₃	Me	Me	H	H
R ³	H	H	H		H	H	H	H
R ⁴	tBu	4-MeC ₆ H ₄	Ph	tBu	tBu	4-MeC ₆ H ₄	tBu	4-MeC ₆ H ₄
R ⁵	H	H	Me	H	H	H	H	H

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und -produkte der Umsetzung von Thioketenen **5** mit Aminen **6**

Reak- tanden	Molver- hältnis	Lösungs- mittel	Reaktions- temp. [°C]	Reaktions- zeit [h]	Produkte (% Ausb.)
5b + 6a	1:4	CH ₂ Cl ₂	25	2	7a (12), 8a (47)
+ 6b	1:2	CH ₂ Cl ₂	25	16	7b (68), 8b (0)
+ 6c	1:2	ohne	60	6	7c (0), 8c (40)
5c + 6a	1:4	CH ₂ Cl ₂	25	20	7d (36), 8d (43)
5d + 6a	1:4	ohne	60	4	7e (0), 8e (81)
+ 6b	1:2	ohne	60	18	7f (0), 8f (79)
5e + 6a	1:24	CHCl ₃	25	2	7g (48), 8g (28)
+ 6b	1:1	Ether	25	180	7h (62), 8h (6)

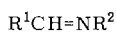
Das Ausmaß der Desilylierung scheint durch die sterische Hinderung im Thioketen, die Nucleophilie des Amins **6** und durch die Reaktionstemperatur bestimmt zu sein. So wird das sterisch am stärksten gehinderte Thioketen **5d** sowohl von *tert*-Butylamin (**6a**) als auch durch das weniger nucleophile *p*-Toluidin (**6b**) vollständig zu **8e** bzw. **f** desilyliert, wozu aber auch die notwendigerweise etwas erhöhte Reaktionstemperatur beitragen kann. Die weniger stark substituierten Thioketene **5b**, **c**, **e** reagieren mit **6a** dagegen nur teilweise unter Abspaltung des Silyl-Restes. Bei der Reaktion von **5b** mit **6b** wird sogar gar keine Desilylierung beobachtet, was auf die geringe Nucleophilie des Amins **6b**, die milden Reaktionsbedingungen und die im Vergleich zu **5d** geringe sterische Hinderung im Heteroallen zurückgeführt werden kann (Tab. 1).

Da die isolierten Silylthioamide **7** unter den Reaktionsbedingungen der Amin-Addition an **5** gegen überschüssiges Amin **6** stabil sind, darf gefolgert werden, daß in der Umsetzung mit **5** die Desilylierung nicht von **7** ausgeht, sondern wahrscheinlich schon auf der Stufe des dipolar zu formulierenden Primäradditionsprodukts erfolgt. Trotzdem sollte die Aktivierung der Silyl-Position durch die benachbarte elektronenziehende Thioamid-Gruppe⁹⁾ auch die nachträgliche Desilylierung von **7** erlauben. Dies gelingt durch alkalische Methanolyse von **7**, die zu den silylfreien Verbindungen **8** führt. Ausgehend von reinem **7b** läuft die Umsetzung zu **8b** fast quantitativ ab, während die nachträgliche Desilylierung bei nur als Rohprodukt eingesetztem **7b** und bei **7h** als Nebenprodukte die Amide **9a** bzw. **b** liefert. Einen Hinweis auf den Mechanismus der Entschwefelung gibt die Isolierung des Imidsäureesters **10** als weiterem Nebenprodukt der Desilylierung von **7b**. Danach kann also Methanolyse der Thioamid-Funktion zu Imidsäureestern wie **10** eintreten, die im Laufe der chromatographischen Aufarbeitung zu Amiden **9** hydrolysieren.

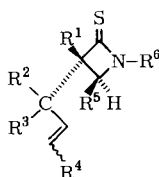
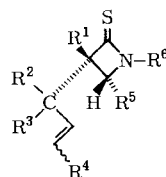
Die IR-Spektren von **7**, **8** stehen im Einklang mit der Thioamid-Struktur (Tab. 4). Die Analyse der ¹H-NMR-Daten zeigt, daß bei den Silylthioamiden **7a**, **b**, **g**, **h** mehrere Signale doppelt auftreten. Das daraus zu folgernde Vorliegen von Diastereomeren ist plausibel, da ausgehend von den Thioketenen **5b**, **e**, in denen C-1 im Allyl-Rest chiral ist (R¹ ≠ R²), durch Addition der Amine **6** ein zweites chirales Kohlenstoffatom entsteht. Bei dem von **5c** abgeleiteten Thioamid **7d** sind die potentiellen Diastereomeren im ¹H-NMR-Spektrum nicht erkennbar.

Cyclische Produkte aus Thioketenen 5 und Azomethinen 11

Die Thioketene **5** lassen sich unter relativ milden Bedingungen mit den Azomethinen **11a–c** zur Reaktion bringen (Tab. 2). Dabei werden ausgehend von **5b, c** nach der Aufarbeitung siliciumhaltige Produkte erhalten. Nach der Elementaranalyse und den spektroskopischen Daten (Tab. 3, 4) handelt es sich um 1:1-Cycloaddukte, denen die β -Thiolactam-Struktur **12a–c** zukommt. Für die Anwesenheit der Thioamid-Funktion sprechen im IR-Spektrum Thioamid-B-Banden¹⁰ bei 1505 cm^{-1} , intensitätsschwache UV-Absorptionen bei 330 nm für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang am Thiocarbonyl-Schwefel und ^{13}C -NMR-Signale um $\delta = 209$ für den Kohlenstoff der Thiocarbonyl-Gruppe.

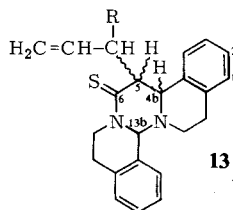
**11**

11	a	b	c	d
R ¹		Ph	Ph	Ph
R ²		Me	CH ₂ Ph	Ph

**12A****12B**

12	a	b	c	d	e	f	g
R ¹	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	H	H	H
R ²	Me	Me	H	Me	Me	H	H
R ³	H	H	H	H	H	H	H
R ⁴	H	H	>[CH ₂] ₃	H	H	>[CH ₂] ₃	>[CH ₂] ₃
R ⁵	Ph	Ph	Ph		Ph		Ph
R ⁶	Me	CH ₂ Ph	Me		Me		Me

12	h	i	j	k
R ¹	H	H	H	H
R ²	Me	Me	Me	Ph
R ³	Me	Me	Me	H
R ⁴	H	H	H	H
R ⁵		Ph	Ph	
R ⁶		Me	CH ₂ Ph	



13a: R = H
b: R = Me
c: R = Ph

In allen anderen Umsetzungen kommt es zur Bildung desilylierter Produkte, die im Sinne der Definition von *Huisgen*¹¹ nicht mehr als *Cycloaddukte* von **5** mit **11** angesprochen werden können. Der Beweis für die β -Thiolactam-Struktur der desilylierten 1:1-Addukte **12d–k** basiert auf den IR-, UV- und NMR-spektroskopischen Daten, die weitgehend den Ergebnissen bei **12a–c** entsprechen und so die alternativ zu diskutierende 2-Alkyliden-1,3-thiazetidin-Konstitution^{1,12} auszuschließen gestatten (Tab. 4).

Neben **12** entstehen als weitere cyclische Verbindungen formale 1:2-Cycloaddukte der den Silyl-Verbindungen **5** entsprechenden Aldothioketene mit Azomethinen **11**. Diesen Produkten weisen wir die Hexahydro-4-pyrimidinthion-Struktur **13** zu, da eine relativ langwellige Thioamid-B-Bande im IR-Spektrum sowie die UV- und die am Beispiel von **13a** erhaltenen ^{13}C -NMR-Daten auf die Gegenwart eines Thioamid-Systems

schließen lassen (Tab. 4). Entsprechend den früher untersuchten 1:2-Cycloaddukten von Thioketenen mit **11**^{1, 12)} findet also auch ausgehend von den Silylthioketenen **5** der Ringschluß über die C=C-Bindung des Heteroallen-Systems statt.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen, bei der chromatographischen Aufarbeitung verwendete Laufmittelsysteme und Ausbeuten der Umsetzung von Thioketenen **5** mit Azomethinen **11**

Reak- tanden	Molver- hältnis	Lösungs- mittel	Reaktions- temp. zeit [°C] [h]		Laufmittel ^{a)}	Produkte (% Ausb.)
5a + 11a	1:1	CH ₂ Cl ₂	5	16	EE/PE (1:9)	13a (24)
5b + 11a	1:2	CH ₂ Cl ₂	25	4	EE/PE (1:2)	12d (21), 13b (48)
+ 11b	1:1	ohne	70	16	1. EE/PE (1:4) 2. CH ₂ Cl ₂ /PE (1:1)	12a (26), 12e (4), 17a (9)
+ 11c	1:1	ohne	70	77	EE/PE (1:9)	12b (4)
5c + 11a	1:1	CH ₂ Cl ₂	25	120	EE/PE (1:4)	12f (17)
+ 11b	1:1	ohne	70	16	EE/PE (1:4)	12c (18), 12g (3), 17b (6)
5d + 11a	1:1.5	ohne	70	7	1. EE/PE (1:1) 2. EE/PE (1:4)	12h (70)
+ 11b	1:1	ohne	1. 70 2. 110	30 25	EE/PE (1:9)	12i (11), 17c (50)
+ 11c	1:0.9	ohne	1. 70 2. 90	96 48	EE/PE (1:9)	12j (17), 17d (14)
5e + 11a	1:1	CH ₂ Cl ₂	25	120	1. CH ₂ Cl ₂ /PE (4:1) 2. EE/PE (1:4)	12k (13), 13c (11)

a) Abkürzungen: EE = Essigester, PE = Petrolether (Siedebereich 60–70 °C).

Der Mechanismus der Desilylierung ist für **12d–h** wie für **13** nicht abschließend geklärt. Ein Hinweis auf den Ablauf kann darin gesehen werden, daß die Heterocyclus **13** nur in desilylierter Form anfallen. Diese Verbindungen dürften aber aus einer mehrstufigen Cycloaddition über 1,4- und 1,6-Dipole resultieren, und aus diesen geladenen Species sollte die Übertragung des Silyl-Restes auf ein weiteres Azomethin-Molekül **11** zu einem *N*-Silylimonium-Kation leicht möglich sein. Die salzartigen Zwischenprodukte werden dann bei der Aufarbeitung zu **11**, **13** und Trimethylsilanol hydrolysiert. Ähnlich dürfte wie in früher untersuchten Cycloadditionen von Thioketenen mit Azomethinen^{1, 6)} ein Dipol **14** auch an der Bildung der β -Thiolactame **12** beteiligt sein; von **14** aus ist dann wieder Desilylierung zu **12d–k** verständlich.

Eine nachträgliche Abspaltung des Silyl-Substituenten wurde am Beispiel des β -Thiolactams **12a** durchgeführt. Mit Kaliumhydroxid in Methanol wird diese Verbindung bereits bei Raumtemperatur zu **12e** desilyliert.

Ausgehend vom Heterocyclus **13b** ließ sich zeigen, daß ein Abbau der 1:2- zu den 1:1-Addukten – hier zu **12d** – möglich ist. Diese Reaktion gelingt mit hoher Ausbeute durch Kochen in Ethanol. Abfangprodukte von wieder als Zwischenstufen anzunehmenden Dipolen lassen sich dabei nicht nachweisen. Auch in anderem Zusammenhang hatten sich Alkohole bereits als unwirksam zum Abfangen der von Thioketenen abgeleiteten Dipole erwiesen⁶⁾.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12a, b** treten jeweils zwei Paare von Trimethylsilyl-Resonanzen unterschiedlicher Intensität auf; bei **12c** scheinen zwei dieser Signale zusammenzufallen (Tab. 4). Zur *Stereochemie* kann daraus gefolgert werden, daß nicht nur die Chiralität des Allyl-Restes ($\text{R}^2 \neq \text{R}^3$) zu Diastereomeren führt, sondern daß auch Isomere **12A, B** hinsichtlich der Anordnung der Substituenten an C-3 und C-4 des Ringes vorliegen. Wenn wie bei früher dargestellten β -Thiolactamen *cis*-Stellung von Alkyl-Resten zum Aryl-Substituenten an C-4 zu einer Hochfeldverschiebung führt^{1, 5, 6}, so weist das überwiegende Isomerenpaar entsprechend der Hochfeldlage der beiden gleich starken Trimethylsilyl-Peaks die *cis*-Anordnung **12A** auf. Die Diastereomere, die durch das chirale Kohlenstoffatom im Allyl-Rest bedingt sind, liegen für **12A** und **B** erwartungsgemäß jeweils in gleicher Menge vor.

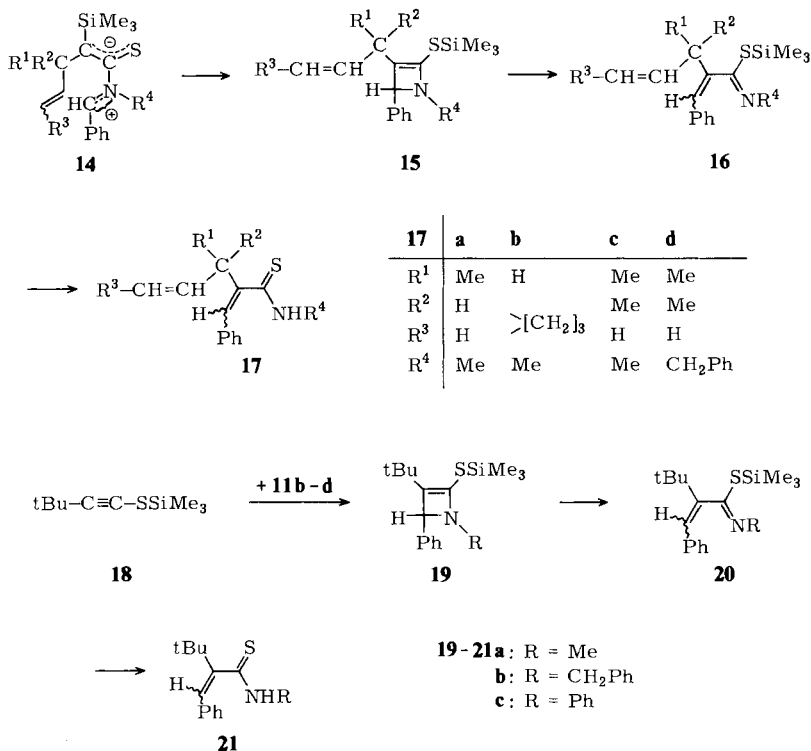
Bei **12i, j** treten die Signale der geminalen Methyl-Gruppen R^2, R^3 verdoppelt auf. Dabei kann nicht entschieden werden, ob diese Anisochronie durch die Nachbarschaft des chiralen Ring-C-3 oder durch in gleicher Menge vorliegende Diastereomere **12A, B** hervorgerufen wird. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **12d – g, k** schließlich sind zu komplex, um Informationen über die Stereochemie in diesen Verbindungen zu liefern. Auffallend ist aber, daß sich **12e** chromatographisch wie auch **12a** in zwei Isomere trennen läßt. Diese Trennbarkeit ist schon früher bei *cis-trans*-isomeren β -Thiolactamen beobachtet worden¹⁾ und weist so auf das Vorliegen von Diastereomeren **12eA, B**; die Konfigurationszuordnung kann wieder über die chemische Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum – hier des C-Methyl-Signals – erfolgen (Tab. 4). In beiden Isomeren dürfte dann noch der Diastereomerie-Effekt durch die Verknüpfung der chiralen Kohlenstoffatome Ring-C-3 und Allyl-C-1 auftreten.

Bildung von Zimtsäurethioamiden

Neben den cyclischen Produkten **12, 13** werden bei der Umsetzung der Silylthioketone **5** mit Azomethinen **11b, c** auch offenkettige, silylfreie Verbindungen isoliert, bei denen es sich nach der Elementaranalyse und sämtlichen spektroskopischen Daten um die Zimtsäurethioamide **17** handelt (Tab. 3, 4). Die Verbindungen **17** können formal als Resultat der Einschlebung eines Allylthioketens in die C = N-Bindung des Azomethins **11** aufgefaßt werden. Zum Bildungsmechanismus kann zunächst eine nachträgliche Isomerisierung der β -Thiolactame **12** zu **17** ausgeschlossen werden, da sich die 1:1-Addukte beim Erhitzen mit **11a** als stabil erwiesen. Eine andere Möglichkeit geht von einer 1,3-Silyl-Verschiebung auf der Stufe des Zwitterions **14** aus, die zum Azetin **15** führt. Elektrocyclische Ringöffnung kann dann **16** ergeben und Hydrolyse der S – Si-Bindung schließlich **17**. Der letzte Schritt kann sich also erst nach Zutritt von Wasser vollziehen, und tatsächlich gibt das Rohprodukt im IR-Spektrum noch keinen Hinweis auf die NH-Gruppe.

Wenn auch andere Mechanismen nicht ausgeschlossen werden können, so wird der vorgeschlagene Ablauf mit der Zwischenstufe **15** doch durch das Ergebnis der Cycloaddition des Alkynyl(silyl)sulfids **18** mit **11b – d** gestützt. Hier wird als Endprodukt ebenfalls ein Zimtsäurethioamid **21** erhalten; primär ist aber als Resultat einer [2 + 2]-Cycloaddition von **18** mit **11** das zu **15** analoge Azetin **19** zu erwarten, und von dort aus führt eine **15** \rightarrow **16** \rightarrow **17** entsprechende Reaktionsfolge **19** \rightarrow **20** \rightarrow **21** zwangsläufig zum isolierten Produkt.

Die Zimtsäurethioamide **17, 21** fallen nach den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 4) als *E/Z*-Isomerenmische an, wobei im mit ca. 80 % überwiegenden Isomeren die *N*-Methyl- und NH-Signale zu tiefem Feld, aber die *C*-Methyl- und die *tert*-Butyl-Resonanz von **17c** bzw. **21** zu höherem Feld



verschoben sind. Da die Signale der Arylprotonen in einigen Fällen zu einem komplexen System aufgespalten sind, darf auf ein Potentialminimum für die coplanare Einstellung von Phenyl-Rest und der konjugierten C=C-Bindung geschlossen werden¹³⁾. Diese Konformation führt zur Entschirmung benachbarter Reste, so daß dem überwiegenden Isomeren die *Z*-Konfiguration zukommen dürfte. Die Trennung der Isomeren durch fraktionierte Kristallisation oder durch Chromatographie gelingt für **17a**, **c** und **21a**, während bei **17b**, **d** und **21b**, **c** durch diese Methoden jeweils nur ein Isomeres rein erhalten wird.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich die Silylthioketene **5** in der Cycloaddition mit Azomethinen **11** grundsätzlich an die früher untersuchten Alkyl- und Arylthioketene^{1, 5, 6)} anschließen. Denn unabhängig von den Substituenten des Thioketen-Systems kommt den 1:1-Addukten β -Thiolactam-Struktur zu, und bei den vor allem mit dem besonders 1,4-dipolarophilen¹⁴⁾ **11a** gebildeten 1:2-Addukten handelt es sich um Hexahydro-4-pyrimidinthione. Das Ergebnis, daß 2:1-Addukte aus **5** und **11** nicht entstehen, also die Thioketene **5** Zwitterionen wie **14** nicht abfangen, deutet jedoch relativ zu anderen Thioketenen¹⁾ auf eine verminderte 1,4-Dipolarophilie¹⁴⁾ der Silyl-Verbindungen **5**. Darüber hinaus stellen die Zimtsäurethioamide **17** einen ausgehend von anderen Thioketenen nicht formulierbaren Produkttyp dar. Besonders hervorzuheben ist, daß die im Laufe der Umsetzungen von **5** offenbar leicht eintretende Desilylierung zu von Aldothioketenen abgeleiteten Produkten führt, die auf direktem Weg kaum zugänglich sein dürften.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Hinweise der vorstehenden Mitteilung¹⁾ gelten auch für diese Arbeit.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Thioketene 5: 9.80 g (0.10 mol) **1**¹⁵⁾ in 100 ml wasserfreiem Ether wurden unter Stickstoff bei -78°C mit der äquimolaren Menge Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Bei -50°C wurden 3.20 g (0.10 mol) Schwefel zugegeben, und ca. 3–4 h wurde bei -50 bis -40°C gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wurde die Lösung von 0.10 mol Allylbromid **3** in etwas Ether zugetropft und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Schließlich wurde auf Eis gegossen, in Ether aufgenommen, die organische Phase dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde **5a** ohne weitere Reinigung für Umsetzungen verwendet. In den anderen Fällen wurde zur Vervollständigung der Umlagerung einige h auf 25°C (**5c**), 35°C (**5b**) oder 50°C (**5d**, **e**) erwärmt, bis im IR-Spektrum die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Absorption von **4** verschwunden war. Die spektroskopischen Daten von **5a–d** wurden schon früher mitgeteilt³⁾. Zu den Elementaranalysen von **5b–d** siehe Tab. 3, zu den Daten von **5e** (Ausb. 46%) Tab. 3 und 4.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 5 mit Aminen 6 zu Thioamiden 7 und 8: 2.0–4.0 mmol **5** wurden mit der in Tab. 1 angegebenen Menge Amin **6** unter den dort aufgeführten Bedingungen umgesetzt. Anschließend wurde unumgesetztes **6a** mit dem Lösungsmittel abgezogen. Bei **6b**, **c** konnte der Überschuß Amin durch Extraktion einer etherischen Lösung des Ansatzes mit 2proz. Salzsäure entfernt werden. PSC (Essigester/Petrolether 1:4 oder 1:9) lieferte die Thioamide **7** und **8** (nicht optimierte Ausb. siehe Tab. 1). Zu den Produkten **7a**, **b**, **d**, **g** sowie **8a–h** siehe Tab. 3, 4.

N-(4-Methylphenyl)-3-phenyl-2-trimethylsilyl-4-pententhioamid (7h) erwies sich als zersetzlich und wurde nur ¹H-NMR-spektroskopisch (Tab. 4) sowie durch den Abbau zu **8h** charakterisiert.

Desilylierung von 2-Silylthioamiden 7 zu Thioamiden 8: **7** wurde mit einer 1–2proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit Ether versetzt, mit Wasser und verd. Salzsäure gewaschen, getrocknet und durch PSC (Essigester/Petrolether 1:4) oder Umkristallisieren **8** isoliert. **7b** lieferte 95% **8b**, isoliert durch Kristallisation aus Hexan. Als Rohprodukt eingesetztes **7b** ergab nach PSC 37% **8b**, 6% **9a** (Tab. 3, 4) und 29% **10**, das noch etwas **9a** enthielt und nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte (Tab. 4). **7h** lieferte nach PSC 40% **8h** (Tab. 3, 4) und 20% **9b** (Tab. 3, 4).

Umsetzung der Thioketene 5 mit Azomethinen 11 zu 12, 13 und 17: 2–3 mmol **5** wurden mit **11** wie in Tab. 2 angegeben im geschlossenen Kolben umgesetzt, bis die IR-Bande von **5** verschwunden war. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte durch PSC (Laufmittel und Ausb. s. Tab. 2) isoliert. Zu den Daten der Produkte siehe Tab. 3, 4. Beim nur als Öl erhaltenen *l*-Benzyl-3-(1-methylallyl)-4-phenyl-3-trimethylsilyl-2-azetidithion (**12b**) konnte aus der geringen isolierten Menge keine analysenreine Substanz erhalten werden. Im Falle der Zimtsäurederivate **17** ließen sich die komplexen ¹H-NMR-Spektren nur für **17c** (*E*- und *Z*-Form) sowie **17d** (überwiegendes Isomeres) vollständig auswerten (Tab. 4). Bei **17a**, **b**, **d** und **21a–c** beziehen sich die Schmp., Elementaranalysen und IR-Daten jeweils nur auf das kristallin abgetrennte Isomere (Tab. 3, 4).

12e durch Desilylierung von 12a: 0.106 g (0.35 mmol) **12a** wurden bei Raumtemp. mit 10 ml einer 2proz. Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol gerührt und die Desilylierung durch DC verfolgt. Nach 4 d war kein **12a** mehr nachweisbar. Durch PSC (Essigester/Petrolether 1:9) wurden 0.032 g (46%) **12eB** und 0.015 g (22%) **12eA** isoliert (Tab. 3, 4).

Erhitzen von 13b in Ethanol: Die Lösung von 0.18 g (0.48 mmol) **13b** in Ethanol wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen kristallisierten ca. 0.02 g (11%) **13b** aus. In der Mutterlauge konnten Spuren von **13b** neben dem Hauptprodukt **12d** nachgewiesen werden. PSC (Essigester/Petrolether 1:2) lieferte 0.10 g (86%) **12d**.

Tab. 3. Elementaranalysen und physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen

Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	N	S
(1-Methylallyl)(trimethylsilyl)thioketen (5b)	(70/2.3)	C ₉ H ₁₆ SSi (184.4)	Ber. 58.63 Gef. 58.43	8.75 8.93	—	17.39 17.27
(2-Cyclohexen-1-yl)(trimethylsilyl)thioketen (5c)	(51 – 52/0.01)	C ₁₁ H ₁₈ SSi (210.4)	Ber. 62.79 Gef. 62.57	8.62 8.61	—	15.24 15.36
(1,1-Dimethylallyl)(trimethylsilyl)thioketen (5d)	(68/0.8)	C ₁₀ H ₁₈ SSi (198.4)	Ber. 60.54 Gef. 60.46	9.14 9.20	—	16.16 16.22
(1-Phenylallyl)(trimethylsilyl)thioketen (5e)	(74 – 76/0.01)	C ₁₄ H ₁₈ SSi (246.4)	Ber. 68.23 Gef. 66.65	7.36 7.31	—	13.01 13.31
<i>N-tert</i> -Butyl-3-methyl-2-trimethylsilyl-4-pententhioamid (7a)	76 – 77	C ₁₃ H ₂₇ NSSi (257.5)	Ber. 60.63 Gef. 60.68	10.57 10.76	5.44 5.51	12.45 12.35
3-Methyl- <i>N</i> -(4-methylphenyl)-2-trimethylsilyl-4-pententhioamid (7b)	91 – 94	C ₁₆ H ₂₅ NSSi (291.5)	Ber. 65.92 Gef. 66.01	8.64 8.84	4.80 4.80	11.00 11.07
<i>N-tert</i> -Butyl- α -trimethylsilyl-2-cyclohexen-1-thioacetamid (7d)	105 – 107	C ₁₅ H ₂₉ NSSi (283.6)	Ber. 63.54 Gef. 63.53	10.31 10.55	4.94 4.93	11.31 11.31
<i>N-tert</i> -Butyl-3-phenyl-2-trimethylsilyl-4-pententhioamid (7g)	132 – 138	C ₁₈ H ₂₉ NSSi (319.6)	Ber. 67.65 Gef. 67.70	9.15 9.12	4.38 4.35	10.03 9.77
<i>N-tert</i> -Butyl-3-methyl-4-pententhioamid (8a)	58	C ₁₀ H ₁₉ NS (185.3)	Ber. 64.81 Gef. 64.57	10.33 10.53	7.56 7.56	17.30 17.50
3-Methyl- <i>N</i> -(4-methylphenyl)-4-pententhioamid (8b)	63 – 64	C ₁₃ H ₁₇ NS (219.4)	Ber. 71.18 Gef. 71.26	7.81 7.86	6.39 6.36	14.62 14.66
<i>N</i> ,3-Dimethyl- <i>N</i> -phenyl-4-pententhioamid (8c)	(85 ^a)/0.005)	C ₁₃ H ₁₇ NS (219.4)	Ber. 71.18 Gef. 71.01	7.81 8.02	6.39 6.32	14.62 14.43
<i>N-tert</i> -Butyl-2-cyclohexen-1-thioacetamid (8d)	89	C ₁₂ H ₂₁ NS (211.4)	Ber. 68.19 Gef. 68.14	10.01 10.21	6.63 6.63	15.17 15.16
<i>N-tert</i> -Butyl-3,3-dimethyl-4-pententhioamid (8e)	24 (75 ^a)/0.01)	C ₁₁ H ₂₁ NS (199.4)	Ber. 66.27 Gef. 66.33	10.62 10.78	7.03 7.01	16.08 16.21
3,3-Dimethyl- <i>N</i> -(4-methylphenyl)-4-pententhioamid (8f)	66	C ₁₄ H ₁₉ NS (233.4)	Ber. 72.05 Gef. 72.10	8.21 8.38	6.00 6.03	13.74 13.99
<i>N-tert</i> -Butyl-3-phenyl-4-pententhioamid (8g)	(100 – 105 ^a)/0.01)	C ₁₅ H ₂₁ NS (247.4)	Ber. 72.82 Gef. 72.92	8.56 8.54	5.66 5.63	12.96 12.70
<i>N</i> -(4-Methylphenyl)-3-phenyl-4-pententhioamid (8h)	(120 ^a)/0.005)	C ₁₈ H ₁₉ NS (281.4)	Ber. 76.82 Gef. 76.80	6.81 6.81	4.98 4.81	11.39 11.18
3-Methyl- <i>N</i> -(4-methylphenyl)-4-pentenamid (9a)	94 – 97	C ₁₁ H ₁₇ NO (203.3)	Ber. 76.81 Gef. 76.85	8.43 8.62	6.89 6.87	—
<i>N</i> -(4-Methylphenyl)-3-phenyl-4-pentenamid (9b)	104 – 105	C ₁₈ H ₁₉ NO (265.4)	Ber. 81.48 Gef. 81.41	7.22 7.26	5.28 5.22	—
1-Methyl-3-(1-methylallyl)-4-phenyl-3-trimethylsilyl-2-azetidinthion (12a) ^b	84 – 90	C ₁₇ H ₂₅ NSSi (303.5)	Ber. 67.27 Gef. 67.32	8.30 8.28	4.61 4.63	10.56 10.55
3-(2-Cyclohexen-1-yl)-1-methyl-4-phenyl-3-trimethylsilyl-2-azetidinthion (12c) ^b	118 – 138	C ₁₉ H ₂₇ NSSi (329.6)	Ber. 69.24 Gef. 69.42	8.26 8.29	4.25 4.18	9.73 9.54

Tab. 3 (Fortsetzung)

Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
				C	H	N	S
1,4,5,9b-Tetrahydro-1-(1-methylallyl)-2 <i>H</i> -azeto-[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (12d)	(110 ^a)/0.01)	C ₁₅ H ₁₇ NS (243.4)	Ber.	74.03	7.04	5.76	13.17
			Gef.	74.08	7.23	5.68	13.04
1-Methyl-3-(1-methylallyl)-4-phenyl-2-azetidinthion (12e) ^b	(100/0.01)	C ₁₄ H ₁₇ NS (231.4)	Ber.	72.68	7.41	6.05	13.86
			Gef.	72.65	7.72	5.84	13.71
Isomeres 12eA	Öl		Gef.	73.22	7.64	6.06	13.45
Isomeres 12eB	90 – 91		Gef.	72.36	7.41	5.92	14.45
1-(2-Cyclohexen-1-yl)-1,4,5,9b-tetrahydro-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (12f)	(120 ^a)/0.005)	C ₁₇ H ₁₉ NS (269.4)	Ber.	75.79	7.11	5.20	11.90
			Gef.	75.41	7.23	5.08	11.85
3-(2-Cyclohexen-1-yl)-1-methyl-4-phenyl-2-azetidinthion (12g)	(100 ^a)/0.01)	C ₁₆ H ₁₉ NS (257.4)	Ber.	74.66	7.44	5.44	12.46
			Gef.	73.37	7.47	5.20	12.00
1-(1,1-Dimethylallyl)-1,4,5,9b-tetrahydro-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (12h)	93 – 94	C ₁₆ H ₁₉ NS (257.4)	Ber.	74.66	7.44	5.44	12.46
			Gef.	74.67	7.48	5.44	12.42
3-(1,1-Dimethylallyl)-1-methyl-4-phenyl-2-azetidinthion (12i)	82 – 85	C ₁₅ H ₁₉ NS (245.4)	Ber.	73.42	7.80	5.71	13.07
			Gef.	73.36	7.87	5.64	13.15
1-Benzyl-3-(1,1-dimethylallyl)-4-phenyl-2-azetidinthion (12j)	(100 ^a)/0.005)	C ₂₁ H ₂₃ NS (321.5)	Ber.	78.46	7.21	4.36	9.97
			Gef.	78.06	7.18	4.30	10.17
1,4,5,9b-Tetrahydro-1-(1-phenylallyl)-2 <i>H</i> -azeto[2,1- <i>a</i>]isochinolin-2-thion (12k)	(140 ^a)/0.02)	C ₂₀ H ₁₉ NS (305.4)	Ber.	78.65	6.27	4.59	10.50
			Gef.	78.64	6.37	4.64	10.37
5-Allyl-4b,5,9,13b,15,16-hexahydro-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (13a)	amorph	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ S (360.5)	Ber.	76.63	6.71	7.77	8.89
			Gef.	74.96	6.77	7.49	8.78
4b,5,9,13b,15,16-Hexahydro-5-(1-methylallyl)-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (13b)	142 – 143	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ S (374.6)	Ber.	76.96	7.00	7.48	8.56
			Gef.	76.79	7.02	7.35	8.60
4b,5,9,13b,15,16-Hexahydro-5-(1-phenylallyl)-6 <i>H</i> ,8 <i>H</i> -pyrimido[2,1- <i>a</i> :4,3- <i>a'</i>]diisochinolin-6-thion (13c)	159 – 162	C ₂₉ H ₂₈ N ₂ S (436.6)	Ber.	79.78	6.46	6.42	7.24
			Gef.	79.73	6.50	6.31	7.32
<i>N</i> -Methyl- α -(1-methylallyl)thiocinnamid (17a)	91	C ₁₄ H ₁₇ NS (231.4)	Ber.	72.68	7.41	6.05	13.86
			Gef.	72.50	7.43	6.08	13.84
α -(2-Cyclohexen-1-yl)- <i>N</i> -methylthiocinnamid (17b)	142	C ₁₆ H ₁₉ NS (257.4)	Ber.	74.66	7.44	5.44	12.46
			Gef.	74.56	7.41	5.39	12.50

Tab. 3 (Fortsetzung)

Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)		Analyse			
				C	H	N	S
α -(1,1-Dimethylallyl)- <i>N</i> -methylthiocinnamid (17c) <i>Z</i> -Isomeres	94–95	C ₁₅ H ₁₉ NS (245.4)	Ber.	73.42	7.80	5.71	13.07
<i>E</i> -Isomeres	74–75		Gef.	73.54	7.84	5.66	13.21
<i>N</i> -Benzyl- α -(1,1-dimethylallyl)thiocinnamid (17d)	100–103	C ₂₁ H ₂₃ NS (321.5)	Ber.	78.46	7.21	4.36	9.97
			Gef.	78.41	7.24	4.32	10.05
α - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -methylthiocinnamid (21a)	112–113	C ₁₄ H ₁₉ NS (233.4)	Ber.	72.05	8.21	6.00	13.74
			Gef.	72.23	8.30	5.96	13.82
<i>N</i> -Benzyl- α - <i>tert</i> -butylthiocinnamid (21b)	97–98	C ₂₀ H ₂₃ NS (309.5)	Ber.	77.62	7.49	4.53	10.36
			Gef.	77.42	7.57	4.53	10.52
α - <i>tert</i> -Butyl- <i>N</i> -phenylthiocinnamid (21c)	122–124	C ₁₉ H ₂₁ NS (295.5)	Ber.	77.24	7.16	4.74	10.85
			Gef.	77.20	6.84	4.76	10.95

a) Badtemperatur. – b) Diastereomerengemisch.

Erhitzen von 12a mit 11a: 0.165 g (0.545 mmol) **12a** und 0.082 g (0.625 mmol) **11a** wurden im geschlossenen Kolben zunächst 40h auf 70°C, dann 25h auf 100°C und schließlich 70h auf 120°C (Badtemp.) erhitzt. Durch PSC wurden neben einer in geringer Menge entstandenen, nicht näher charakterisierten, aber weder mit **12d** noch mit **17a** identischen Substanz 0.108 g (66%) **12a** zurückgewonnen.

Erhitzen von 12i mit 11a: 0.052 g (0.21 mmol) **12i** und 0.057 g (0.43 mmol) **11a** wurden im geschlossenen Kolben 44h auf 120°C (Badtemp.) erhitzt. DC gab keinen Hinweis auf **17c**. PSC (Essigester/Petrolether 1:4) lieferte 0.052 g (100%) **12i**.

Darstellung von (3,3-Dimethyl-1-butinyl)(trimethylsilyl)sulfid (18): 5.70 g (40.0 mmol) 4-*tert*-Butyl-1,2,3-thiadiazol¹⁶ in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden unter Rühren und unter Stickstoff bei ca. –75°C mit der äquimolaren Menge Butyllithium (ca. 15proz. Lösung in Hexan) versetzt. Nach 30 min wurden 7.0 ml (ca. 50 mmol) Chlortrimethylsilan zugegeben, wobei sich ein Feststoff abschied. Dann wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Am nächsten Tag zog man ca. zwei Drittel des Lösungsmittels ab. Nach Zugabe von 50 ml wasserfreiem Ether wurde filtriert, i. Vak. eingengt und destilliert. Ausb. 58%, Sdp. 38–42°C/1 Torr (Lit.¹⁷) Sdp. 76°C/15 Torr), spektroskopische Daten in Tab. 4.

Umsetzung von 18 mit 11b – d: 0.620 g (3.3 mmol) **18** wurden mit der äquimolaren Menge **11b** vermischt und einige d bei Raumtemp. stengelassen. PSC (Essigester/Petrolether 1:4) lieferte 0.27 g (35%) *Z*-**21a** und 0.062 g (8%) *E*-**21a** (Tab. 3, 4).

Bei den entsprechenden Ansätzen mit **11c** bzw. **d** mußten die Ansätze 10d bei 100°C gehalten werden. Durch PSC (Essigester/Petrolether 1:9) wurden 26% **21b** bzw. 20% **21c** isoliert.

Tab. 4. 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 Singulets), $^{13}\text{C-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte; Angaben für Protonen-entkoppelte Spektren) und massenspektrometrische Daten (70 eV)

- 5e:** IR (Film): 3080, 3060, 3030 (olefin. C-H, Ar-H), 1740 (C=C=S), 1635 (C=C, Allyl), 1265, 1250, 840 (SiMe_3). - UV (Isooctan): 208 (4.5), 260 (Schulter, ca. 3.3), 497 (1.4). - $^1\text{H-NMR}$: 0.12 (9H, SiMe_3), 3.73 (d, $J = 7$; 1H, C=CCH), 4.85-5.22 und 5.85-6.49 (m; 2+1H, CH=CH₂), 7.13 (5H, Ar-H). - $^{13}\text{C-NMR}$: 236.3 (C=S), 142.6, 140.2, 128.4, 127.9, 126.9, 114.9 (Ar-C, CH=CH₂), 67.5 (C=C=S), 46.8 (PhCH), -1.20 [$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$].
- 7a:** IR (KBr): 3300 (NH), 1640 (C=C), 1520 (Thioamid-B), 1255, 1245, 840 (SiMe_3). - $^1\text{H-NMR}$: 0.14 und 0.21 (9H, SiMe_3 , Diastereomere), 1.07 und 1.16 (d, $J = 6.5$; 3H, CHCH₃ Diastereomere), 1.52 und 1.55 (9H, tBu, Diastereomere), 1.82-2.33 (m; 1H, α -CH), 2.43-3.32 (m; 1H, CHMe), 4.80-5.27 und 5.38-6.09 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.72 (breit; 1H, NH).
- 7b:** IR (KBr): 3200 (NH), 1640 (C=C), 1245, 840 (SiMe_3). - $^1\text{H-NMR}$: 0.17 und 0.25 (9H, SiMe_3 , Diastereomere), 1.12 und 1.21 (d, $J = 6.5$; 3H, CHCH₃, Diastereomere), 2.16-2.71 (m; 1H, α -CH), 2.32 und 2.40 (3H, Ar-CH₃, Diastereomere), 2.91-3.54 (m; 1H, CHMe), 4.86-5.37 und 5.46-6.17 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.96-7.53 (m; 4H, Ar-H), 8.4 und 9.0 (breit; 1H, NH, Diastereomere).
- 7d:** IR (KBr): 3215 (NH), 1520 (Thioamid-B), 1250, 845 (SiMe_3). - $^1\text{H-NMR}$: 0.19 (9H, SiMe_3), 0.99-2.36 (m; insgesamt 16H, Ring-CH, β -CH und bei 1.53 tBu), ca. 2.9 (mc; 1H, α -CH), 5.66 (breit; 2H, HC=CH), 6.96 (breit; 1H, NH).
- 7g:** IR: 3300 (NH), 1635 (C=C), 1520 (Thioamid-B), 1250, 845 (SiMe_3). - $^1\text{H-NMR}$: -0.15 und 0.23 (9H, SiMe_3 , Diastereomere), 1.20 und 1.57 (9H, NtBu, Diastereomere), 2.62 und 2.64 (d, $J = 11.5$; 1H, α -CH), 3.83-4.33 (m; 1H, PhCH), 4.77-5.33 und 5.73-6.33 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.46 und 6.85 (breit; 1H, NH), 7.16 und 7.21 (5H, Ph). - $^{13}\text{C-NMR}$: 204.5 und 203.9 (C=S, Diastereomere), 143.8-114.5 (Ar-C, CH=CH₂), 58.8-52.1 (sonstige C), 28.1 und 27.6 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], -1.0 und -1.6 (SiMe_3).
- 7h:** $^1\text{H-NMR}$: -0.12 und 0.26 (9H, SiMe_3 , Diastereomere), 2.19 und 2.30 (3H, Ar-Me), 2.92 (d, $J = 11$; 1H, α -CH), 4.00-4.49 (m; 1H, PhCH), 4.80-5.36 und 5.63-6.26 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.33-7.38 (m; 9H, Ar-H), 8.26 und 8.72 (breit; 1H, NH).
- 8a:** IR (KBr): 3220 (NH), 1640 (C=C), 1540 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 0.98 (d, $J = 6$; 3H, CHCH₃), 1.47 (9H, tBu), 2.37-3.00 (m; 3H, α -CH₂, β -CH), 4.70-5.09 und 5.33-5.92 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.95 (breit; 1H, NH).
- 8b:** IR (KBr): 3180, 3100 (NH), 1640 (C=C), 1525, 1510 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 1.05 (d, $J = 6$; 3H, CHCH₃), 2.24 (3H, Ar-CH₃), 2.50-3.05 (m; 3H, α -CH₂, β -CH), 4.78-5.19 und 5.44-6.10 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.85-7.46 (m; 4H, Ar-H), 8.84 (breit; 1H, NH).
- 8c:** IR (Film): 1640 (C=C), 1490-1470 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 0.88 (d, $J = 6$; 3H, CHCH₃), 2.37-2.57 (m; 2H, α -CH₂), 2.65-3.23 (m; 1H, β -CH), 3.63 (3H, NMe), 4.62-5.04 und 5.26-5.89 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.92-7.49 (m; 5H, Ph).
- 8d:** IR (KBr): 3210 (NH), 1645 (C=C), 1535 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 0.92-2.11 (m; insgesamt 15H, Ring-CH₂ und bei 1.48 tBu), 2.21-2.88 (m; 3H, α -CH₂, β -CH), 5.20-5.67 (m; 2H, CH=CH), 6.87 (breit; 1H, NH).
- 8e:** IR (Film): 3340 (NH), 1640 (C=C), 1530 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 1.08 [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 1.43 (9H, tBu), 2.66 (2H, CH₂), 4.73-5.13 und 5.50-6.02 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.95 (breit; 1H, NH).
- 8f:** IR (KBr): 3210, 3180, 3110 (NH), 1640 (C=C), 1535 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 1.08 [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$], 2.21 (3H, Ar-CH₃), 2.80 (2H, CH₂), 4.75-5.17 und 5.57-6.13 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.73-7.33 (m; 4H, Ar-H), 8.53 (breit; 1H, NH).
- 8g:** IR (Film): 3280 (NH), 1635 (C=C), 1525 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 1.22 (9H, tBu), 2.56-3.20 (m; 2H, α -CH₂), 3.68-4.13 (m; 1H, PhCH), 4.78-5.18 und 5.67-6.38 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.49 (breit; 1H, NH), 7.11 (5H, Ar-H).
- 8h:** IR (Film): 3200 (NH), 1635 (C=C), 1515 (Thioamid-B). - $^1\text{H-NMR}$: 2.24 (3H, Ar-Me), 2.86-3.27 (m; 2H, α -CH₂), 3.40-4.31 (m; 1H, PhCH), 4.81-5.28 und 5.60-6.27 (m; 2+1H, CH=CH₂), 6.97-7.14 (m; 9H, Ar-H), 8.12 (breit; 1H, NH).

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 9a:** IR: 3300, 3260, 3190, 3130 (NH), 1655 (Amid-I), 1530 (Amid-II). – ¹H-NMR: 1.05 (d, *J* = 6; 3 H, CHCH₃), 2.10–2.72 (m; 6H, α-CH₂, β-CH, Ar-Me bei 2.19), 4.57–5.04 und 5.20–5.74 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.64–7.20 (m; 5 H, Ar-H, NH).
- 9b:** IR: 3220 (NH), 1660 (Amid-I), 1530 (Amid-II). – ¹H-NMR: 2.22 (3 H, Ar-Me), 2.47–2.82 (m; 2 H, α-CH₂), 3.52–4.18 (m; 1 H, PhCH), 4.73–5.27 und 5.55–6.16 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.80–7.26 (m; 10 H, Ar-H, NH).
- 10:** IR (Film): kein NH, 1670 (C=N), 1610, 1510. – ¹H-NMR: 0.88 (d, *J* = 6; 3 H, CHCH₃), ca. 2.0–2.7 (m; 6H, α-CH₂, β-CH und bei 2.19 Ar-Me), 3.60 (3 H, OMe), 4.55–4.96 und 5.13–5.81 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.28–7.20 (m; 4 H, Ar-H).
- 12a:** IR: 1640 (C=C), 1505 (Thioamid-B), 1250, 845 (SiMe₃). – UV (Isooctan): 265 (4.2), 336 (Schulter, 2.0). – ¹H-NMR: –0.12, –0.08, 0.27 und 0.30 (insgesamt 9 H, SiMe₃, A und B), 1.20 und 1.26 (d, *J* = 7; 3 H, CHCH₃), 2.86–3.23 (m; 4 H, CHCH₃ und bei 3.07, 3.11 NMe), 4.84–5.40 und 5.69–6.46 (m; 3+1 H, CH=CH₂ sowie bei 4.89 und 4.99 4-H), 6.96–7.45 (m; 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR: 208.9 (C=S), –0.6 [SiMe₃]. – MS: 303 (26%, M⁺), 288 (16, M – Me), 270 (14), 230 (15, M – MeNCS), 216 (59), 198 (18), 184 (10, 5b), 169 (22), 120 (12, 11b + H), 73 (100, MeNCS).
- 12b:** IR (Film): 1635 (C=C), 1495–1480 (Thioamid-B), 1250, 1220, 1210, 845 (SiMe₃). – ¹H-NMR: –0.10, –0.06, 0.10 und 0.12 (9 H, SiMe₃, A und B), 0.73–1.56 (m; ca. 3 H, CHCH₃), 2.56–3.26 (m; ca. 1 H, CHCH₃), 3.99–5.98 (m; ca. 6 H, NCH₂, 4-H und CH=CH₂), 7.26 (m; 10 H, Ar-H).
- 12c:** IR: 1505 (Thioamid-B), 1250, 840 (SiMe₃). – UV (Isooctan/CHCl₃ 3:1): 266 (4.1), 330 (Schulter, 2.2). – ¹H-NMR: –0.09, –0.07 und 0.33 (9 H, SiMe₃, A und B), 0.88–2.54 (m; 6 H, Ring-CH₂), 2.77–3.33 (m; 4 H, Methin-H am Cyclohexenyl-Ring und NMe bei 3.15), 4.94 und 4.99 (1 H, 4-H), 5.59–6.13 (m; 2 H, CH=CH), 7.06–7.51 (m; 5 H, Ar-H). – ¹³C-NMR: 209.5 und 208.6 (C=S, A und B), 135.7–127.2 (Ar-C und CH=CH), 69.4, 68.8 und 65.4, 64.6 (C-3 bzw. C-4), 39.5–22.3 (übrige C), –0.6 [SiMe₃].
- 12d:** IR (Film): 1475 (Thioamid-B). – UV (CHCl₃): 273 (4.2), 329 (Schulter, 2.0). – ¹H-NMR: 1.22 und 1.31 (d, *J* = 6.5; 3 H, CHCH₃), 2.40–3.52 (m; 5 H, CHCH₃, 1-H und Ring-CH₂), 3.79–4.39 (m; 1 H, Ring-CH₂), 4.58 (breit; 1 H, 9b-H), 4.84–5.20 und 5.40–6.24 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.80–7.13 (m; 4 H, Ar-H).
- 12eA:** IR: 1640 (C=C), 1520 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.35 (d, *J* = 7; 3 H, CHCH₃), 3.00 (3 H, NMe), sonst weitgehend übereinstimmend mit 12eB.
- 12eB:** IR (Film): 1640 (C=C), 1510 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.12 und 1.18 (d, *J* = 7; 3 H, CHCH₃), 2.23–3.09 (m; 5 H, CHCH₃, 3-H und NMe bei 2.83), 4.47 (1 H, 4-H), 4.59–5.04 und 5.28–5.98 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.72–7.19 (m; 5 H, Ar-H).
- 12f:** IR (Film): 1480 (Thioamid-B). – ¹H-NMR: 1.23–2.27 (m; 6 H, Ring-CH₂), 2.50–3.66 (m; 5 H, Cyclohexenyl-Methin-H, 1-H und CH₂ von C-4 oder C-5), 3.85–4.60 (ca. 1 H, m; H an C-4 oder C-5), 4.70 (1 H, 9b-H), 5.60–6.02 (m; 2 H, CH=CH), 6.93–7.29 (m; Ar-H).
- 12g:** IR (Film): 1510 (Thioamid-B): – ¹H-NMR: 1.15–3.21 (m; 11 H, Ring-CH₂, Cyclohexenyl-Methin-H, 3-H und NMe bei 2.93), 4.63–4.77 (breit; 1 H, 4-H), 5.46–5.97 (m; 2 H, CH=CH), 7.01–7.44 (m; 5 H, Ar-H).
- 12h:** IR: 1480 (Thioamid-B). – UV (CHCl₃): 273 (4.2), 337 (1.9). – ¹H-NMR: 1.23 (6 H, CMe₂), 2.63–3.71 (m; 4 H, 1-H und Ring-CH₂), 3.80–3.93 (m; H an C-4 oder C-5), 4.49 (1 H, 9b-H), 4.75–5.16 und 5.63–6.10 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.79–7.08 (m; 4 H, Ar-H). – ¹³C-NMR: 204.0 (C=S), 144.2–113.2 (Ar-C, CH=CH₂), 69.1, 58.6 (C-1 bzw. C-9b), 40.6–23.4 (übrige C-Atome). – MS: 257 (100%, M⁺), 242 (46, M – Me), 224 (20), 214 (17), 183 (13), 132 (96, 11a + H), 131 (23, 11a), 130 (45), 129 (22), 128 (22), 117 (43), 115 (29), 111 (56).
- 12i:** IR: 1510 (Thioamid-B). – UV (Isooctan/CHCl₃ 3:1): 268 (4.2), 328 (Schulter, 2.0). – ¹H-NMR: 1.14 und 1.23 (6 H, CMe₂), 2.75–2.93 (m; 4 H, 3-H und NMe bei 2.85), 4.47 (1 H, 4-H), 4.68–5.08 und 5.56–6.01 (m; 2+1 H, CH=CH₂), 6.83–7.39 (m; 5 H, Ar-H). – MS: 245 (90%, M⁺), 230 (40, M – Me), 157 (70), 144 (100), 129 (83), 120 (41, 11b + H), 91 (58).

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 12j:** IR (Film): 1485 (Thioamid-B). – UV (Isooctan): 273 (4.2), 330 (2.0). – $^1\text{H-NMR}$: 1.11 und 1.17 (6H, CMe_2), 2.90 (breit; 1H, 3-H), 3.61 und 5.28 (d, $J = 14.5$; insgesamt 2H, NCH_2), 4.42 (breit; 1H, 4-H), 4.68–5.08 und 5.61–6.08 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.93–7.37 (m; 10H, Ar-H).
- 12k:** IR: ca. 1480 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 2.41–3.61 (m; 4H, 1-H und Ring- CH_2), 3.61–4.48 (m; 2H, PhCH und Ring- CH_2), 4.59 und 4.84 (1H, 9b-H, Diastereomere), 4.88–5.42 und 5.92–6.74 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.82–7.40 (m; 9H, Ar-H).
- 13a:** IR (Film): 1470 (Thioamid-B). – UV (CHCl_3): 286 (4.1), 348 (Schulter, 2.2). – $^1\text{H-NMR}$: 2.23–3.55 (m; 9H, Allyl- CH_2 , 5-H und Ring- CH_2), 3.76–4.83 (m; 3H, Ring- CH_2 und 4b-H), 4.91–5.35 und 5.41–5.93 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$, darin 13b-H bei 5.47), 6.81–7.41 (m; 8H, Ar-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: 202.4 (C=S), 137.7–119.5 (Ar-C und $\text{CH}=\text{CH}_2$), 76.4, 59.6, 54.0, 48.0, 40.2, 37.9, 28.5 (übrige C-Atome).
- 13b:** IR: 1510 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 0.66 und 1.50 (d, $J = 7$; 3H, CHCH_3 , Diastereomere), 2.39–5.71 (m; 15H, Ring- CH_2 , 5-H, CHMe_2 und $\text{CH}=\text{CH}_2$, darin 4b-H und 13b-H bei 4.62 bzw. 5.08), 6.55–7.43 (m; 8H, Ar-H).
- 13c:** IR: 1490, 1500 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 2.27–4.65 (m; 13H), 5.53–6.47 (m; 2H), 6.72–8.05 (m; 13H, Ar-H).
- Z-17a:** IR (Film): 3200 (NH), 1630 (C=C), 1525 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.22 (d, $J = 7$; 3H, CMe), 3.09 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 3.68 (mc; 1H, CHMe), 4.73–5.19 und 5.7–6.4 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 7.00–7.10 (m; 6H, Ar-H und PhCH), 7.5 (breit; 1H, NH).
- E-17a:** IR: 3200 (NH), 1635 (C=C), 1530 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (d, $J = 7$; 3H, CMe), 2.91 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 3.62 (mc; 1H, CHMe), 4.8–5.95 (m; 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.00 (d, $J = 2$; 1H, PhCH), 6.9–7.2 (m; 5H, Ar-H).
- Z-17b:** IR: 3250 (NH), 1520 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.2–2.1 (m; 6H, Ring- CH_2), 3.12 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 3.72 (mc; 1H, Cyclohexenyl-Methin-H), 5.5–5.8 (m; 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.08 (5H, Ar-H), 7.31 (PhCH), 7.72 (breit; NH).
- E-17b:** $^1\text{H-NMR}$: 2.93 (d, $J = 5$; NMe), 6.05 (PhCH), andere Signale nicht vom Z-Isomeren unterscheidbar.
- Z-17c:** IR: 3170 (NH), 1635 (C=C), 1540 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.17 (6H, CMe_2), 3.09 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 4.58–4.98 und 5.63–6.08 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.56 (1H, PhCH), 6.94 (5H, Ar-H), 7.43 (breit; 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: 204.9 (C=S), 152.1, 147.5, 137.0, 130.4, 128.7, 127.5, 126.9, 111.1 (Ar-C, $\text{CH}=\text{CH}_2$ und PhCH=CH), 41.5, 32.4, 28.2 (übrige C-Atome).
- E-17c:** IR: 3190 (NH), 1640 (C=C), 1530 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.34 (6H, CMe_2), 2.93 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 4.76–5.14 und 5.62–6.08 (m; 2+1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.14 (1H, PhCH), 6.86–7.30 (m; 6H, Ar-H und NH).
- 17d:** IR: 3270 (NH), 1630 (C=C), 1505, 1495 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.22 (6H, CMe_2), 4.64–5.06 und 5.71–6.53 (m; insgesamt 5H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ und NCH_2), 6.73 (PhCH des einen Isomeren), 6.86–7.42 (m; Ar-H, NH und PhCH des anderen Isomeren), 7.63 (breit; NH – insgesamt 12H).
- 18:** IR (Film): 2170 (C≡C), 1265, 1250, 845 (SiMe_3). – $^1\text{H-NMR}$: 0.43 (SiMe_3), 1.24 (tBu).
- Z-21a:** IR: 3210 (NH), 1530 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.14 (9H, tBu), 3.18 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 6.45 (1H, =CH), 7.11 (5H, Ar-H), 7.68 (breit; 1H, NH).
- E-21a:** IR (Film): 3230 (NH), 1525 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.26 (9H, tBu), 2.98 (d, $J = 5$; 3H, NMe), 6.26 (1H, =CH), 6.96–7.53 (m; 6H, Ar-H und NH).
- Z-21b:** IR: 3170 (NH), 1510 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.18 (9H, tBu), 4.90 (d, $J = 6$, mit D_2O s; 2H, NCH_2), 6.58 (1H, =CH), 7.24 und 7.38 (10H, Ar-H), ca. 7.9 (breit; ca. 1H, NH).
- E-21b:** $^1\text{H-NMR}$: 1.35 (tBu), andere Signale nicht eindeutig vom Z-Isomeren unterscheidbar.
- Z-21c:** IR: 3160 (NH), 1525 (Thioamid-B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.22 (9H, tBu), 6.55 (1H, =CH), 7.0–7.67 (m; 10H, Ar-H), 9.0 (breit; ca. 1H, NH).
- E-21c:** $^1\text{H-NMR}$: 1.42 (tBu), 6.36 (=CH), 8.5 (breit; NH), andere Signale nicht vom Z-Isomeren unterscheidbar.

Literatur

- ¹⁾ XIX. Mittel.: E. Schaumann, J. Ehlers und F.-F. Grabley, Chem. Ber. **113**, 3010 (1980), vorstehend.
- ²⁾ Teil der Dissertation von F.-F. Grabley, Univ. Hamburg 1978; neue Anschrift: Hoechst AG, Hauptlaboratorium G 830, D-6230 Frankfurt/Main 80.
- ³⁾ Kurzmitteilung: E. Schaumann und F.-F. Grabley, Tetrahedron Lett. **1977**, 4307.
- ⁴⁾ E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1746.
- ⁵⁾ E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976).
- ⁶⁾ E. Schaumann und J. Ehlers, Chem. Ber. **112**, 1000 (1979).
- ⁷⁾ S. J. Harris und D. R. M. Walton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 1008; J. Organomet. Chem. **127**, C 1 (1977).
- ⁸⁾ R. Mayer und H. Kröber, Z. Chem. **15**, 91 (1975).
- ⁹⁾ Vgl. V. Bažant, V. Chvalovský und J. Rathouský, Organosilicon Compounds, Bd. I, 1. Aufl., S. 212, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prag, und Academic Press, New York/London 1965.
- ¹⁰⁾ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).
- ¹¹⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **80**, 329 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 321 (1968).
- ¹²⁾ E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1702.
- ¹³⁾ Vgl. L. G. Tensmeyer und C. Ainsworth, J. Org. Chem. **31**, 1878 (1966); J. Voß und W. Walter, Liebigs Ann. Chem. **734**, 1 (1970).
- ¹⁴⁾ R. Huisgen, Z. Chem. **8**, 290 (1968).
- ¹⁵⁾ H. Buchert und W. Zeil, Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main) **29**, 317 (1961).
- ¹⁶⁾ G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977).
- ¹⁷⁾ R. S. Sukhai, J. Meijer und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **96**, 179 (1977).