



Selbst im Dünnschichtchromatogramm sind keine weiteren Produkte in der Reaktionsmischung nachweisbar. Dieses Verhalten läßt sich am einfachsten mit einem thiophilen Angriff des Isocyanids am Thiocarbonylkohlenstoff von **1** erklären; ob eine zwitterionische Zwischenstufe **3** auftritt, die zu **4** cyclisieren könnte, muß noch offen bleiben.

Die Konstitution **4** ergibt sich eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. Exp. Teil). Erwähnenswert ist wegen der semicyclischen C=N-Bindung die Nichtäquivalenz von C-4 und C-5, die sowohl im  $^{13}\text{C}$ - als auch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zum Ausdruck kommt.

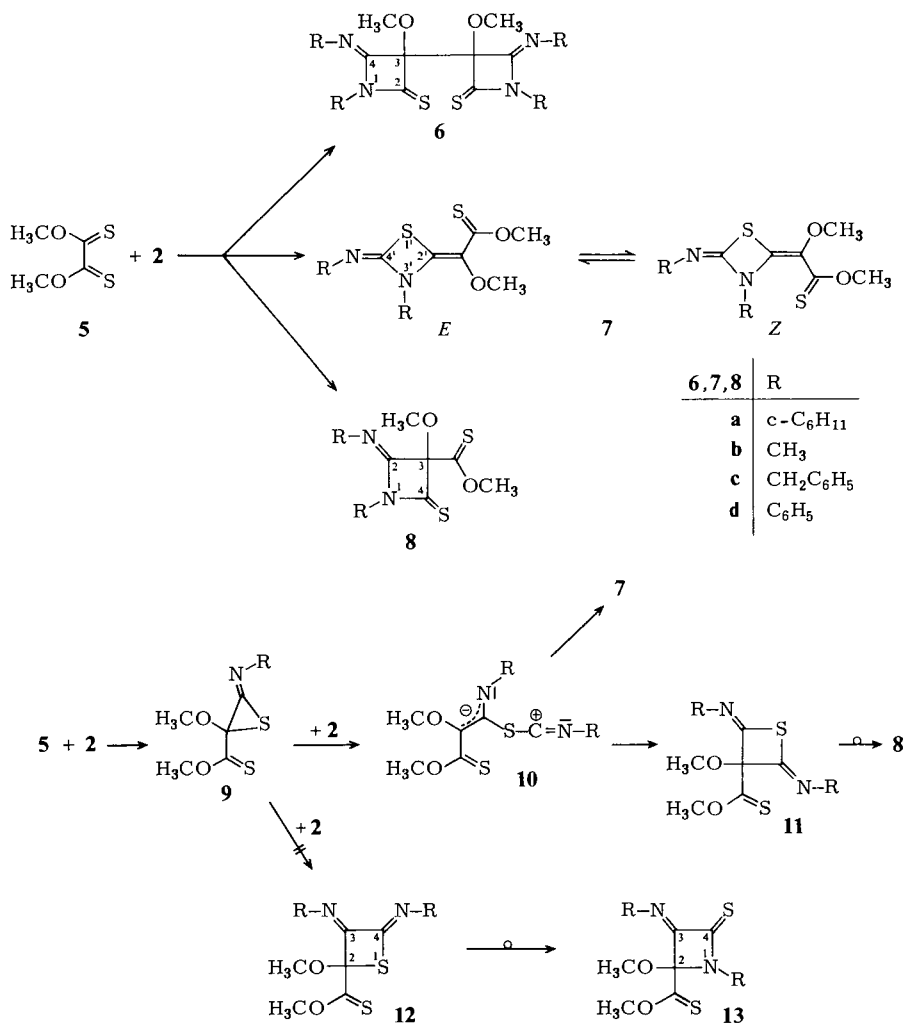
### Reaktion von Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**5**) mit Isocyaniden

Im Gegensatz zu der glatten Reaktion von Isocyaniden mit Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**) steht ihre vergleichbare Umsetzung mit Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**5**). Hier bildet sich erst nach mehrtägigem Kochen in Tetrachlormethan ein komplexes Produktgemisch, aus dem wir nur die Hauptbestandteile chromatographisch abtrennen konnten. Mengenmäßig überwiegt in allen untersuchten Fällen das 1,3-Thiazetidin **7**, das hinsichtlich der semicyclischen Doppelbindung an C-2' als *E/Z*-Isomerengemisch vorliegt. Thermodynamisch begünstigt wird vermutlich die sterisch weniger gehinderte *E*-Form; bei **7a** und **7d** ist überhaupt nur ein Isomeres spektroskopisch nachweisbar. Außer der C=C-Doppelbindung sollte auch die Iminogruppe in **6**, **7** und **8** zu geometrischen Isomeren Anlaß geben. In den NMR-Spektren findet sich jedoch kein Hinweis darauf, so daß entweder auf eine schnelle Inversion oder auf eine starke Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten eines der Isomeren geschlossen werden muß.

Bei der Umsetzung von **5** mit Cyclohexylisocyanid (**2a**) haben wir außer **7a** noch das Azetidinthion **8a** und das 3,3'-Biazetidindithion **6a** isoliert. Im Fall von Methylisocyanid (**2b**) und Benzylisocyanid (**2c**) konnten wir keine nennenswerten Mengen an **8b** bzw. **8c** finden, bei Phenylisocyanid (**2d**) ließ sich neben viel Teer nur noch **7d** gewinnen. Außer **6b** und **7b** ergab die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes von **5** und **2b** noch in 6proz. Ausbeute eine wohl definierte, kristalline Verbindung **A**, die laut Elementaranalyse aus zwei Molekeln Isocyanid, einer Molekel **5** und einem zusätzlichen Atom Schwefel besteht. Eine eindeutige Konstitution für **A** konnten wir aus den uns vorliegenden analytischen und spektroskopischen Daten nicht ableiten.

Der Reaktionsablauf zur Bildung von **6**, **7** und **8** läßt sich u. E. am zwanglosesten interpretieren, wenn die Thiocarbonylgruppe von **5** durch das C-1 des Isocyanids nicht thiophil (wie bei **1**) sondern carbophil angegriffen wird. Als erstes, nicht isolierbares Zwischenprodukt sollte dann das Iminothiiran **9** entstehen, das durch nucleophilen Angriff einer zweiten Isocyanidmolekel am Thiran-Schwefel in das stabilisierte Zwitterion **10** übergehen könnte. Cyclisierung von **10** führt entweder zum Hauptprodukt **7** oder zu dem Bisiminothietan **11**, dessen *Dimroth*-Umlagerung möglicherweise **8** liefert. Hinweise für ein zu **8** strukturisomeres  $\beta$ -Thiolactam wie **13** haben wir nicht gefunden. **13** hätte sich durch *Dimroth*-Umlagerung aus dem 3,4-Bisiminothietan **12** bilden können, das strukturell den von Kabbe<sup>3)</sup> gewonnenen 2,3-Bis(alkylimino)oxetanen entspricht.

Welche Fakten stützen die Konstitution des 1,3-Thiazetidins **7**? Elementaranalyse und Massenspektrum bestätigen das Vorliegen eines 2:1-Adduktes aus Isocyanid **2** und Dithiooxalester **5**. Laut NMR-Spektren sollte eine C(S)OCH<sub>3</sub>-Gruppe erhalten geblieben sein: für **7a** z. B.  $\delta = 4.10$  (s, OCH<sub>3</sub>,  $^1\text{H}$ -NMR) und  $\delta = 202.7$  (q, C=S,  $^3J = 5$  Hz,  $^{13}\text{C}$ -NMR). Das  $^{13}\text{C}$ -Signal für C-4'



zeigt eine zweifache Fernkopplung:  $\delta = 145.1$  (dd,  $^3J = 9; 11$  Hz) mit 1-H des Cyclohexylamin- und des Cyclohexyliminrestes, das für C-2' eine einfache:  $\delta = 148.4$  (d,  $^3J = 5$  Hz) mit 1-H des Cyclohexylamins. Im Massenspektrum läßt sich sowohl die erwartete Spaltung des 4-Ringes zwischen S-1'/C-4' und N-3'/C-2' als auch die zwischen C-4'/N-3' und C-2'/S-1' belegen. Im ersten Fall müßten Dicyclohexylcarbodiimid ( $m/e = 206$ ) und ein Thioketen ( $m/e = 162$ ) entstehen, im zweiten Fall Cyclohexylisothiocyanat ( $m/e = 141$ ) und ein Ketenimin ( $m/e = 227$ ). Alle genannten Bruchstücke sind im Fragmentierungsschema mit zum Teil prominenten Peaks vertreten.

Das andere 2:1-Addukt **8** besitzt ebenfalls noch eine intakte C(S)OCH<sub>3</sub>-Gruppe: für **8a** z. B.  $\delta = 4.13$  (s, OCH<sub>3</sub>,  $^1\text{H-NMR}$ ) und  $\delta = 208.5$  (q, C=S,  $^3J = 5$  Hz,  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Der zweite Schwefel liegt in einer weiteren Thiocarbonylgruppe vor, die jedoch nicht mehr an OCH<sub>3</sub> sondern an N-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> gebunden sein muß, wie dies die Fernkopplung mit 1-H des Cyclohexylaminrestes ausweist:  $\delta = 199.8$  (d, C=S,  $^3J = 5$  Hz,  $^{13}\text{C-NMR}$ ). Charakteristisch für das  $\beta$ -Thiolactam ist

ferner die starke IR-Schwingung<sup>5)</sup> bei  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Wiederum lassen sich beide möglichen Spaltungsrichtungen des Vierringes von **8** aus den entsprechenden Bruchstücken der zugehörigen Massenspektren belegen. Eindeutig differenziert das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum z. B. zwischen **8a** und dem möglichen Strukturisomeren **13a**. Nur in **8a** kann der Iminokohlenstoff (C-2 in **8a** bzw. C-3 in **13a**) als Doppeldublett durch zweifache Fernkopplung mit 1-H des Cyclohexylamin- und des Cyclohexyliminrestes aufgespalten sein.

Das 4:1-Addukt **6** weist ähnliche spektroskopische Daten auf wie der Vierring in **8**. Die chiralen C-Atome 3 und 3' lassen eine Mesoform und eine Racemform erwarten. Wir isolierten stets nur eine von beiden; laut Versuchen mit dem Verschiebungsreagenz Tris[3-[(heptafluorpropyl)hydroxymethylen]-*d*-camphorato]europium handelt es sich bei **6a** und **c** vermutlich um die Mesoform (keine Aufspaltung des  $\text{OCH}_3$ -Singulets im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach Zusatz von  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ), bei **6b** um die Racemform (Aufspaltung des  $\text{OCH}_3$ -Singulets zum Dublett ( $\Delta = 0.17\text{ ppm}$ )). Außerdem äußert sich die Chiralität von **6c** in dem Auftreten eines AB-Systems für eine der  $\text{CH}_2$ -Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:  $\delta = 4.81$  (AB-System,  $J = 15\text{ Hz}$ ).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Allgemeines vgl. Lit.<sup>1)</sup>

*2-(Cyclohexylimino)-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (4a)*: Eine Lösung von 0.92 g (5.0 mmol) Tetrathiooxalsäure-dimethylester (**1**)<sup>6)</sup> und 0.55 g (5.0 mmol) Cyclohexylisocyanid (**2a**)<sup>7)</sup> in 20 ml  $\text{CCl}_4$  werden ca. 35 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Farbe von Rotbraun nach Gelbbraun aufhellt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. chromatographiert man das braune Öl an 40 g silanisiertem Kieselgel 60, wobei zunächst mit *n*-Hexan, das Hauptprodukt anschließend mit *n*-Hexan/ $\text{CCl}_4$  (80:20 bis 10:90) eluiert wird. 1.2 g (83%) eines gelbbraunen Öls. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.1 - 2.66$  (m, 1'-H(Cyclohexyl)), 2.13, 2.11 (s,  $\text{SCH}_3$ ), 2.03 – 1.1 (m, Cyclohexyl-H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.7$  (d, C-2,  $^3J = 10\text{ Hz}$ ), 125.8, 123.5 (q, C-4/5,  $^3J = 5\text{ Hz}$ ), 67.4 (d, C-1',  $^1J = 130\text{ Hz}$ ), 31.9, 31.4, 25.2, 24.3 (Cyclohexyl-C), 18.6, 18.5 (q,  $\text{SCH}_3$ ,  $^3J = 142\text{ Hz}$ ). – IR (Film): 3175, 2995, 2930, 2855, 1680, 1590, 1495, 1445, 1425, 1365, 1345, 1315, 1263, 1242, 1060, 960, 930, 890, 695,  $625\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NS}_4$  (291.5) Ber. C 45.32 H 5.88 N 4.80 S 44.00  
Gef. C 45.37 H 5.91 N 4.72 S 43.50 Molmasse 291 (MS)

*2-(Methylimino)-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (4b)*: Aus 0.92 g (5.0 mmol) **1**<sup>6)</sup> und 0.20 g (5.0 mmol) **2b**<sup>8)</sup> erhält man analog zu **4a** 0.9 g (81%) eines gelbbraunen Öls. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.08$  (s,  $\text{NCH}_3$ ), 2.43, 2.40 (s,  $\text{SCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.2$  (q, C-2,  $^3J = 10\text{ Hz}$ ), 126.9, 123.7 (q, C-4/5,  $^3J = 5\text{ Hz}$ ), 43.8 (q,  $\text{NCH}_3$ ,  $^1J = 137\text{ Hz}$ ), 18.8, 18.7 (q,  $\text{SCH}_3$ ,  $^1J = 142\text{ Hz}$ ). – IR (Film): 3190, 2990, 2925, 2850, 2760, 1685, 1600, 1495, 1425, 1395, 1313, 1005, 970, 930,  $893\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NS}_4$  (223.4) Ber. C 32.26 H 4.06 N 6.27 S 57.41  
Gef. C 32.41 H 3.99 N 6.13 S 57.33 Molmasse 223 (MS)

*2-(Benzylimino)-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (4c)*: Aus 0.92 g (5.0 mmol) **1**<sup>6)</sup> und 0.58 g (5.0 mmol) **2c**<sup>7)</sup> erhält man analog zu **4a** 1.2 g (80%) eines gelbbraunen Öls. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3$  (s, arom. H), 4.3 (s,  $\text{CH}_2$ ), 2.40, 2.36 (s,  $\text{SCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 161.1$  (t, C-2,  $^3J = 9\text{ Hz}$ ), 138.2 (m, C-1(Phenyl)), 128.0, 127.4 (q, C-4/5,  $^3J = 5\text{ Hz}$ ), 128.4, 127.6, 127.0 (Phenyl-C), 61.2 (t,  $\text{CH}_2$ ,  $^1J = 133\text{ Hz}$ ), 18.9, 18.8 (q,  $\text{SCH}_3$ ,  $^1J = 142\text{ Hz}$ ). – IR (Film): 3180,

3100, 3070, 3040, 3000, 2930, 2850, 1600, 1585, 1500, 1455, 1425, 1355, 1315, 1032, 1020, 972, 895, 735, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}_4$  (299.5) Ber. C 48.12 H 4.38 N 4.68 S 42.82  
Gef. C 48.17 H 4.12 N 4.41 S 42.76 Molmasse 299 (MS)

**4,5-Bis(methylthio)-2-(phenylimino)-1,3-dithiol (4d)**: Aus 0.92 g (5.0 mmol) **1**<sup>6)</sup> und 0.56 g (5.5 mmol) **2d** erhält man analog zu **4a** 1.23 g (87%) eines gelbbraunen Öls. Elutionsmittel *n*-Hexan/ $\text{CCl}_4$  (98:2). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.46–6.94 (m, arom. H), 2.46, 2.34 (s,  $\text{SCH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.1 (s, C-2), 150.5 (t, C-1(Phenyl),  $^3J$  = 8 Hz), 129.3, 124.8, 119.6 (aromat. C), 126.0, 124.8 (q, C-4/5,  $^3J$  = 5 Hz), 18.7 (q,  $\text{SCH}_3$ ,  $^1J$  = 142 Hz). – IR (Film): 3065, 3040, 3000, 2925, 2860, 1690, 1570, 1490, 1425, 1315, 1210, 1075, 970, 940, 895, 770, 755, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NS}_4$  (285.5) Ber. C 46.28 H 3.88 N 4.91 S 44.93  
Gef. C 46.24 H 3.46 N 4.70 S 43.86 Molmasse 285 (MS)

**2-(*n*-Butylimino)-4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol (4e)**: Aus 0.92 g (5.0 mmol) **1**<sup>6)</sup> und 0.42 g (5.0 mmol) **2d**<sup>9)</sup> erhält man analog zu **4a** 1.2 g (90%) eines gelbbraunen Öls. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.12 (t,  $\text{NCH}_2$ ), 2.44, 2.42 (s,  $\text{SCH}_3$ ), 1.53 (bm,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 0.89 (m,  $\text{CH}_3$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 158.9 (t, C-2,  $^3J$  = 9 Hz), 126.5, 123.7 (q, C-4/5,  $^3J$  = 5 Hz), 57.6 (t,  $\text{NCH}_2$ ,  $^1J$  = 133 Hz), 31.9 (t, C-2',  $^1J$  = 128 Hz), 20.3 (t, C-3',  $^1J$  = 127 Hz), 18.7, 18.6 (q,  $\text{SCH}_3$ ,  $^1J$  = 141 Hz), 13.6 (q,  $\text{CH}_3$ ,  $^1J$  = 125 Hz). – IR (Film): 3170, 2980, 2950, 2910, 2860, 2820, 1670, 1585, 1490, 1455, 1420, 1350, 1310, 1260, 1215, 1115, 1070, 1020, 990, 970, 915, 895, 850, 790, 760, 745, 700  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}_4$  (265.5) Ber. C 40.72 H 5.70 N 5.28 S 48.31  
Gef. C 40.88 H 5.71 N 5.14 S 48.23 Molmasse 265 (MS)

**meso-1,1'-Dicyclohexyl-4,4'-bis(cyclohexylimino)-3,3'-dimethoxy-3,3'-biazetidin-2,2'-dithion (6a)**: Eine Lösung von 3.0 g (20.0 mmol) Dithiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**5**)<sup>10)</sup> und 4.36 g (40.0 mmol) **2a**<sup>7)</sup> in 80 ml trockenem  $\text{CCl}_4$  wird 36 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographiert man das zurückbleibende braune Öl an 160 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) mit *n*-Hexan/ $\text{CCl}_4$  (80:20 bis 60:40). 0.3 g (5%) farblose Kristalle vom Schmp. 174–175°C (aus *n*-Pentan/Ether 8:2). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.30–3.43 (m, 1-H(Cyclohexyl)), 3.36 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 2.43–0.93 (m, Cyclohexyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 198.6 (d, C=S,  $^3J$  = 5 Hz), 149.2 (dd, C-4/4',  $^3J$  = 5; 7 Hz), 96.5 (q, C-3/3',  $^3J$  = 5 Hz), 58.6 (d, C-1(Cyclohexylimino),  $^1J$  = 132 Hz), 54.3 (d, C-1(Cyclohexylamino),  $^1J$  = 138 Hz), 52.9 (q,  $\text{OCH}_3$ ,  $^1J$  = 144 Hz), 34.6, 33.8, 28.05, 27.9, 25.9, 25.2, 25.05, 24.2 (m, Cyclohexyl-C). – IR (KBr): 3000, 2930, 2860, 1738, 1460, 1445, 1370, 1335, 1295, 1255, 1230, 1185, 1085, 1055, 1003, 892, 802  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$  (586.9) Ber. C 65.49 H 8.59 N 9.55 S 10.93  
Gef. C 65.21 H 8.59 N 8.91 S 10.74 Molmasse 586 (MS)

**2-[3-Cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-1,3-thiazetidin-2-yliden]-2-methoxythioessigsäure-*O*-methylester (7a)**: Weitere Elution des Reaktionsansatzes von **6a** mit *n*-Hexan/ $\text{CCl}_4$  (70:30 bis 50:50) ergibt ein gelbes Öl, das aus *n*-Hexan/Cyclohexan (1:1) umkristallisiert 3.2 g (44%) gelbe Kristalle vom Schmp. 100°C liefert. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.10 (s,  $\text{CSOCH}_3$ ), 4.0–3.7 (m, 1-H(Cyclohexylimino)), 3.6 (s,  $\text{OCH}_3$ ), 3.1–2.6 (m, 1-H(Cyclohexylamino)), 2.4–0.8 (m, Cyclohexyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 202.7 (q, C=S,  $^3J$  = 5 Hz), 148.4 (d, C-2',  $^3J$  = 5 Hz), 145.1 (dd, C-4',  $^3J$  = 9; 11 Hz), 131.3 (q, C-2,  $^3J$  = 4 Hz), 61.3 (d, C-1(Cyclohexylimino),  $^1J$  = 133 Hz), 60.9 (q,  $\text{CSOCH}_3$ ,  $^1J$  = 144 Hz), 59.1 (d, C-1(Cyclohexylamino),  $^1J$  = 138 Hz),

57.2 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 144 Hz), 34.1, 30.7, 25.8, 25.2, 25.0, 24.2 (m, Cyclohexyl-C). – IR (KBr): 2940, 2860, 1720, 1580, 1440, 1295, 1220, 1170, 1125, 1090, 1060, 1030, 970, 930, 660 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (368.6) Ber. C 58.66 H 7.66 N 7.60 S 17.40

Gef. C 58.63 H 7.67 N 7.75 S 17.40 Molmasse 368 (MS)

*1-Cyclohexyl-2-(cyclohexylimino)-3-methoxy-4-thioxo-3-azetidinthiocarbonsäure-O-methylester (8a)*: Weitere Elution des Reaktionsansatzes von **6a** und **7a** mit *n*-Hexan/CCl<sub>4</sub> (10:90) und danach mit Ether/CCl<sub>4</sub> (10:90) ergibt ein gelbes Öl, das aus *n*-Hexan/Ether (4:1) 0.6 g (8%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 104–106°C abscheidet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.13 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 4.06–3.6 (m, 1-H(Cyclohexylimino)), 3.53 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.43–2.93 (m, 1-H(Cyclohexylamino)), 2.6–0.86 (m, Cyclohexyl-H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 208.5 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 199.8 (d, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 150.5 (dd, C-2, <sup>3</sup>J = 6; 8 Hz), 101.8 (q, C-3, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 59.5 (d, C-1(Cyclohexylimino), <sup>1</sup>J = 132 Hz), 58.9 (d, C-1(Cyclohexylamino), <sup>1</sup>J = 138 Hz), 54.7 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 149 Hz), 54.0 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 144 Hz), 34.2, 33.8, 29.6, 28.6, 25.5, 25.1, 24.2, 24.09, 24.07 (m, Cyclohexyl-C). – IR (KBr): 2933, 2860, 1730, 1670, 1450, 1415, 1280, 1245, 1225, 1145, 1062, 1005, 893, 872, 650 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (368.6) Ber. C 58.66 H 7.66 N 7.60 S 17.40

Gef. C 58.63 H 7.64 N 7.64 S 17.34 Molmasse 368 (MS)

*Verbindung A*: Eine Lösung von 3.0 g (20.0 mmol) **5**<sup>10</sup> und 1.64 g (40.0 mmol) **2b**<sup>9</sup> in 80 ml trockenem CCl<sub>4</sub> wird 185 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographiert man das zurückbleibende tief rotbraune Öl an 160 g silanisiertem Kieselgel 60. Mit Cyclohexan läßt sich ein gelbes Öl eluieren, das in *n*-Hexan/Ether (1:2) gelöst 0.32 g (6%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 155.5°C abscheidet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.23 (s, OCH<sub>3</sub>), 4.16 (OCH<sub>3</sub>), 3.80 (s, NCH<sub>3</sub>), 3.43 (s, NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.5 (q, J = 5 Hz), 175.4 (m, J ≈ 4 Hz), 155.2 (q, J = 3 Hz), 129.4 (q, J = 4 Hz), 62.2 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 145 Hz), 58.2 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 148 Hz), 38.1 (q, NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 143 Hz), 33.4 (q, NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 142 Hz). – IR (KBr): 3020, 2960, 2930, 2830, 1500, 1480, 1445, 1435, 1390, 1370, 1275, 1225, 1200, 1145, 1120, 1090, 1060, 1025, 985, 930, 885, 745, 695, 660, 640 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (264.3) Ber. C 36.34 H 4.57 N 10.60 S 36.38

Gef. C 36.49 H 4.17 N 10.28 S 36.30 Molmasse 264 (MS)

*(E,Z)-2-Methoxy-2-[3-methyl-4-(methylimino)-1,3-thiazetidin-2-yliden]thioessigsäure-O-methylester (7b)*: Weitere Elution des Reaktionsansatzes von Verbindung **A** mit Cyclohexan/CCl<sub>4</sub> (98:2) ergibt ein gelbrotes Öl, das in *n*-Pentan gelöst beim Abkühlen auf –20°C 2.0 g (43%) gelbe Plättchen vom Schmp. 74.5°C abscheidet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): Hauptisomeres (ca. 75%): δ = 4.05 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.62 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.19 (s, =NCH<sub>3</sub>), 3.03 (s, –NCH<sub>3</sub>); Nebenisomeres: δ = 3.94 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.81 (s, OCH<sub>3</sub>), 3.63 (s, =NCH<sub>3</sub>), 3.13 (s, –NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.0 (q, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 150.1 (m, C-4), 148.3 (q, C-2, <sup>3</sup>J = 4 Hz), 131.9 (q, C-2, <sup>3</sup>J = 4 Hz), 61.9 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 145 Hz), 57.6 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 148 Hz), 37.7 (q, =NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 137 Hz), 31.2 (q, –NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 141 Hz). – IR (KBr): 3020, 2995, 2940, 1732, 1605, 1433, 1403, 1367, 1330, 1265, 1225, 1185, 1145, 1095, 1045, 1035, 995, 920, 863, 700 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (232.3) Ber. C 41.36 H 5.21 N 12.06 S 27.60

Gef. C 41.34 H 4.94 N 11.56 S 27.47 Molmasse 232 (MS)

*(3R,3'S)-3,3'-Dimethoxy-1,1'-dimethyl-4,4'-bis(methylimino)-3,3'-biazetidin-2,2'-dithion (6b)*: Weitere Elution des Reaktionsansatzes von Verbindung **A** und **7b** mit Cyclohexan/CCl<sub>4</sub> (90:10 bis 70:30) liefert ein schwach gelbliches Öl, das aus einer Lösung in *n*-Pentan bei –10°C 800 mg (25%) farblose Kristalle vom Schmp. 132°C abscheidet. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.43

(s, OCH<sub>3</sub>), 3.33 (s, =NCH<sub>3</sub>), 3.0 (s, -NCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.9 (q, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 153.5 (m, C-4/4'), 96.7 (q, C-3/3', <sup>3</sup>J = 5 Hz), 53.8 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 145 Hz), 37.4 (q, =NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 138 Hz), 26.5 (q, -NCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 142 Hz). - IR (KBr): 2965, 2940, 2840, 1748, 1485, 1385, 1250, 1195, 1168, 1083, 1040, 1008, 995, 850, 823, 700 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (314.4) Ber. C 45.84 H 5.77 N 17.82 S 20.39

Gef. C 45.93 H 5.71 N 17.75 S 20.38 Molmasse 314 (MS)

*meso*-1,1'-Dibenzyl-4,4'-bis(benzylimino)-3,3'-dimethoxy-3,3'-biazetidin-2,2'-dithion (**6c**): Eine Lösung von 1.50 g (10.0 mmol) **5**<sup>10</sup> und 2.34 g (20.0 mmol) **2c**<sup>7</sup> in 60 ml trockenem CCl<sub>4</sub> wird 98 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach dem Eindampfen i. Vak. chromatographiert man das zurückbleibende Öl an 120 g silanisiertem Kieselgel 60 mit *n*-Hexan. Das erhaltene gelbliche Öl scheidet in *n*-Hexan/Ether (2:1) gelöst 750 mg (24%) farblose Kristalle vom Schmp. 131–132°C ab. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.43–7.26 (m, arom. H), 4.81 (AB-System, NCH<sub>2</sub>, J = 15 Hz), 4.75 (s, NCH<sub>2</sub>), 3.23 (s, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.7 (t, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 152.8 (m, C-4/4'), 139.8, 133.9 (m, C-1(Phenyl)), 129.2, 128.5, 128.1, 128.0, 127.5, 126.6 (aromat. C), 96.9 (q, C-3/3', <sup>3</sup>J = 5 Hz), 53.9 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 144 Hz), 53.7 (t, =NCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 138 Hz), 45.1 (t, -NCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 142 Hz). - IR (KBr): 3065, 3035, 3010, 2940, 2865, 2840, 1745, 1605, 1450, 1415, 1340, 1310, 1225, 1185, 1080, 1045, 1030, 950, 835, 690, 655 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (618.8) Ber. C 69.87 H 5.53 N 9.05 S 10.36

Gef. C 70.09 H 5.49 N 8.71 S 10.18 Molmasse 618 (MS)

(*E,Z*)-2-[3-Benzyl-4-(benzylimino)-1,3-thiazetidin-2-yliden]-2-methoxythioessigsäure-*O*-methylester (**7c**): Weitere Elution des Reaktionsansatzes von **6c** mit *n*-Hexan/CCl<sub>4</sub> (90:10 bis 70:30) ergibt ein gelbliches Öl, das in *n*-Hexan gelöst beim Abkühlen auf -20°C 1.5 g (40%) gelbe Nadeln vom Schmp. 63°C liefert. Hauptisomeres (ca. 85%): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.46–7.13 (m, arom. H), 4.90 (s, =NCH<sub>2</sub>), 4.50 (s, -NCH<sub>2</sub>), 4.10 (CSOCH<sub>3</sub>), 3.45 (s, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 200.8 (q, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 150.0 (m, C-4'), 147.0 (t, C-2', <sup>3</sup>J = 5 Hz), 136.2 (m, C-2), 132.1, 130.6, 128.3, 128.2, 127.5, 127.4, 127.3, 127.1, 125.7 (aromat. C), 61.2 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 145 Hz), 57.4 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 148 Hz), 54.9 (t, =NCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 138 Hz), 48.3 (t, -NCH<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J = 142 Hz). Nebenisomeres (ca. 15%, nur abweichende Signale aufgeführt): <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.98 (s, =NCH<sub>2</sub>), 4.43 (s, -NCH<sub>2</sub>), 3.80 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.66 (s, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 199.3 (q, C=S, <sup>3</sup>J = 5 Hz), 143.1 (t, C-2', <sup>3</sup>J = 5 Hz), 138.2 (m, C-2), 60.6 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 145 Hz), 56.9 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 148 Hz). - IR (KBr): 3075, 3040, 2940, 2840, 1725, 1600, 1500, 1450, 1350, 1290, 1225, 1195, 1140, 1090, 1075, 1040, 860, 735, 700 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (384.5) Ber. C 62.47 H 5.24 N 7.29 S 16.68

Gef. C 62.32 H 5.13 N 6.96 S 17.16 Molmasse 384 (MS)

2-Methoxy-2-[3-phenyl-4-(phenylimino)-1,3-thiazetidin-2-yliden]thioessigsäure-*O*-methylester (**7d**): Eine Lösung von 1.5 g (10.0 mmol) **5**<sup>10</sup> und 2.06 g (20.0 mmol) **2d**<sup>7</sup> in 20 ml trockenem CCl<sub>4</sub> wird 30 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographiert man das zurückbleibende gelbe Öl an 150 g Kieselgel 60 (Korngröße 0.063–0.200 mm) mit *n*-Hexan. Dabei werden 0.2 g Phenylisocyanid zurückgewonnen. Weitere Elution mit Cyclohexan/CCl<sub>4</sub> (80:20 bis 60:40) ergibt eine gelbe Festsubstanz, die aus *n*-Pentan/Ether (2:1) umkristallisiert 1.35 g (41%) gelbe Kristalle vom Schmp. 104°C liefert. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.6–6.86 (m, arom. H), 4.1 (s, CSOCH<sub>3</sub>), 3.16 (s, OCH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 203.6 (q, C=S, <sup>3</sup>J = 6 Hz), 150.3 (s, C-2'), 146.3 (s, C-4'), 145.0, 135.2 (dd, C-1(Phenyl), <sup>3</sup>J = 6, <sup>2</sup>J = 3 Hz), 132.9, 129.3, 128.4, 127.9, 126.1, 125.2, 121.7 (aromat. C), 61.2 (q, CSOCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 148

Hz), 57.9 (q, OCH<sub>3</sub>, <sup>1</sup>J = 144 Hz). – IR (KBr): 3060, 3025, 3000, 2930, 2835, 1720, 1685, 1580, 1490, 1435, 1365, 1310, 1233, 1195, 1135, 1075, 1018, 950, 890, 860, 820, 760, 700, 688 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (356.4) Ber. C 60.65 H 4.52 N 7.85 S 17.99

Gef. C 60.51 H 4.53 N 7.90 S 18.18 Molmasse 356 (MS)

- <sup>1)</sup> XXIX. Mitteil.: K. Hartke, A. Kumar, J. Köster, G. Henssen, Th. Kissel und Th. Kämpchen, Chem. Ber. **115**, 3096 (1982), vorstehend.
- <sup>2)</sup> W. Kusters und P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. **96**, 3502 (1974).
- <sup>3)</sup> H.-J. Kabbe, Chem. Ber. **102**, 1404 (1969).
- <sup>4)</sup> Für eine Übersicht über weitere Cycloadditionsreaktionen der Isocyanide vgl. G. Tennant in Comprehensive Organic Chemistry, Hrsg. D. Barton und W. D. Ollis, Bd. 2, S. 568, Pergamon Press, Oxford 1979.
- <sup>5)</sup> E. Schaumann, Chem. Ber. **109**, 906 (1976), fand für β-Thiolactame die Thioamid-B-Bande bei 1480–1510 cm<sup>-1</sup>.
- <sup>6)</sup> K. Hartke, Th. Kissel, J. Quante und R. Matusch, Chem. Ber. **113**, 1898 (1980).
- <sup>7)</sup> G. W. Gokel, R. P. Widera und W. P. Weber, Org. Synth., Vol. **55**, 96 (1976).
- <sup>8)</sup> R. E. Schuster, J. E. Scott und J. Casanova jr., Org. Synth., Coll. Vol. V, 772 (1973).
- <sup>9)</sup> T. L. Davis und W. E. Yelland, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1998 (1937).
- <sup>10)</sup> K. Hartke und H. Hoppe, Chem. Ber. **107**, 3121 (1974).

[24/82]