

1-Cyanalkyliden-substituierte 1,3-Dithietanone als Cyanthioketen-Äquivalente. Umsetzung zu 1,3,5-Dithiazin-4-onen und 2-Azetidinthionen

Ernst Schaumann*^a, Ulrich Wriede^a und Gunadi Adiwidjaja^b

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

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg^b,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 24. August 1983

Die Thiolyse der 3,3-Dichloracrylonitrile **1** führt zu Dithiolaten **3**, die sich zu Keten-dithioacetalen **5** alkylieren oder mit Phosgen zu den Titelverbindungen **8** acylieren lassen. Das über die [2 + 2]-Cycloreversion von **8c** gebildete *tert*-Butyl(cyan)thioketen (**9c**) erwies sich als sehr instabil. Das Dithietanon **8c** läßt sich in der Umsetzung mit Dimethylamin oder Aminoazirinen **28** jedoch direkt als Thioketen-Äquivalent verwenden, wobei die Thioamide **12b**, **33**, **34** und das 3-Thiazolin **30** resultieren. Bei Zugabe von Azomethinen **17** oder 2-Thiazolinen **24** zu **8c** werden über nucleophilen Angriff an C-2 des Vierrings 1,3,5-Dithiazin-4-on-Derivate **19** bzw. **25** gebildet. Die Konstitution von **19e** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Bei Anwesenheit eines elektronenreichen 6-Aryl-Substituenten spalten die Heterocyklen **19** leicht Carbonoxidsulfid ab und geben die 2-Azetidinthione **21d – f**, **h**, die sich als [2 + 2]-Cycloaddukte des Thioketens **9c** mit Azomethinen auffassen lassen. In der Wärme reagieren **8c** und das 2-Thiazolin **24b** zum Bicyclus **27**, dessen Konstitution sich aus einer Röntgenstrukturanalyse ergab.

1-Cyanoalkylidene-substituted 1,3-Dithietanones as Cyanthioketene Equivalents. Conversion into 1,3,5-Dithiazin-4-ones and 2-Azetidinethiones

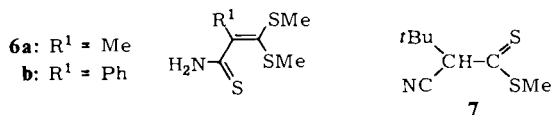
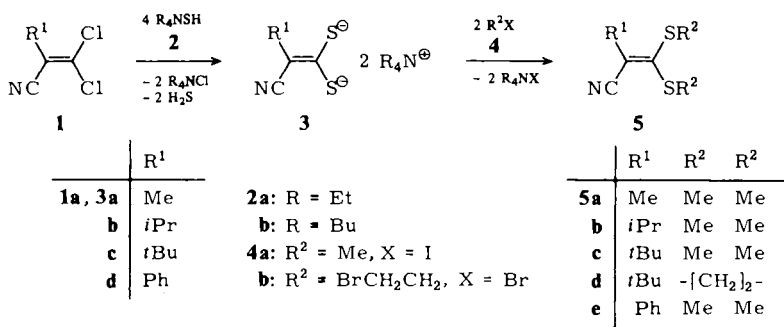
Thiolation of 3,3-dichloroacrylonitriles **1** leads to dithiolates **3**, which can be alkylated to give ketene dithioacetals **5** or acylated with phosgene to yield the title compounds **8**. *tert*-Butyl(cyano)thioketene (**9c**) formed via [2 + 2] cycloreversion of **8c** was found to be highly unstable. However, dithietanone **8c** can be used directly as thioketene equivalent in the reaction with dimethylamine or aminoazirines **28** to give thioamides **12b**, **33**, **34**, and the 3-thiazoline **30**. On addition of azomethines **17** or 2-thiazolines **24** to **8c**, 1,3,5-dithiazin-4-one derivatives **19** or **25** are formed via nucleophilic attack at C-2 of the four-membered ring. The constitution of **19e** was proven by an X-ray structural investigation. In the presence of an electron-rich 6-aryl residue, heterocycles **19** easily eliminate carbon oxide sulfide to give the azetidinetiones **21d – f**, **h**, which can be considered as [2 + 2] cycloadducts of thioketene **9c** with azomethines. On heating, **8c** and the 2-thiazoline **24b** react to give bicyclic **27**, whose constitution could be derived from an X-ray study.

Seit Cyanketene durch Thermolyse von 2,5-Diazo-1,4-benzochinonen bequem zugänglich sind, zählt vor allem *tert*-Butylcyanketen zu den am häufigsten benutzten Ketenen¹⁾. Versuche, das zum Vergleich interessierende *tert*-Butyl(cyan)thioketen (**9c**) durch Blitzthermolyse von 4-*tert*-Butyl-1,2,3-thiadiazol-5-carbonitril²⁾ oder durch

Schwefeln des Ketens³⁾ zu erhalten, verliefen unbefriedigend. Kürzlich konnten wir jedoch zeigen, daß sich die Chemie dieses Thioketens erschließen läßt, wenn man auf ein entsprechend substituiertes 1,3-Dithiolan-*S,S*-dioxid Base einwirken läßt und so eine Fragmentierung auslöst⁴⁾. Alternativ prüften wir, ob sich Alkyl(cyan)thioketene durch [2 + 2]-Cycloreversion⁵⁾ von 1,3-Dithietanonen mit einem 1-Cyanalkylen-Substituenten gewinnen lassen und berichten jetzt über unsere Ergebnisse. 4-Methylen-1,3-dithietanone mit zwei elektronenziehenden Resten am exocyclischen Kohlenstoff sind schon früher als Thioketen-Generatoren benutzt worden⁶⁾.

Cyan-substituierte Ketendithioacetale 5

Als Vorstufen der Dithietanone **8** sind 2-Cyan-1-alken-1,1-dithiolate **3** erforderlich. Solche Dianionen werden üblicherweise durch Umsetzung von CH-aciden Verbindungen mit Carbondisulfid in Gegenwart von zwei Äquivalenten einer Base erhalten⁷⁾. Zur Darstellung des sterisch gehinderten Dithiolats **3c** versagt dieses Verfahren⁸⁾. Wir versuchten daher, die Dianionen **3** nach einer früher von uns beschriebenen Methode⁹⁾ durch Umsetzung von 3,3-Dichloracrylonitrilen **1** mit Tetraethylammonium-hydrogensulfid (**2a**) zu erhalten, und kontrollierten den Erfolg der Thiolyse durch Umsetzung mit Methylodid (**4a**) oder 1,2-Dibromethan (**4b**).



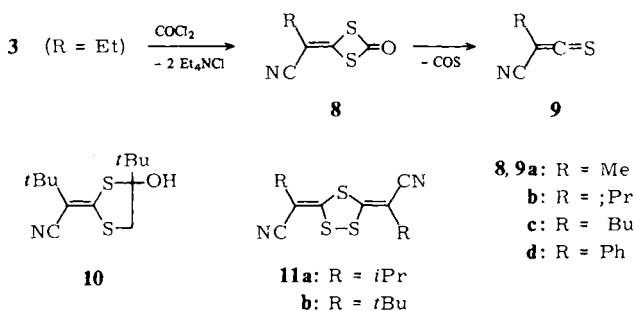
Rührt man die Nitrile **1** in 1,2-Dimethoxyethan mit dem Salz **2a**, so gibt sich die Bildung der Dithiolate **3** durch eine Farbvertiefung nach orange bis rot zu erkennen. Mit Reaktionstemperaturen von 25 – 40 °C gelingt die Thiolyse unter deutlich mildereren Bedingungen als bei 1,1-Dichlor-2-arylalkenen⁹⁾. Dies ist zu erwarten, wenn der Chlorid-Schwefel-Austausch dem Additions-Eliminierungsmechanismus folgt¹⁰⁾ und der stark elektronenziehende Cyan-Rest die Zwischenstufe besonders wirkungsvoll stabilisiert. Den chemischen Beleg für die Anwesenheit von **3** bringt die Bildung von 3,3-Bis(alkylthio)acrylonitrilen („Cyanketendithioacetalen“) **5** bei Zusatz von Halogeniden **4**.

Ausgehend von **1a, d** werden neben **5a, e** Thioamide **6a, b** isoliert. Danach kann sich hier bei der Umsetzung von **1** zu **3** freigesetzter Schwefelwasserstoff an die Nitril-

Gruppe von **3** oder **5** addieren. Da aus **1d** und **2a** noch weitere Produkte entstehen, ist für die Darstellung von **5e** der herkömmliche Weg über Phenylacetonitril und Carbondisulfid vorzuziehen¹¹⁾. In den Reaktionen mit **1b, c** werden die Thioamide **6** jedoch wegen der sterischen Abschirmung der Nitril-Funktion nicht gebildet. Neben **2a** wurde auch das Butyl-Derivat **2b** als Schwefelungsmittel geprüft. Dieses Salz ist in 1,2-Dimethoxyethan besser löslich als **2a** und gibt so mit **1c** eine schnellere, deutlich exotherme Umsetzung. Unter diesen Bedingungen wird offenbar die Hofmann-Eliminierung von 1-Buten aus dem Tetrabutylammonium-Kation und damit die Protonierung von **3c** begünstigt; denn mit **4a** entsteht nicht das Keten-dithioacetal **5c**, sondern der Dithioester **7**.

Darstellung und Cycloreversion der Dithietanone **8**

Analog zur Alkylierung mit **4** lassen sich die Dithiolate **3** bei -65°C mit Phosgen zu Dithietanonen **8** acylieren; die Reaktion gibt sich durch einen Farbumschlag nach blaßgelb bis rosa zu erkennen. Die Stabilität von **8** wird wesentlich durch den Substituenten R bestimmt. So lassen sich nur die sterisch gehinderten Vertreter **8b, c** in Substanz fassen und spektroskopisch charakterisieren (Tab. 4), wobei **8b** bei 25°C , **8c** auch bei 50°C einige Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann. Hervorzuheben ist die mit 1780 cm^{-1} bei der erwarteten hohen Wellenzahl beobachtete IR-Absorption der Carbonylgruppe im Vierring. Die Stabilität von **8b, c** wird wie bei anderen Dithietanonen^{6a)} durch Lewis-Basen oder oberflächenaktive Stoffe entscheidend vermindert, so daß sich die Verbindungen nicht unzersetzt chromatographieren lassen.



Das Phenyl-substituierte Dithietanon **8d** zersetzt sich offenbar schon in situ zum Thioketen **9d**, das leicht polymerisiert²⁾, und zu durch die IR-Bande bei 2045 cm^{-1} identifiziertem Carbonoxidsulfid. Auch **8a** erscheint wenig stabil und wurde daher in situ mit Dimethylamin abgefangen (vgl. unten).

Das durch die Raumerfüllung des Substituenten R relativ stabilste Thioketen **9** sollte **9c** sein. Das entsprechende Dithietanon **8c** wurde daher bei 540°C und 10^{-4} Torr der Blitzthermolyse^{2,6d)} unterworfen und versucht, gebildetes **9c** an einem bei -196°C gehaltenen Kühlfinger in einer Matrix aus Diethylether auszufrieren. Tatsächlich gibt sich das Thioketen **9c** schon bald nach Beginn der Pyrolyse als charakteristisch rotviolett gefärbter Belag zu erkennen. Beim Auftauen der Matrix tritt jedoch bei $< -78^{\circ}\text{C}$ schnelle Zersetzung mit einem Farbumschlag nach gelb ein. Das Thioketen **9c** ist somit

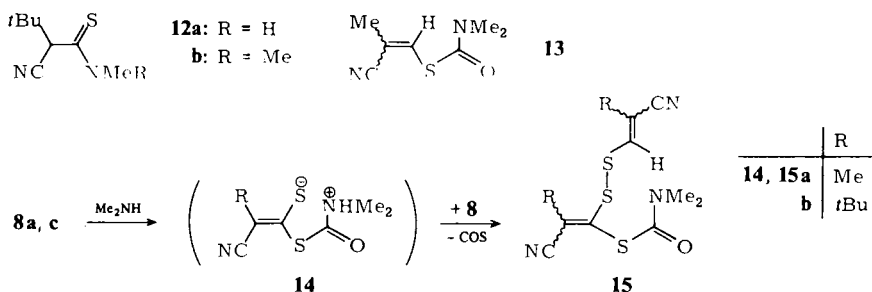
offenbar deutlich instabiler als das entsprechende Keten¹¹. Der IR- und UV-spektroskopische Nachweis von **9c** gelingt jedoch nach Photolyse von in eine Argonmatrix eingebettetem **8c** bei 10 K¹².

Das aufgetaute Pyrolysat von **8c** gibt nach Chromatographie neben polymerem Material eine farblose Verbindung der Zusammensetzung C₁₃H₂₁NOS₂, die die IR-Banden eines Cyanketen-thioacetals und eines Alkohols aufweist; das ¹H-NMR-Spektrum zeigt neben zwei *tert*-Butyl-Signalen das Singulett eines Hydroxy-Protons und ein AB-Spektrum mit $J_{AB} = 11.6$ Hz. Diese Kopplungskonstante ist für geminale Protonen an einem 1,3-Dithiolan zu erwarten¹³ und weist zusammen mit den ¹³C-NMR-Daten (Tab. 4) auf die Konstitution **10** des Produkts.

Der Rückstand der Pyrolyse von **8c** enthält eine gelbe Verbindung aus zwei Molekülen **9c** und einem Schwefelatom. Aufgrund der spektroskopischen Daten wird diesem Produkt die Konstitution **11b** zugewiesen, wobei das Auftreten von zwei *tert*-Butyl-Signalen im ¹H-NMR-Spektrum auf die *trans*-Anordnung der Substituenten schließen läßt (Tab. 4). Die Bildung von Trithiolanen aus Dithietanonon ist auch schon in anderem Zusammenhang beobachtet worden⁹.

Umsetzung der Dithietanone **8a, c** mit Dimethylamin

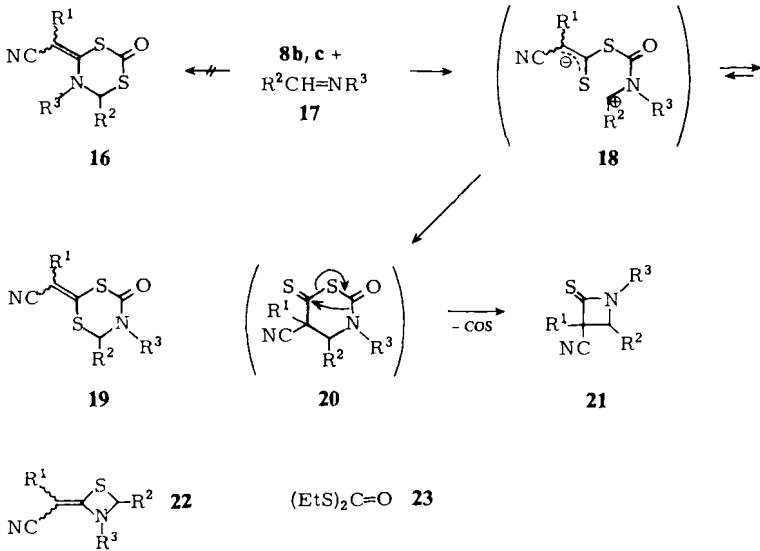
Wegen der Instabilität sogar des Thioketens **9c** ist man zur chemischen Charakterisierung von **9** auf von **8** ausgehende Abfangversuche angewiesen. Dabei ist allerdings a priori offen, ob die Reaktionen tatsächlich über freies Thioketen **9** verlaufen. So läßt sich die Bildung des Thioamids **12b** aus **8c** und Dimethylamin nicht nur durch Addition des Amins an freigesetztes **9c** verstehen, sondern auch durch Angriff des Stickstoffs an C-4 oder -2 des Vierrings und nachgeschaltete Eliminierung von Carbonoxidsulfid. Für den letztgenannten Weg spricht das Produkt **15b**, das aus der Umsetzung von **8c** mit einem Unterschub Dimethylamin resultiert. Hier führt offenbar C-2-Angriff zum Zwitterion **14b**, das ein zweites Molekül **8c** thiophil¹⁴ angreift. Der gleiche Mechanismus ist für die Reaktion von **8a** mit Dimethylamin anzunehmen; denn der isolierte Thiocarbamidsäure-propenylester **13** dürfte durch Eliminierung von **9a** und Schwefel aus **15a** entstehen.



Umsetzung der Dithietanone **8b, c** mit Azomethinen **17**

Die Hauptprodukte der Umsetzung von **8b, c** mit Azomethinen **17** sind 1:1-Addukte (Ausbeuten 11–57%). Da Angriff von **17** an C-4 oder -2 des Vierrings möglich er-

scheint, sind für die Produkte die Konstitutionen **16** und **19** zu diskutieren. Eine Entscheidung wurde über die ^{13}C -NMR-Spektren angestrebt, die die Resonanz des Carbonyl-Kohlenstoffatoms um $\delta = 164$ geben. Dies liegt in dem Bereich, der für acyclische Thiocarbaminsäureester angegeben wird¹⁵⁾, während der als Modell für **16** dargestellte Dithiokohlensäureester **23**¹⁶⁾ das Carbonyl-Signal bei $\delta = 189.1$ (in CDCl_3) zeigt. Die dadurch nahegelegte Konstitution von Thiocarbaminsäureestern **19** wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **8c** wieder in Frage gestellt, in dem das Signal des cyclischen Dithiokohlensäureester-Elements bei $\delta = 167.1$ beobachtet wird. Zur endgültigen Klärung wurde daher eine Röntgenstrukturanalyse des 1:1-Addukts aus **8** und **17c** durchgeführt.



17	a	b	c	d	e	f
R^2	Ph	4-MeC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄	4-Me ₂ NC ₆ H ₄		
R^3	Me	Me	Me	Me		

16, 18 - 22	a	b	c	d	e
R^1	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R^2	4-MeOC ₆ H ₄		Ph	4-MeC ₆ H ₄	4-MeOC ₆ H ₄
R^3	Me		Me	Me	Me

16, 18 - 20	f	g	h
R^1	<i>t</i> Bu	Bu	<i>t</i> Bu
R^2	4-Me ₂ NC ₆ H ₄		
R^3	Me		

Die Röntgenstrukturanalyse belegt die Konstitution **19e** und damit die Reaktion des Azomethins **17** mit der Carbonylgruppe von **8** (Tab. 1 und Abb. 1). Die exocyclische

Doppelbindung C2–C21 weist wie in anderen Keten-dithioacetalen¹⁷⁾ einen normalen C=C-Abstand auf, so daß ein „push-pull-Effekt“ der Substituenten nicht erkennbar ist. Ebenso sind die Substituenten der Doppelbindung trotz des voluminösen *tert*-Butyl-Rests nahezu coplanar angeordnet, wie der geringe Torsionswinkel von 4.2° zwischen den Ebenen C21–C2–S1–S3 und C2–C21–C22–C23 zeigt. Die Atome C4 und C6 sind aus dieser Ebene nach oben bzw. unten ausgelenkt. Der Beweis der Struktur **19e** macht wahrscheinlich, daß auch in dem früher erhaltenen 1:1-Addukt aus 4-(Dicyanmethyl)-1,3-dithietan-2-on (**8** mit R = CN) und Pentamethylguanidin^{6c)} das Gerüst von **19** vorliegt.

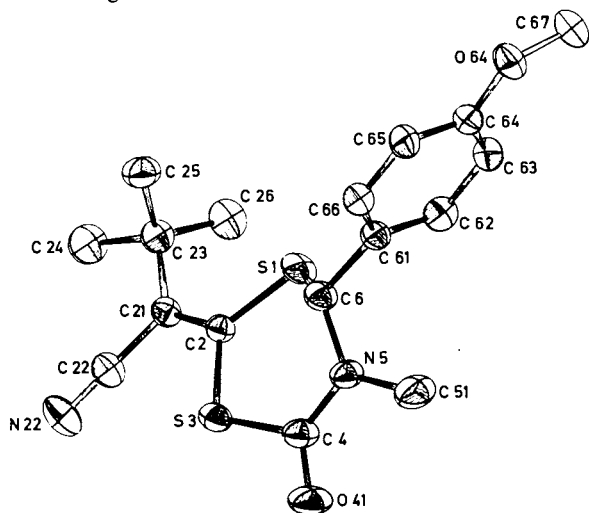


Abb. 1. Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide von **19e** mit Numerierung der Atome

Neben **19** führt die Umsetzung von **8c** mit **17c, d** in geringer Menge zu 1:1-Addukten aus Thioketen **9c** und **17**, die aufgrund der spektroskopischen Daten (Tab. 4) als β -Thiolactame **21** zu formulieren sind. Die Bildung nicht über **19** wird durch Thermolyseversuche mit **19d–f, h** gestützt, die in Acetonitril fast quantitativ zu **21d–f, h** führen. In diesen Fällen reagiert das Dithietanon **8c** also in der Bilanz als Äquivalent des Thioketens **9c**. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt dabei in der Reihe **19h** > **19f** > **19e** > **19d** ab, also mit abnehmender Donoreigenschaft von R². Aus **19c, g** läßt sich Carbonoxidsulfid nicht mehr eliminieren: **19c** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, während **19g** formal unter Dimerisierung mit Verlust eines Schwefelatoms zu einer Verbindung C₃₄H₃₆N₄O₂S₃ unbekannter Konstitution reagiert.

Die Bildung von β -Thiolactamen **21** aus Dithiazinen **19** ist mechanistisch bemerkenswert; denn die direkte Eliminierung von Carbonoxidsulfid aus **19** würde zu Thiazetidinen **22** führen, die in den bekannten Beispielen nicht zu **21** isomerisieren¹⁸⁾. Vielmehr muß angenommen werden, daß **19** in einem Gleichgewicht mit dem 1,6-Dipol **18** steht, dem Primärprodukt des Angriffs von **17** auf die Carbonylgruppe in **8**. Wenn **18** durch elektronenabgebende Reste R² relativ langlebig ist, kann offenbar eine Drehung des Anionteils um die Bindung zum Schwefel der Thiocarbamidsäureester-Funktion eintre-

ten und macht so die CC-Verknüpfung zu **20** möglich. Von dort kann schließlich Carbonoxidsulfid zu **21** eliminiert werden. Auf nicht näher bekannte konformative Effekte weist der Fehlschlag der Thermolyse des Isopropyl-Derivats **19b** zu **21b**; hier wird beim Erhitzen in Acetonitril lediglich eine Isomerisierung an der exocyclischen Doppelbindung beobachtet.

Tab. 1. Bindungslängen und -winkel für Nicht-Wasserstoffatome im 1,3,5-Dithiazin **19e** (Standardabweichungen der letzten angegebenen Stelle in Klammern)

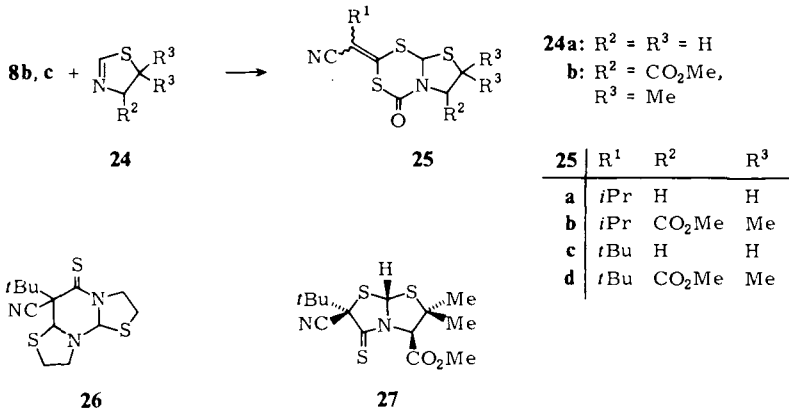
Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [Grad]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [Grad]
S1 - C2 174.9(4)	C2 - S1 - C6 100.1(2)	C61 - C62 138.3(6)	N22 - C22 - C21 179.3(5)
S1 - C6 180.0(4)	C2 - S3 - C4 110.0(2)	C61 - C66 136.4(6)	C21 - C23 - C24 108.4(4)
S3 - C2 176.1(4)	C64 - O64 - C67 118.8(4)	C62 - C63 140.9(6)	C21 - C23 - C25 109.3(4)
S3 - C4 177.5(4)	C4 - N5 - C6 120.2(3)	C63 - C64 136.7(6)	C21 - C23 - C26 111.0(4)
O41 - C4 120.8(5)	C4 - N5 - C51 118.0(4)	C64 - C65 137.5(6)	C24 - C23 - C25 108.3(5)
O64 - C64 136.9(4)	C6 - N5 - C51 119.9(4)	C65 - C66 136.6(6)	C24 - C23 - C26 108.1(5)
O64 - C67 141.8(6)	S1 - C2 - S3 110.3(2)		C25 - C23 - C26 111.7(5)
N5 - C4 134.6(5)	S1 - C2 - C21 123.2(3)		C6 - C61 - C62 122.6(4)
N5 - C6 143.9(5)	S3 - C2 - C21 118.5(3)		C6 - C61 - C66 118.6(4)
N5 - C51 146.2(7)	S3 - C4 - N5 121.5(3)		C62 - C61 - C66 116.8(4)
N22 - C22 113.5(5)	S3 - C4 - O41 112.9(3)		C61 - C62 - C63 126.6(4)
C2 - C21 134.1(5)	O41 - C4 - N5 125.5(4)		C62 - C63 - C64 118.5(4)
C6 - C61 151.4(5)	S1 - C6 - N5 113.4(3)		O64 - C64 - C63 123.9(4)
C21 - C22 144.1(5)	S1 - C6 - C61 105.9(3)		O64 - C64 - C65 115.9(4)
C21 - C23 154.0(5)	N5 - C6 - C61 115.2(3)		C63 - C64 - C65 120.3(4)
C23 - C24 154.7(6)	C2 - C21 - C22 116.3(4)		O64 - C65 - C66 120.7(4)
C23 - C25 151.9(7)	C2 - C21 - C23 126.5(3)		C61 - C66 - C65 121.0(4)
C23 - C26 153.5(7)	C22 - C21 - C23 117.1(3)		

Weitere Nebenprodukte der Reaktion von **8c, d** mit Azomethinen **17** sind Trithiolane **11** sowie aus der Umsetzung von **8c** mit **17a, b** auch das Thioamid **12a**, das im Laufe der Aufarbeitung durch Hydrolyse eines Cycloaddukts **22** entstehen könnte.

Umsetzung der Dithietanone **8b, c** mit 2-Thiazolinen **24**

Die Bildung von β -Thiolactamen **21** über die Umsetzung von **8c** mit den stark nucleophilen Azomethinen **17b - d, f** fordert dazu heraus, die entsprechende Reaktion mit 2-Thiazolinen **24** zur Darstellung des kaum untersuchten¹⁹⁾, aber pharmakologisch interessanten Penamthion-Systems auszunutzen. In der Tat bereitet die Darstellung der 1:1-Addukte **25** aus **8b, c** und **24** keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Der Konstitutionsbeweis kann durch die weitgehende Übereinstimmung der IR- und ¹³C-NMR-Daten mit denen von **19** geführt werden (Tab. 4). Aus der Umsetzung von **8c** mit **24a** wird zusätzlich eine Verbindung **26** isoliert, die formal als 1:2-Addukt aus dem Thioketen **9c** und **24a** aufzufassen ist. Dabei belegt ein im ¹³C-NMR-Spektrum beobachtetes Tieffeld-Signal bei $\delta = 191.9$, daß ein Thiocarbonyl-Kohlenstoffatom vorhanden ist, **9c** also über die C=C-Bindung in das Cycloaddukt eingebaut ist. Wahrscheinlich entsteht das Produkt aber nicht über freies **9c**, sondern durch Reaktion eines **18**-analogen Zwitterions mit **24a** unter gleichzeitiger Abspaltung von Carbonoxidsulfid.

Im Gegensatz zu den Dithiazinen **19d** – **f**, **h** gelingt die thermische Eliminierung von Carbonoxidsulfid aus **25** nicht, und auch photochemisch läßt sich die gewünschte Reaktion nicht induzieren. Parallel zu komplexen Zersetzungsreaktionen wird bei **25c** nur eine Isomerisierung an der exocyclischen C=C-Bindung beobachtet. Der Fehlschlag läßt sich verstehen, wenn ein **18**-analoges Zwitterion angenommen wird, in dem der Kationteil durch Schwefel in der Position R² als „weich“ im Sinne des HSAB-Prinzips²⁰⁾ angesehen werden muß. Die Konsequenz ist, daß die Bindungsbildung mit dem relativ „harten“ Kohlenstoff im Anionteil zu einem **20**-analogen Zwischenprodukt viel ungünstiger wird als die Recyclisierung über den Schwefel des Enthiolat-Teils zu **25**.



Wenn in der Umsetzung von **8c** mit **24b** die Eliminierung von Carbonoxidsulfid aus dem Dithietanon durch Erhitzen und Zusatz von Triethylamin forciert wird, so resultiert eine Verbindung **27**, die gegenüber einem 1:1-Addukt aus Thioketen **9c** und **24b** um ein Schwefelatom reicher ist. Die ¹³C-NMR-Daten belegen die Anwesenheit einer

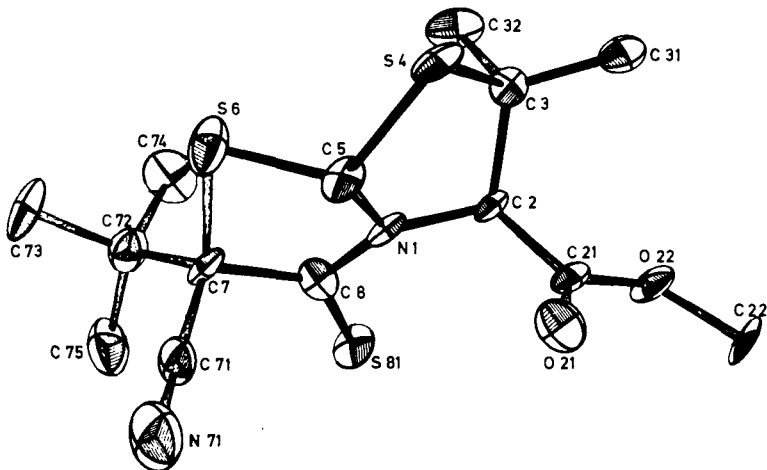


Abb. 2. Räumliche Anordnung der Schwingungsellipsoide von **27** mit Numerierung der Atome

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel für Nicht-Wasserstoffatome im Bicyclus **27** (Standardabweichung der letzten angegebenen Stelle in Klammern)

Bindungslängen pm	Bindungswinkel	Grad	Bindungslängen pm	Bindungswinkel	Grad		
S4 - C3	185.7(5)	C3 - S4 - C5	94.7(2)	C7 - C71	148.6(7)	S6 - C5 - N1	104.3(3)
S4 - C5	182.7(5)	C5 - S6 - C7	90.0(2)	C7 - C72	154.1(7)	S6 - C7 - C8	103.3(3)
S6 - C5	178.1(5)	C21 - O22 - C22	117.1(5)	C72 - C73	152.9(8)	S6 - C7 - C71	107.4(4)
S6 - C7	188.0(5)	C2 - N1 - C5	117.8(3)	C72 - C74	155.2(9)	S6 - C7 - C72	109.4(3)
S81 - C8	165.3(5)	C2 - N1 - C8	125.7(4)	C72 - C75	154.9(9)	C8 - C7 - C71	108.7(4)
O21 - C21	120.5(5)	C5 - N1 - C8	118.2(4)			C8 - C7 - C72	118.7(4)
O22 - C21	132.3(5)	N1 - C2 - C3	105.0(3)			C71 - C7 - C72	110.7(4)
O22 - C22	144.3(8)	N1 - C2 - C21	111.3(4)			S81 - C8 - N1	122.5(3)
N1 - C2	144.6(5)	C3 - C2 - C21	112.1(4)			S81 - C8 - C7	125.2(4)
N1 - C5	149.0(5)	S4 - C3 - C2	103.4(3)			N1 - C8 - C7	112.1(4)
N1 - C8	133.4(5)	S4 - C3 - C31	108.4(4)			N71 - C71 - C21	177.8(7)
N71 - C71	113.2(7)	S4 - C3 - C32	110.1(4)			C7 - C72 - C73	110.8(5)
C2 - C3	157.4(6)	C2 - C3 - C31	114.4(4)			C7 - C72 - C74	110.3(5)
C2 - C21	151.2(6)	C2 - C3 - C32	107.8(4)			C7 - C72 - C75	111.1(5)
C3 - C31	149.9(8)	C31 - C3 - C32	112.5(5)			C73 - C72 - C74	109.1(6)
C3 - C32	153.2(7)	S4 - C5 - S6	117.2(3)			C73 - C72 - C75	107.9(6)
C7 - C8	158.9(8)	S4 - C5 - N1	104.8(3)			C74 - C72 - C75	108.2(6)

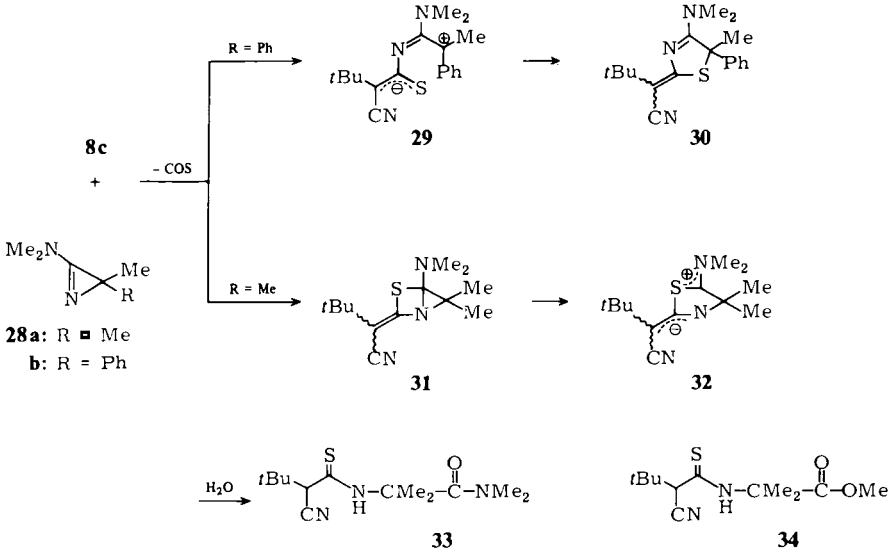
Thiocarbonylgruppe (Tab. 4), gestatten aber keine Entscheidung, in welcher Position der zusätzliche Schwefel eingebaut ist. Die Klärung im Sinne der Bildung eines γ -Thio-lactam-Derivats **27** brachte die Röntgenstrukturanalyse (Tab. 2 und Abb. 2). Die Atomabstände und Winkel des Thiazolinrings N1 - C2 - C3 - S4 - C5 stimmen gut mit Vergleichsdaten für Penam-Strukturen²¹⁾ überein. Lediglich die zentrale N1 - C5-Bindung ist um fast 3 pm länger als in Penicillinen, was auf den anstelle des Vierlings ankondensierten Fünfring mit entsprechend verminderter Ringspannung zurückzuführen sein dürfte. Der Fünfring weist eine Briefumschlag-Konformation auf, wobei das Atom C2 signifikant aus der durch N1 - C5 - S4 - C3 aufgespannten Ebene abgewinkelt ist. Die Estergruppe an C2 und 5-H stehen wie in biologisch aktiven Penicillinen²¹⁾ zueinander in *cis*-Anordnung. Im annähernd planaren Thioamid-System N1 - C8 - S81 liegen Bindungslängen und -winkel im üblichen Bereich²²⁾ vor; die damit verbundene Ringspannung wird durch starke Auslenkung von S6 und C7 aus der Thioamid-Ebene vermindert.

Umsetzung des Dithietanons **8c** mit 2*H*-Azirinen **28**

Aminoazirine **28** haben sich in einer früheren Untersuchung als hochaktiv gegenüber Dithietanonen erwiesen⁶⁸⁾, und auch **8c** gibt mit **28a, b** eine glatte Reaktion. Ausgehend von **28b** tritt 1,2-Bindungsspaltung des Dreirings ein, da die positive Ladung im resultierenden Zwitterion **29** offenbar durch den Phenyl-Substituenten besonders gut stabilisiert wird. Cyclisierung über den Schwefel des Anionteils führt schließlich zum über die spektroskopischen Daten (Tab. 4) identifizierten 3-Thiazolin **30**.

Aus der Umsetzung von **8c** mit dem permethylierten Aminoazirin **28a** wird über Chromatographie an Kieselgel das *N*-thioacylierte Aminosäureamid **33** isoliert. Danach

ist Addition an die C=N-Bindung zum Bicyclus **31** anzunehmen, dessen Ringspannung Heterolyse der C-N-Bindung zum Zwitterion **32** auslöst. Im Zuge der Aufarbeitung dürfte **32** dann hydrolysieren. Wird das Produkt unter Zusatz von Methanol vom Kieselgel eluiert, so resultiert der Ester **34**. Da ein Kontrollversuch zeigte, daß **33** gegen Methanol inert ist, bildet sich **34** offenbar über Addition von Methanol an **32** und Hydrolyse des Zwischenprodukts.



Die aus den Dithietanonen **8c** und Aminoazirinen **28** erhaltenen Verbindungen **30**, **33**, **34** leiten sich formal vom Thioketen **9c** ab. Analog zur Bildung von **13**, **15**, **19** und **25** nehmen wir jedoch auch hier primäre Reaktion des Nucleophils mit dem Dithietanon an; allerdings läßt sich die Reaktion zu **29** bzw. **31** am einfachsten nicht wie oben über den Angriff an der Carbonylgruppe, sondern an C-4 des Vierrings formulieren. Unabhängig vom Mechanismus belegen die mit Dimethylamin, stark nucleophilen Azomethinen und Azirinen erhaltenen Produkte **12b**, **21d-f, h**, **30**, **33** und **34**, daß das Dithietanon **8c** sich als Äquivalent des Cyanthioketens **9c** präparativ nutzen läßt.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hamburgischen Wissenschaftlichen Stiftung* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60 Varian bzw. WH 270 Bruker, Tetramethylsilan als innerer Standard. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 60, WH 270 und WM 400, Bruker, Tetramethylsilan als innerer Standard. – IR-Spektren: Spektrometer 297 und 399, Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Gerät 200, Perkin-Elmer Hitachi. – Massenspektren: CH 7, Varian MAT. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz-Heiztischmikroskop. – Präparative Schichtchromatographie (PSC): Kieselgel 60 PF₂₅₄ der Fa. Merck auf Aluminiumplatten 20 × 90 cm, Schichtdicke ca. 2 mm.

Tab. 3. Elementaranalysen und physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	X
1b	2-(Dichlormethylen)-3-methylbutyronitril	(66 – 67/13)	C ₆ H ₇ Cl ₂ N (164.0)	Ber. 43.93 Gef. 44.06	4.30 4.35	8.54 8.49	43.23 (Cl) 43.03
1c	2-(Dichlormethylen)-3,3-dimethylbutyronitril	(83 – 87/13)	C ₇ H ₉ Cl ₂ N (178.1)	Ber. 47.22 Gef. 47.04	5.10 5.19	7.87 7.81	39.82 (Cl) 40.02
5a	2-Methyl-3,3-bis(methylthio)acrylonitril	(130 – 132/15)	C ₆ H ₈ NS ₂ (159.3)	Ber. 45.25 Gef. 45.39	5.70 5.92	8.80 8.87	40.26 (S) 39.99
5b	2-[Bis(methylthio)methylen]-3-methylbutyronitril	Öl	C ₈ H ₁₃ NS ₂ (187.3)	Ber. 51.30 Gef. 51.41	7.00 7.11	7.47 7.51	34.23 (S) 34.15
5c	2-[Bis(methylthio)methylen]-3,3-dimethylbutyronitril	(93 – 96/0.4)	C ₉ H ₁₅ NS ₂ (201.4)	Ber. 53.69 Gef. 53.87	7.51 7.73	6.96 6.94	31.84 (S) 31.68
5d	2-(1,3-Dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	Öl	C ₉ H ₁₃ NS ₂ (199.3)	Ber. 54.23 Gef. 54.28	6.57 6.57	7.03 6.97	32.17 (S) 32.14
6a	2-Methyl-3,3-bis(methylthio)acrylothioamid	114 – 115	C ₆ H ₁₁ NS ₃ (193.3)	Ber. 37.27 Gef. 37.10	5.73 5.75	7.25 7.22	49.75 (S) 49.72
6b	3,3-Bis(methylthio)-2-phenylacrylothioamid	161 – 162	C ₁₁ H ₁₃ NS ₃ (255.4)	Ber. 51.73 Gef. 51.74	5.13 5.20	5.48 5.40	37.66 (S) 37.46
7	2-Cyan-3,3-dimethylthiobuttersäuremethyl ester	Öl	C ₈ H ₁₃ NS ₂ (187.3)	Ber. 51.29 Gef. 51.25	7.00 6.98	7.48 7.44	34.23 (S) 34.22
10	2-(4- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxy-1,3-dithiolan-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	137 – 140	C ₁₃ H ₂₁ NOS ₂ (271.4)	Ber. 57.52 Gef. 57.56	7.80 7.76	5.16 5.11	23.62 (S) 23.54
11a	<i>trans</i> -2,2'-(1,2,4-Trithiolan-3,5-dilyden)-bis(3-methylbutyronitril)	102 – 104	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S ₃ (282.4)	Ber. 50.92 Gef. 51.03	5.00 5.02	9.92 9.61	34.05 (S) 34.17
11b	<i>trans</i> -2,2'-(1,2,4-Trithiolan-3,5-dilyden)-bis(3,3-dimethylbutyronitril)	140	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ S ₃ (310.5)	Ber. 54.16 Gef. 54.21	5.84 5.93	9.02 9.08	30.98 (S) 30.81
12a	2-Cyan-3,3,4-trimethylbutyrothioamid	81 – 82	C ₈ H ₁₄ N ₂ S (170.3)	Ber. 56.43 Gef. 56.43	8.29 8.24	16.45 16.44	18.83 (S) 18.79
13	Dimethylthiocarbaminsäure-S-(2-cyan-1-propenyl ester)	95 – 97	C ₇ H ₁₀ N ₂ OS (170.2)	Ber. 49.39 Gef. 49.32	5.92 5.92	16.46 16.38	18.83 (S) 19.07
15b	Dimethylthiocarbaminsäure-S-[5-cyan-1-(1-cyan-2,2-dimethylpropyliden)-6,6-dimethyl-2,3-dithia-4-heptenyl ester]	182 – 184	C ₁₇ H ₂₂ N ₄ O ₃ S ₃ (383.6)	Ber. 53.23 Gef. 52.92	6.57 6.58	10.95 10.89	25.07 (S) 24.79

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse N	X
19a	2-[5,6-Dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-5-methyl-6-oxo-4H-1,3,5-dithiazin-2-yliden]-3-methylbutyronitril	112–114 ^{a)} 101–102 ^{b)}	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (334.5)	Ber. 57.46 Gef. ^{a)} 57.24 Gef. ^{b)} 57.25	5.42 5.43 5.54	8.38 8.11 8.36	19.17 (S) 19.31 19.37
19b	2-(7,11b-Dihydro-9,10-dimethoxy-4-oxo-6H-[1,3,5]dithiazino[4,5- <i>g</i>]isochinolin-2-yliden)-3-methylbutyronitril	75–76 ^{a)} Ö ^{b)}	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₂ (376.5)	Ber. 57.42 Gef. ^{a)} 57.58	5.36 5.37	7.44 7.42	17.03 (S) 17.19
19c	2-(5,6-Dihydro-5-methyl-4-oxo-6-phenyl-4H-1,3,5-dithiazin-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	96–97	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (318.5)	Ber. 60.35 Gef. 60.41	5.70 5.80	8.80 8.79	20.14 (S) 20.10
19d	2-[5,6-Dihydro-5-methyl-4-(4-methylphenyl)-6-oxo-4H-1,3,5-dithiazin-2-yliden]-3,3-dimethylbutyronitril	133–134	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (332.5)	Ber. 61.64 Gef. 61.11	6.07 6.05	8.43 8.37	19.28 (S) 19.45
19e	2-[5,6-Dihydro-4-(4-methoxyphenyl)-5-methyl-6-oxo-4H-1,3,5-dithiazin-2-yliden]-3,3-dimethylbutyronitril	127–128	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ (348.5)	Ber. 58.59 Gef. 58.56	5.79 5.78	8.04 8.00	18.40 (S) 18.39
19f	2-[4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5,6-dihydro-5-methyl-6-oxo-4H-1,3,5-dithiazin-2-yliden]-3,3-dimethylbutyronitril	138–140	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S ₂ (361.5)	Ber. 59.80 Gef. 60.03	6.41 6.48	11.62 11.56	17.74 (S) 17.81
19g	2-(7,11b-Dihydro-4-oxo-6H-[1,3,5]dithiazino[4,5- <i>g</i>]isochinolin-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	155–157	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂ (330.5)	Ber. 61.79 Gef. 61.70	5.49 5.51	8.48 8.54	19.40 (S) 19.18
19h	2-(7,11b-Dihydro-9,10-dimethoxy-4-oxo-6H-[1,3,5]dithiazino[4,5- <i>g</i>]isochinolin-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	110–112	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₃ S ₂ (390.5)	Ber. 58.44 Gef. 58.33	5.68 5.66	7.17 7.09	16.42 (S) 16.52
21d	3- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-methylphenyl)-1-methyl-4-thioxo-3-azetidincarbonitril	118–119	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ S (272.4)	Ber. 70.55 Gef. 70.44	7.40 7.56	10.28 10.21	11.77 (S) 11.72
21e	3- <i>tert</i> -Butyl-2-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-4-thioxo-3-azetidincarbonitril	123–124	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ OS (288.4)	Ber. 66.63 Gef. 66.46	6.99 7.06	9.71 9.76	11.12 (S) 11.20
21f	3- <i>tert</i> -Butyl-2-[4-(dimethylamino)phenyl]-1-methyl-4-thioxo-3-azetidincarbonitril	177–179	C ₁₇ H ₂₂ N ₃ S (301.5)	Ber. 67.73 Gef. 67.97	7.69 7.69	13.94 13.87	10.64 (S) 10.69
21h	1- <i>tert</i> -Butyl-1,4,5,9b-tetrahydro-7,8-dimethoxy-2-thioxo-2H-azero[2,1- <i>g</i>]isochinolin-1-carbonitril	80–82	C ₁₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ S (330.5)	Ber. 65.43 Gef. 65.21	6.71 6.90	8.48 8.29	9.70 (S) 9.62

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C] (Sdp. [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)	C	H	N	X
25a	2-(6,7-Dihydro-4-oxothiazolo[2,3-d]-1,3,5-dithiazin-2-yliden)-3-methylbutyronitril	100 – 103	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ (272.4)	Ber. 44.09 Gef. 43.97	4.44 4.27	10.28 10.27	35.31 (S) 35.19
25b	2-(1-Cyan-2-methylpropyliden)-6,7-dihydro-7,7-dimethyl-4-oxothiazolo[2,3-d]-1,3,5-dithiazin-6-carbonsäuremethylester	140 (Zers.)	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₃ S ₃ (358.5)	Ber. 46.91 Gef. 46.85	5.06 5.07	7.81 7.77	26.83 (S) 26.80
25c	2-(6,7-Dihydro-4-oxothiazolo[2,3-d]-1,3,5-dithiazin-2-yliden)-3,3-dimethylbutyronitril	100 – 103 ^{c)} 141 – 142 ^{d)}	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃ (286.4)	Ber. 46.13 Gef. ^{c)} 46.22 Gef. ^{d)} 46.12	4.93 4.96 4.95	9.78 9.79 9.78	33.58 (S) 33.59 33.47
25d	2-(1-Cyan-2,2-dimethylpropyliden)-6,7-dihydro-7,7-dimethyl-4-oxothiazolo[2,3-d]-1,3,5-dithiazin-6-carbonsäuremethylester	175 (Zers.)	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₃ S ₃ (372.5)	Ber. 48.36 Gef. 48.33	5.41 5.47	7.52 7.62	25.82 (S) 25.82
26	6- <i>tert</i> -Butyl-2,3,6,6a,8,9-hexahydro-5-thioxo-5 <i>H</i> ,10 <i>aH</i> -dithiazolo[3,2- <i>a</i> :3',2'- <i>c</i>]pyrimidin-6-carbonitril	138 – 140	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ S ₃ (313.5)	Ber. 49.80 Gef. 49.78	6.11 6.28	13.40 13.36	30.68 (S) 30.39
27	<i>l</i> -7- <i>tert</i> -Butyl- <i>c</i> -7-cyan-3,3-dimethyl-8-thioxo-4,6-dithia-1-azabicyclo[3.3.0]octan- <i>r</i> -2-carbonsäuremethylester	122 – 123	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₃ (344.5)	Ber. 48.81 Gef. 48.80	5.85 5.80	8.13 8.08	27.92 (S) 27.97
30	2-[4-(Dimethylamino)-5-methyl-5-phenyl-3-thiazolin-2-yliden]-3,3-dimethylbutyronitril	151 – 152	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ S (313.5)	Ber. 68.97 Gef. 69.00	7.40 7.39	13.41 13.52	10.23 (S) 10.35
33	2-(2-Cyan-3,3-dimethylthiobutylamino)- <i>N,N</i> ,2-trimethylpropionamid	166 – 167	C ₁₃ H ₂₃ N ₃ O (269.4)	Ber. 57.96 Gef. 57.95	8.60 8.59	15.60 15.54	11.90 (S) 11.79
34	2-(2-Cyan-3,3-dimethylthiobutylamino)-2-methylpropionsäuremethylester	153 – 155	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ S (256.4)	Ber. 56.22 Gef. 56.10	7.86 7.93	10.93 10.80	12.51 (S) 12.69

a) In größerer Menge aus **8b** und **17** isoliertes Diastereomeres (**A**). – b) In kleinerer Menge aus **8b** und **17** isoliertes Diastereomeres (**B**). – c) Aus der Umsetzung von **8c** mit **24a** isoliertes Diastereomeres (**A**). – d) Durch Erhitzen oder Bestrahlen erhaltenes Diastereomeres (**B**).

Spektroskopische und physikalische Daten der neu dargestellten Verbindungen sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt.

Die Ausbeuten für über **3** erhaltene Produkte beziehen sich jeweils auf bei der Thiolyse eingesetztes **1**, da der Schritt **1** → **3** mit nicht bekannter Ausb. verläuft.

Die Darstellung der 3,3-Dichloracrylonitrile **1a, d** ist in Lit.²³⁾ beschrieben. Analog wurde **1c** erhalten (Ausb. 83%, Daten in Tab. 3, 4). Nach einer Methode von *Borrmann* und *Wegler*²⁴⁾ wur-

Tab. 4. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1} ; als Film zwischen NaCl-Platten, wenn nicht anders angegeben) sowie UV-, $^1\text{H-NMR}$ - (in CDCl_3 , wenn nicht anders angegeben; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ - (in CDCl_3 ; δ -Werte) und MS-Daten (70 eV)

1b:	IR: 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1580 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.22 (d, $J = 7$; 6H, CH_3), 3.04 (m, $J = 7$; 1H, CH)
1c:	IR: 2210 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1550 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.38 (s; 9H, <i>t</i> Bu)
5a:	IR: 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1535 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 2.10 (s; 3H, CH_3), 2.42 (s; 6H, SCH_3)
5b:	IR: 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1525 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.12 (d, $J = 6$; 6H, CH_3), 2.39 (s; 6H, SCH_3), 3.20 (m, $J = 6$; 1H, CH)
5c:	IR: 2185 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1555 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.37 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 2.40 und 2.43 (jeweils s; 3H, SCH_3)
5d:	IR: 2190 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.28 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 3.48 (m; 4H, CH_2)
5e:	IR: 2195 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1590 (aromat. $\text{C}=\text{C}$), 1570 (olef. $\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 2.13 (s; 3H, CH_3), 2.47 (s; 3H, CH_3), 7.25 (m, 5H, Ph)
6a:	IR (KBr): 3310 (NH), 1575 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 2.23 (s; 3H, CCH_3), 2.40 und 2.59 (jeweils s; 3H, SCH_3), 9.74 (breit; 2H, NH_2)
6b:	IR (KBr): 3350 (NH), 1575 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 2.28 und 2.43 (jeweils s; 3H, CH_3), 7.37 (m; 5H, Ph), 7.80 (breit, 2H, NH_2). – MS: 255 (3%, M^+), 240 (100, $\text{M} - 15$)
7:	IR: 2230 ($\text{C}\equiv\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.17 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 2.62 (s; 3H, SCH_3), 4.12 (s; 1H, CH)
8b:	IR: 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1780 ($\text{C}=\text{O}$), 1605 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (d, $J = 6$; 6H, CH_3), 2.52 (m, $J = 6$; 1H, CH)
8c:	IR (KBr): 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1780 ($\text{C}=\text{O}$), 1585 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.28 (s; 9H, <i>t</i> Bu). – $^{13}\text{C-NMR}$: 167.1 ($\text{C}=\text{O}$), 126.6 ($=\text{CS}_2$), 118.1 und 114.9 ($=\text{CC}_2$ und $\text{C}\equiv\text{N}$), 37.3 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 28.3 (<i>t</i> Bu- CH_3)
10:	IR (KBr): 3350 (OH), 2190 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}$), 1170 ($\text{C}-\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.22 und 1.27 (jeweils s; 9H, <i>t</i> Bu), 3.14 und 3.70 (jeweils d, $^2J = -11.6$; 1H, CH), 3.72 (s; 1H, OH; mit D_2O austauschbar; auch in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ keine H/OH-Kopplung). – $^{13}\text{C-NMR}$: 154.0 (s; Ring-C-2), 118.5 (s; Ring-C-5), 110.1 (s; $\text{C}\equiv\text{N}$), 108.4 (s; $\text{NC}-\text{C}=\text{C}$), 44.3 (t; Ring-C-4), 39.5 und 35.2 (jeweils s; CMe_3), 29.2 und 27.2 (jeweils q; <i>t</i> Bu- CH_3). – MS: 271 (6%, M^+), 139 (8, 9e^+), 57 (100, C_4H_9)
11a:	IR (KBr): 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1540 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.20 (d, $J = 6.4$; 12H, CH_3), 2.62 und 2.78 (jeweils m, $J = 6.4$; 1H, CH)
11b:	IR (KBr): 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1510 ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.40 und 1.43 (jeweils s; 9H, <i>t</i> Bu). – MS: 310 (2%, M^+), 139 (17, 9e^+), 57 (100, C_4H_9)
12a:	IR (KBr): 3270, 3240 (NH), 2250 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1560, 1545 (Thioamid B). – $^1\text{H-NMR}$: 1.18 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 3.13 (d, $J = 4.6$; 3H, NCH_3), 3.80 (s, 1H, CH), 7.82 (breit; 1H, NH)
13:	IR (KBr): 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1670 ($\text{C}=\text{O}$), 1590 ($\text{C}=\text{C}$), 1260 ($\text{C}-\text{N}$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.99 (d, $J = 1.3$; 3H, CH_3), 3.09 [s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 7.73 (q, $J = 1.3$; 1H, CH)

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 15b:** IR (KBr): 2190 (C≡N), 1660 (C=O), 1520 (C=C). – ¹H-NMR: 1.35 und 1.45 (jeweils s; 9H, *t*Bu), 3.05 [breites s; 6H, N(CH₃)₂], 5.70 (s; 1H, CH). – MS: 383 (8%, M⁺), 105 (16, Me₂NCOSH⁺), 72 (100, Me₂NCO⁺)
- 19aA^{a)}:** IR: 2195 (C≡N), 1655 (C=O), 1605, 1580 (aromat. C=C), 1505 (olef. C=C), 1250 (C–O), 1200 (C–N). – ¹H-NMR: 1.08 (d, *J* = 6; 6H, *i*Pr-CH₃), 3.02 (s; 3H, NCH₃), 3.34 (m, *J* = 6; 1H, *i*Pr-CH), 3.72 (s; 3H, OCH₃), 5.87 (s, 1H, CH), 6.72, 7.07 (mc, *J*_{AB} = 10.3; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 162.8 (C=O), 160.0 (Aromat.-C-4), 143.1 (Ring-C-2), 128.4 (Aromat.-C-2), 125.8 (Aromat.-C-1), 114.3 (Aromat.-C-3), 114.1 (Ring-C-2=C und C≡N), 66.7 (Ring-C-4), 55.1 (OCH₃), 35.0, 31.3 (NCH₃, *i*Pr-CH), 20.7, 20.5 (*i*Pr-CH₃)
- 19aB^{a)}:** IR: (KBr): 2200 (C≡N), 1660 (C=O), 1610, 1580 (aromat. C=C), 1545, 1505 (olef. C=C), 1250 (C–O), 1195 (C–N). – ¹H-NMR: 1.08 (d, *J* = 7; 6H, *i*Pr-CH₃), 3.13 (s; 3H, NCH₃), 3.22 (m, *J* = 7; 1H, *i*Pr-CH), 3.77 (s; 3H, OCH₃), 5.82 (s; 1H, CH), 6.81, 7.15 (mc, *J*_{AB} = 9; 4H, Aromaten-H)
- 19bA^{a)}:** IR: (KBr): 2200 (C≡N), 1670 (C=O), 1610 (aromat. C=C), 1515 (olef. C=C), 1260 (C–O), 1220 (C–N). – ¹H-NMR: 1.22 (d, *J* = 6; 6H, CH₃), 2.73 (m, *J* = 6; 1H, *i*Pr-CH), 2.78–4.42 (m; 4H, [CH₂]₂), 3.97 (s; 6H, OCH₃), 6.51 (s; 1H, CH), 6.83, 6.95 (jeweils s; 1H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 163.6 (C=O), 149.7, 148.2 (Ring-C-9, -10), 144.7 (Ring-C-2), 128.7, 119.1, 114.7, 111.2, 110.9, 110.2 (Ring-C-7a, -8, -11a, Ring-C-2=C, C≡N), 63.2 (Ring-C-11b), 56.1 und 55.9 (OCH₃), 41.9 (Ring-C-6), 32.3, 27.8 (Ring-C-7, *i*Pr-CH), 20.8, 20.3 (CH₃)
- 19bB^{a)}:** IR: 2200 (C≡N), 1665 (C=O), 1610 (aromat. C=C), 1515 (olef. C=C), 1220 (C–N). – ¹H-NMR: 1.18 (d; *J* = 6.6; 6H, CH₃), 2.58–4.40 (m; 5H, *i*Pr-CH und CH₂), 3.90 (s; 6H, OCH₃), 6.41 (s; 1H, CH), 6.73, 6.90 (jeweils s; 1H, Aromaten-H)
- 19c:** IR (KBr): 2200 (C≡N), 1660 (C=O), 1600 (aromat. C=C), 1495 (olef. C=C), 1210 (C–N). – ¹H-NMR: 1.25 (s; 9H, *t*Bu), 3.15 (s; 3H, NCH₃), 5.92 (s; 1H, CH), 7.33 (s; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 163.6 (C=O), 144.7 (Ring-C-2), 134.6 (Aromat.-C-1), 129.3 (Aromat.-C-3), 127.1 (Aromat.-C-2 und -4), 117.7, 115.6 (Ring-C-2=C, C≡N), 67.8 (Ring-C-6), 36.0, 35.7 [NCH₃, C(CH₃)₃], 29.7 (*t*Bu-CH₃). – MS: 318 (4%, M⁺), 261 (12, M⁺ – C₄H₉), 139 (8, 9c⁺), 118 (100, C₆H₅C=NCH₃⁺)
- 19d:** IR (KBr): 2180 (C≡N), 1660 (C=O), 1495 (olef. C=C), 1200 (C–N). – ¹H-NMR: 1.23 (s; 9H, *t*Bu), 2.35 (s; 3H, CCH₃), 3.10 (s; 3H, NCH₃), 5.92 (s; 1H, CH), 7.13 (s; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 163.4 (C=O), 144.9 (Ring-C-2), 139.4 (Aromat.-C-1), 131.3 (Aromat.-C-4), 129.7 (Aromat.-C-3), 127.0 (Aromat.-C-2), 117.0, 115.5 (Ring-C-2=C, C≡N), 67.7 (Ring-C-4), 35.9 (quartäres *t*Bu-C), 35.1 (NCH₃), 29.6 (*t*Bu-CH₃), 21.0 (Aromat.-CH₃)
- 19e:** IR (KBr): 2200 (C≡N), 1660 (C=O), 1610, 1585 (aromat. C=C), 1510 (olef. C=C), 1255 (C–O), 1205 (C–N). – UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 233 (3.8), 285 (3.9), 295 nm (3.9). – ¹H-NMR: 1.25 (s; 9H, *t*Bu), 3.00 (s; 3H, NCH₃), 3.79 (s; 3H, OCH₃), 5.88 (s; 1H, CH), 6.82, 7.14 (mc, *J*_{AB} = 9.6; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 163.6 (C=O), 160.4 (Aromat.-C-4), 145.1 (Ring-C-2), 128.8 (Aromat.-C-2), 126.1 (Aromat.-C-1), 117.0, 115.7 (Ring-C-2=C und C≡N), 114.5 (Aromat.-C-3), 67.8 (Ring-C-4), 55.4 (OCH₃), 36.0 (quartäres *t*Bu-C), 35.0 (NCH₃), 29.7 (*t*Bu-CH₃). – MS: 348 (2%, M⁺), 149 (100, 17c⁺), 139 (16, 9c⁺)
- 19f:** IR: 2190 (C≡N), 1660 (C=O), 1610 (aromat. C=C), 1540, 1525 (olef. C=C), 1200 (C–N). – ¹H-NMR: 1.30 (s; 9H, *t*Bu), 3.00 (breites s; 9H, NCH₃), 5.88 (s; 1H, CH), 6.59, 7.10 (mc, *J*_{AB} = 7.8; 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: 163.8 (C=O), 151.0 (Aromat.-C-4), 145.9 (Ring-C-2), 128.7 (Aromat.-C-2), 119.8 (Aromat.-C-1), 115.8, 115.6 (Ring-C-2=C, C≡N), 112.1 (Aromat.-C-3), 68.2 (Ring-C-4), 40.1 [N(CH₃)₂], 35.7, 33.8 (quartäres *t*Bu-C, NCH₃), 29.4 (*t*Bu-CH₃). – MS: 361 (0.3%, M⁺), 162 (80, 17d⁺), 139 (22, 9c⁺), 57 (100, C₄H₉⁺)

Tab. 4 (Fortsetzung)

- 19g:** IR: 2180 (C≡N), 1655 (C=O), 1600 (aromat. C=C), 1485 (olef. C=C), 1220 (C-N). - ¹H-NMR: 1.31 (s; 9H, *t*Bu), 2.76-4.37 (m; 4H, [CH₂]₂), 6.33 (s; 1H, CH), 7.16 (mc; 4H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: 164.0 (C=O), 143.1 (Ring-C-2), 136.1, 129.4, 128.7, 127.7, 127.5, 126.5 (Ring-C-7a, -8, -9, -10, -11, -11a), 116.1, 114.0 (Ring-C-2=C und C≡N), 64.2 (Ring-C-11b), 41.8 (Ring-C-6), 35.8 (quartäres *t*Bu-C), 29.1 (*t*Bu-CH₃), 28.1 (Ring-C-7). - MS: 330 (1%, M⁺), 139 (18, 9c⁺), 131 (56, C₆H₉N⁺), 57 (100, C₄H₉⁺)
- 19h:** IR (KBr): 2200 (C≡N), 1670 (C=O), 1610 (aromat. C=C), 1520 (olef. C=C), 1260 (C-O), 1220 (C-N). - ¹H-NMR: 1.32 (s; 9H, *t*Bu), 2.87-4.10 (m; 4H, [CH₂]₂), 3.87 (s; 6H, OCH₃), 6.33 (s; 1H, CH), 6.70, 6.82 (jeweils s; 1H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: 163.8 (C=O), 149.8, 148.2 (Ring-C-9, -10), 145.9 (Ring-C-2), 128.9, 118.9, 111.2, 110.3 (Ring-C-7a, -8, -11, -11a), 116.1, 113.5 (Ring-C-2=C, C≡N), 64.2 (Ring-C-11b), 56.1, 55.9 (OCH₃), 41.9 (Ring-C-6), 35.7 (quartäres *t*Bu-C), 29.0 (*t*Bu-CH₃), 27.9 (Ring-C-7)
- 21d:** IR (KBr): 2230 (C≡N), 1580 (aromat. C=C), 1530 (Thioamid B). - ¹H-NMR: 1.25 (s; 9H, *t*Bu), 2.37 (s; 3H, CCH₃), 3.02 (s; 3H, NCH₃), 4.95 (s; 1H, CH), 7.15 (s; 4H, Aromaten-H)
- 21e:** IR (KBr): 2240 (C≡N), 1615 (aromat. C=C), 1520 (Thioamid B), 1260 (C-O). - ¹H-NMR: 1.23 (s; 9H, *t*Bu), 3.00 (s; 3H, NCH₃), 3.77 (s; 3H, OCH₃), 4.93 (s; 1H, CH), 6.86, 7.12 (mc, *J*_{AB} = 9.0; 4H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: 194.5 (C=S), 160.7 (Aromat.-C-4), 128.6 (Aromat.-C-2), 123.4 (Aromat.-C-1), 115.5 (C≡N), 114.5 (Aromat.-C-3), 68.4 (Ring-C-3), 68.1 (Ring-C-2), 55.2 (OCH₃), 35.6 (quartäres *t*Bu-C), 29.8 (NCH₃), 25.4 (*t*Bu-CH₃). - MS: 288 (52%, M⁺), 200 (85, C₁₃H₁₄NO⁺), 121 (100, C₇H₅S⁺)
- 21f:** IR (KBr): 2240 (C≡N), 1610 (aromat. C=C), 1525 (Thioamid B). - ¹H-NMR: 1.23 (s; 9H, *t*Bu), 2.93 [s; 6H, N(CH₃)₂], 2.97 (s; 3H, NCH₃), 4.84 (s; 1H, CH), 6.58, 6.98 (mc, *J*_{AB} = 7.8; 4H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: 194.7 (C=S), 151.4 (Aromat.-C-4), 128.4 (Aromat.-C-2), 118.0 (Aromat.-C-1), 115.8 (C≡N), 112.2 (Aromat.-C-3), 68.8 (Ring-C-2), 68.5 (Ring-C-3), 40.1 [N(CH₃)₂], 35.6 (quartäres *t*Bu-C), 29.7 (NCH₃), 25.5 (*t*Bu-CH₃). - MS: 301 (20%, M⁺), 165 (100, C₆H₁₁NS⁺), 139 (12, 9c⁺)
- 21h:** IR (KBr): 2245 (C≡N), 1610 (aromat. C=C), 1520 (Thioamid B), 1255 (C-O). - ¹H-NMR: 1.32 (s; 9H, *t*Bu), 2.72-4.52 (m; 4H, CH₂), 3.78 (s; 6H, OCH₃), 4.92 (s; 1H, 9b-H), 6.45, 6.57 (jeweils s; 1H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR: 195.3 (C=S), 149.1, 148.2 (Ring-C-7, -8), 126.0 (Ring-C-5a), 121.5 (Ring-C-9a), 115.0, 112.2 (Ring-C-6, C≡N), 109.2 (Ring-C-9), 67.4 (Ring-C-1), 59.7 (Ring-C-9b), 55.8, 55.6 (OCH₃), 40.4 (Ring-C-4), 34.6 (quartäres *t*Bu-C), 26.6 (Ring-C-5), 25.3 (*t*Bu-CH₃)
- 25a:** IR (KBr): 2200 (C≡N), 1665, 1650 (C=O), 1530 (C=C), 1200 (C-N). - ¹H-NMR: 1.15 (d, *J* = 7.2; 6H, CH₃), 2.73 (m, *J* = 7.2; 1H, *i*Pr-CH), 3.14-4.44 (m; 4H, CH₂), 6.10 (s; 1H, CH). - ¹³C-NMR: 159.5 (C=O), 143.9 (Ring-C-2=C), 114.3, 112.3 (Ring-C-2, C≡N), 66.1 (Ring-C-9), 51.2 (Ring-C-6), 32.0 (Ring-C-7), 29.5 (*i*Pr-CH), 20.6 (CH₃)
- 25b:** IR (KBr): 2200 (C≡N), 1745 (C=O), 1655 (C=O), 1540 (C=C), 1330 (C-O), 1205 (C-N). - ¹H-NMR: 1.15 und 1.17 (d, *J* = 6; 6H, *i*Pr-CH₃), 1.47, 1.78 (jeweils s; 3H, 7-CH₃), 2.85 (m, *J* = 6; 1H, *i*Pr-CH), 3.78 (s; 3H, OCH₃), 4.73, 6.32 (jeweils s; 1H, CH). - ¹³C-NMR: 167.8 (Ester-C=O), 161.2 (Ring-C=O), 142.9 (Ring-C-2=C), 114.2, 112.9 (Ring-C-2, C≡N), 72.3 (Ring-C-9), 66.4 (Ring-C-6), 52.9 (Ring-C-7), 52.6 (OCH₃), 33.4 (7-CH₃), 32.1 (*i*Pr-CH), 23.8 (7-CH₃), 20.8, 20.6 (*i*Pr-CH₃)
- 25cA^b):** IR (KBr): 2185 (C≡N), 1670 (C=O), 1495 (C=C), 1200 (C-N). - UV (Ethanol): λ_{max} (lg ε) = 281 nm (2.7). - ¹H-NMR: 1.34 (s; 9H, *t*Bu), 3.13-4.52 (m; 4H, CH₂), 6.15 (s; 1H, CH). - ¹³C-NMR: 160.3 (C=O), 145.6 (Ring-C-2=C), 115.5, 114.9 (Ring-C-2, C≡N), 67.0 (Ring-C-9), 51.0 (Ring-C-6), 36.0 (quartäres *t*Bu-C), 29.9 (Ring-C-7), 29.3 (CH₃). - MS: 286 (4%, M⁺), 139 (76, 9c⁺), 57 (100, C₄H₉⁺)

Tab. 4 (Fortsetzung)

25cB ^{b)} :	IR (KBr): 2185 (C≡N), 1670 (C=O), 1495 (C=C), 1200 (C-N). – ¹ H-NMR: 1.34 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 3.12, 3.28, 3.90, 4.36 (jeweils m; 1H, 6-, 7-H), 6.09 (s; 1H, 9-H)
25d:	IR (KBr): 2180 (C≡N), 1740 (C=O), 1680 (C=O), 1490 (C=C), 1325 (C-O), 1200 (C-N). – ¹ H-NMR: 1.33 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.45, 1.78 (jeweils s; 3H, 7-CH ₃), 3.75 (s; 3H, OCH ₃), 4.67, 6.30 (jeweils s; 1H, CH). – ¹³ C-NMR: 167.9 (Ester-C=O), 161.6 (Ring-C=O), 144.7 (Ring-C-2=C), 115.6 (Ring-C-2, C≡N), 72.1 (Ring-C-9), 67.2 (Ring-C-6), 53.1 (Ring-C-7), 52.7 (OCH ₃), 36.3 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 33.5 (7-CH ₃), 29.4 (<i>t</i> Bu-CH ₃), 23.9 (7-CH ₃)
26:	IR (KBr): 2240 (C≡N), 1475 (Thioamid B). – ¹ H-NMR: 1.23 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 3.05–4.28 (m; 8H, CH ₂), 4.48, 5.60 (jeweils s; 1H, CH). – ¹³ C-NMR: 191.9 (C=S), 117.8 (C≡N), 81.2 (Ring-C-10a), 68.3 (Ring-C-6a), 67.1 (Ring-C-6), 57.8 (Ring-C-3), 51.1 (Ring-C-9), 40.4 (Ring-C-2), 30.3 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 26.8 (<i>t</i> Bu-CH ₃), 26.5 (Ring-C-8)
27:	IR (KBr): 2200 (C≡N), 1745 (C=O), 1220 (C-O). – ¹ H-NMR: 1.38 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.56, 1.65 (jeweils s; 3H, CH ₃), 3.77 (s; 3H, OCH ₃), 4.92, 6.52 (jeweils s; 1H, CH). – ¹³ C-NMR: 189.4 (C=S), 166.4 (C=O), 116.9 (C≡N), 73.5 (Ring-C-5), 72.9 (Ring-C-7), 68.7 (Ring-C-2), 58.1 (Ring-C-3), 52.7 (OCH ₃), 40.3 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 31.5, 26.4, 26.3 (3-CH ₃ , <i>t</i> Bu-CH ₃). – MS: 344 (3%, M ⁺), 317 (17, M – HCN), 287 (100, M – HCO ₂ Me)
30:	IR (KBr): 2170 (C≡N), 1595 (C=N), 1525 (olefin. C=C). – ¹ H-NMR: 1.28 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 2.72 (s; 3H, CH ₃), 3.13 (s; 6H, NCH ₃), 7.21 (m; 5H, Aromaten-H)
33:	IR (KBr): 3245 (NH), 2240 (C≡N), 1610 (C=O), 1545 (Thioamid B). – ¹ H-NMR: 1.22 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 2.70, 2.73 (jeweils s; 3H, α-CH ₃), 3.03 (s; 6H, NCH ₃), 4.05 (s; 1H, CH), 9.17 (breit, 1H, NH). – ¹³ C-NMR ([D ₆]DMSO): 191.4 (C=S), 169.6 (C=O), 117.8 (C≡N), 60.3 [NHC(CH ₃) ₂ CO], 55.7 (CS – CH(C≡N) <i>t</i> Bu), 36.7 (NCH ₃), 35.1 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 27.1 (<i>t</i> Bu-CH ₃), 25.1, 23.4 (α-CH ₃)
34:	IR (KBr): 3300 (NH), 2250 (C≡N), 1745 (C=O), 1540 (Thioamid B), 1150 (C-O). – ¹ H-NMR: 1.23 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.71, 1.76 (jeweils s; 3H, α-CH ₃), 3.75 (s; 3H, OCH ₃), 3.77 (s; 1H, CH), 7.55 (breit, 1H, NH). – ¹³ C-NMR: ([D ₆]DMSO): 194.0 (C=S), 172.7 (C=O), 118.2 (C≡N), 61.1 [NHC(CH ₃) ₂ CO], 58.2 [CS – CH(C≡N) <i>t</i> Bu], 52.2 (OCH ₃), 36.3 (quartäres <i>t</i> Bu-C), 27.9 (<i>t</i> Bu-CH ₃), 24.8, 23.8 (CH ₃). – MS: 256 (23%, M ⁺), 200 (24, M – C ₄ H ₈), 141 (100, Me ₂ C=NH ⁺ – CSC ₂ CN), 100 (25)

a) Aus der Reaktion von **8** mit **17**, **24** in größerer (**A**) bzw. kleinerer Menge (**B**) isoliertes Diastereomeres. – b) Aus **8c** und **24a** (**A**) bzw. durch Isomerisierung erhaltenes Diastereomeres (**B**).

de über [2 + 2]-Cycloaddition von Dichlorketen mit 2-Methylpropionylcyanid zu 3,3-Dichlor-4-cyan-4-isopropyl-2-oxetanon [Ausb. 42%, Sdp. 75–78 °C/15 Torr. – IR (Film): 2240 (C≡N), 1800 (C=O), 1160 cm⁻¹ (C-O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, *J* = 6 Hz; 6H, CH₃), 2.48 (m, *J* = 6 Hz; 1H, CH)] und anschließende Cycloreversion⁵⁾ neben Kohlendioxid **1b** freigesetzt (Ausb. 49%, Daten in Tab. 3, 4).

Darstellung der Keten-dithioacetale 5. Allgemeine Vorschrift: Die Lösungen von 10.0 mmol **1** in 100 ml absol. 1,2-Dimethoxyethan wurden unter Schutzgas mit 9.80 g (60.0 mmol) **2a**⁹⁾ versetzt und noch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die tiefrotten oder orangefarbenen Lösungen, die **3** in nicht bestimmter Ausb. enthielten, wurden ohne weitere Reinigung bei –15 °C mit 2.84 g (20.0 mmol) **4a** bzw. bei 20 °C mit 1.88 g (10.0 mmol) **4b** versetzt. Nach 1 h wurde mit 50 ml Ether verdünnt, filtriert, eingengt und durch PSC mit Essigester/Petrolether (1 : 3 für **5a**, **6a** und **5e**, **6b**, 1 : 9 für

5b, 1:5 für **5c**, 1:4 für **5d**) die Produkte isoliert. Ausb. 15% **5a** neben 42% **6a**, 51% **5b**, 68% **5c**, 68% **5d** bzw. 15% **5e** (Schmp. 47 °C; Lit.¹¹⁾ 49–51 °C; spektroskopische Daten in Tab. 4).

Wenn die Reaktion von **1a** mit **2a** bei 40 °C durchgeführt und nach 15 min methyliert wurde, ließ sich die Ausb. an **5a** auf 74% neben nur 8% **6a** steigern.

Umsetzung von **1c** mit **2b** unter den Bedingungen der allgemeinen Vorschrift und Methylieren bei –15 °C nach 15 min lieferte über PSC mit Essigester/Petrolether (1:5) 79% **7** (Tab. 3, 4).

Umsetzung der Alkandithiolate 3 mit Phosgen zu 8. Allgemeine Vorschrift: Von einer wie oben aus 10.0 mmol **1** hergestellten Lösung von **3** in 1,2-Dimethoxyethan wurde unter Schutzgas ausgefallenes Tetraethylammonium-chlorid abfiltriert und bei –65 °C mit einer Mischung von Phosgen und 1,2-Dimethoxyethan (ca. 1:10) bis zum Farbwechsel nach blaßgelb bis rosa versetzt. Ausgehend von **1a** wurde in die **8a** enthaltende Lösung überschüssiges Dimethylamin eingeleitet; durch PSC mit Ether/Petrolether (1:1) wurden 8% **13** isoliert. In den anderen Fällen wurden nach 15 min die ausgefallenen Salze in der Kälte abfiltriert, und das Lösungsmittel wurde ohne Heizen i. Ölpumpenvak. abgedampft. Das Dithietanon **8d** ließ sich im Rückstand IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisen. 3-Methyl-2-(4-oxo-1,3-dithietan-2-yliden)butyronitril (**8b**) und 3,3-Dimethyl-2-(4-oxo-1,3-dithietan-2-yliden)butyronitril (**8c**) wurden spektroskopisch charakterisiert (Tab. 4). **8c** ließ sich durch Zugabe von Ether zur Kristallisation bringen [Schmp. 84–86 °C (Zers.), Rohausb. 87%]. Wegen der noch vorhandenen Ammoniumsalze war die Elementaranalyse unbefriedigend.

Blitzthermolyse von 8c: 1.64 g (8.3 mmol) **8c** wurden in einer früher beschriebenen Apparatur²⁾ bei einer Badtemp. von 60 °C einem Vak. von 10⁻⁴ Torr ausgesetzt. Nach 4 h hatten 3.9 mmol das auf 540 °C geheizte Pyrolyserohr passiert und zu einem rotviolettten Belag auf dem bei –196 °C gehaltenen Kühlfinger geführt, der zuvor mit Diethylether belegt worden war. Beim Auftauen der Matrix trat < –78 °C schnelle Zers. mit Farbumschlag nach gelb ein. PSC des Pyrolysats mit Essigester/Petrolether (1:5) lieferte 8% **10** (Tab. 3, 4).

Aus dem Rückstand der Pyrolyse wurden durch PSC unter den gleichen Bedingungen 14% **11b** isoliert (Tab. 3, 4).

Umsetzungen von 8c mit Dimethylamin: Das aus 10.0 mmol **1c** erhaltene rohe Dithietanon **8c** wurde in 50 ml Tetrahydrofuran bei –78 °C mit einem Überschuß Dimethylamin versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. lieferte PSC mit Essigester/Petrolether (1:3) 51% **12b** (Schmp. 99–100 °C, Lit.²⁾ 98–99 °C; mit Lit.²⁾ übereinstimmende spektroskopische Daten).

Bei Zugabe von nur 2.5 mmol Dimethylamin in Ether (hergestellt durch Einleiten des Amins in Ether bei 0 °C und Gehaltsbestimmung durch ¹H-NMR-Spektroskopie) wurden unter den gleichen Bedingungen und gleicher Aufarbeitung nur 7% **12b** erhalten. Daneben wurden 11% **11b** und 10% **15b** isoliert (Tab. 3, 4).

Darstellung der Cycloaddukte 19, 25, 26, 30, 33, 34.

Allgemeine Vorschrift: Aus 10.0 mmol **1b** oder **c** erhaltenes rohes **8b** bzw. **c** wurde in 50 ml Dichlormethan bei –78 °C mit 10.0 mmol **17**, **24** oder **28** versetzt, wobei **24a**²⁶⁾ vor der Verwendung jeweils frisch über basisches Aluminiumoxid filtriert worden war. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden die Produkte durch PSC isoliert (Laufmittel u. Ausb. in Tab. 5, Daten für die Produkte in Tab. 3, 4).

Umsetzung von 8c mit 24b zu 27: Aus 1.78 g (10.0 mmol) **1c** erhaltenes **8c** wurde bei –78 °C wie oben mit 1.73 g (10.0 mmol) **24b**²⁷⁾ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde zunächst 1 h, dann nach Zugabe von 0.3 ml Triethylamin noch 3 h unter Rückfluß gekocht. PSC des eingengenen Ansatzes mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) lieferte 4% **27** (Tab. 3, 4).

Versuche zur Thermolyse von 19, 25. Darstellung von 21d–f, h: Die Lösung von 1.0 mmol **19** bzw. **25** in 25 ml absol. Acetonitril wurde unter Rückfluß gekocht und der Verlauf der Reaktion durch DC verfolgt. Nach bis zu 6 Tagen isolierte man Ausgangsprodukt bzw. folgende Produkte (Dauer des Kochens, Ausb., Isolierung): **19bB** (15 h, 28%, PSC mit Essigester/Petrolether 1:1, Diastereomeres **B** siehe Fußnote ^{a)} in Tab. 4), **21d** (9 Tage, 92%, PSC mit Essigester/Petrolether 1:3), **21e** (7 Tage, 98%, Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether), **21f** (6 h, 99%, PSC mit Essigester/Petrolether 1:3), $C_{34}H_{36}N_4O_2S_3$ aus **19g** (3 Tage, 21%, PSC mit Essigester/Petrolether 1:3), **21h** (3 h, 99%, Umkristallisieren aus Dichlormethan/Petrolether), **25cB** (8 h, 5%, PSC mit Ether/Petrolether 3:1, Diastereomeres **B** siehe Fußnote ^{a)} in Tab. 4). Daten in Tab. 3, 4.

Tab. 5. Bei der schichtchromatographischen Aufarbeitung verwendete Laufmittelsysteme und Produkte der Umsetzung von **8b, c** mit **17, 24** oder **28**

Reaktanden	Laufmittelsystem (Mischungsverhältnis v/v)	Isolierte Produkte (% Ausb.) ^{a)}
8b + 17c	Ether/Petrolether (1:1)	19a (26) ^{b)}
	Essigester/Petrolether (1:3)	19b (19) ^{b)}
8c + 17a	Ether/Petrolether (1:4)	12a (4), 19c (11)
	Ether/Petrolether (1:1)	12a (14), 19d (14)
+ 17b	Ether/Petrolether (1:1)	12a (14), 19d (14)
+ 17c	Essigester/Petrolether (1:5)	19e (16), 21e (8)
+ 17d	Essigester/Petrolether (1:3)	19f (30), 21f (13)
+ 17e	Essigester/Chloroform/Petrolether (1:1:5)	19g (13)
+ 17f ^{c)}	Essigester/Petrolether (1:1)	19h (57)
8b + 24a ^{d)}	Essigester/Petrolether (1:3)	25a (12) ^{b)}
	Dichlormethan/Petrolether (1:4)	25b (17)
8c + 24a ^{d)}	Ether/Petrolether (1:4)	25c (5), 26 (1)
	Dichlormethan/Petrolether (1:2)	25d (4)
8c + 28a ^{f)}	Essigester/Petrolether (2:1)	33 (19) ^{g)} bzw. 34 (5) ^{h)}
	Ether/Petrolether (1:1)	30 (8)

^{a)} Daneben wurden aus allen Umsetzungen 3% **11a** bzw. **b** isoliert. – ^{b)} Isomerenmisch. – ^{c)} Lit.²⁵⁾. – ^{d)} Lit.²⁶⁾. – ^{e)} Lit.²⁷⁾. – ^{f)} Lit.²⁸⁾. – ^{g)} Eluieren des Kieselgels mit Chloroform/Acetonitril (1:1). – ^{h)} Eluieren des Kieselgels mit Chloroform/Methanol (1:1).

Versuch zur Photolyse von 25c: Die Lösung von 286 mg (1.0 mmol) **25cA** (**A** = Diastereomeres) in 10 ml absol. Acetonitril wurde unter Argon bestrahlt (Quecksilbermitteldrucklampe). Nach 7 h waren nach DC nur noch Spuren des Edukts vorhanden. PSC mit Ether/Petrolether (1:1) lieferte 9% **25cB** (s. Tab. 3, 4).

Röntgenstrukturanalyse von 19e, 27).* Aus Dichlormethan/Petrolether ließen sich jeweils geeignete Kristalle züchten. Durch Schwenk- und Weissenbergaufnahmen wurden für beide Verbindungen die Raumgruppe $P2_1/c$ und die vorläufigen Gitterkonstanten ermittelt, die anhand der für **19e** an einem Hilger & Watts-(Mo- K_α -Strahlung) und für **27** am Einkristalldiffraktometer CAD 4 (Fa. Enraf-Nonius, Cu- K_α -Strahlung) gemessenen ϑ -Werte verfeinert wurden. Folgende Kristalldaten wurden bestimmt:

*) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50569, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

19e: $a = 1140.2(2)$ pm	27: $a = 1211.2(3)$ pm
$b = 1048.2(2)$ pm	$b = 1096.2(3)$ pm
$c = 1602.4(3)$ pm	$c = 1389.6(4)$ pm
$\beta = 109.53(2)^\circ$	$\beta = 109.38(2)^\circ$
$V = 1.805 \cdot 10^9$ pm ³	$V = 1.741 \cdot 10^9$ pm ³
$Z = 4$	$Z = 4$
$d_{\text{ber}} = 1.29$ g · cm ⁻³	$d_{\text{ber}} = 1.31$ g · cm ⁻³

Für die abschließende Verfeinerung standen 2301 (**19e**) bzw. 2099 (**27**) Strukturamplituden ($\vartheta < 60^\circ$ und $F_o > 3\sigma(F_o)$) zur Verfügung. Die Struktur wurde über das Rechenprogramm MULTAN²⁹) gelöst. Nach der Verfeinerung^{30,31)} wurden über eine Differenz-Fourier-Synthese^{30,31)} die Wasserstoffatomlagen bestimmt. Die abschließende Verfeinerung konvergierte für **19e** bei einem R -Wert von 0.064 ($R_w^{31}) = 0.046$) und für **27** bei $R = 0.069$ ($R_w^{30}) = 0.077$).

- 1) H. W. Moore, Acc. Chem. Res. **12**, 125 (1979); H. W. Moore und M. D. Gheorghiu, Chem. Soc. Rev. **10**, 289 (1981).
- 2) E. Schaumann, J. Ehlers und H. Mrotzek, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1734.
- 3) H. Mrotzek, Dissertation, Univ. Hamburg 1979.
- 4) E. Schaumann, U. Wriede und G. Rühler, Angew. Chem. **95**, 52 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 63; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 55 (1983).
- 5) E. Schaumann und R. Ketcham, Angew. Chem. **94**, 231 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982).
- 6) ^{6a)} K. Dickoré und R. Wegler, Angew. Chem. **78**, 1023 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 970 (1966). – ^{6b)} R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 312 (1969). – ^{6c)} R. Grashey, M. Baumann und R. Hamprecht, Tetrahedron Lett. **1970**, 5083. – ^{6d)} G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977). – ^{6e)} E. Schaumann, E. Kausch und E. Rossmannith, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 1543. – ^{6f)} E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1715. – ^{6g)} E. Schaumann, S. Grabley, F.-F. Grabley, E. Kausch und G. Adiwidjaja, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 277. – ^{6h)} T. Tanaka, T. Hashimoto, K. Iino, Y. Sugimura und T. Miyadera, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1982**, 713.
- 7) D. Borrmann in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VII/4, S. 404, Thieme, Stuttgart 1968.
- 8) E. Schaumann und H. Mrotzek, unveröffentlichte Versuche.
- 9) E. Schaumann, U. Wriede und J. Ehlers, Synthesis **1980**, 907.
- 10) Z. Rappoport, Adv. Phys. Org. Chem. **7**, 1 (1969).
- 11) R. Gompper und W. Töpfl, Chem. Ber. **95**, 2861 (1962).
- 12) W. Cholcha, Dissertation, Univ. Hamburg 1983.
- 13) L. A. Sternan, D. A. Coviello und R. S. Egan, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6529 (1971).
- 14) N. S. Zefirov und D. I. Makhon'kov, Chem. Rev. **82**, 615 (1982).
- 15) A. E. Lemire und J. C. Thompson, Can. J. Chem. **53**, 3732 (1975).
- 16) M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz und H. Söll in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IX, S. 819, Thieme, Stuttgart 1955.
- 17) R. C. Collins und R. E. Davis, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 283, 285, 288 (1978); W. Winter, H. Bühl und H. Meier, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1015 (1980); U. Kunze, R. Merkel und W. Winter, Angew. Chem. **94**, 301 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 291 (1982).
- 18) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1702.
- 19) P. W. Wojtkowski, J. E. Dolfini, O. Kocy und C. M. Cimarusti, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5628 (1975).
- 20) T.-L. Ho, Chem. Rev. **75**, 1 (1975).
- 21) D. D. Dexter und J. M. van der Veen, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1978**, 185; A. F. Cameron, J. McElhatton, M. M. Campbell und G. Johnson, Acta Crystallogr., Sect. B **35**, 1263 (1979); P. Domiano, M. Nardelli, A. Balsano, B. Macchia und F. Macchia, ebenda **35**, 1363 (1979); P. H. Bentley, J. P. Clayton, M. O. Boles und R. J. Girven, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 2455.
- 22) W. Walter und J. Voß, The Chemistry of Thioamides, in J. Zabicky, The Chemistry of Amides, S. 383, Interscience, London 1970.

- 23) *R. L. Soulen, D. B. Clifford, F. F. Crim und J. A. Johnston*, *J. Org. Chem.* **36**, 3386 (1971).
24) *D. Borrmann und R. Wegler*, *Chem. Ber.* **102**, 64 (1969).
25) *R. D. Hayworth*, *J. Chem. Soc.* **129**, 2281 (1927).
26) *H. Wenker*, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1079 (1935).
27) *M. D. Bachi und O. Goldberg*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1184.
28) *M. Rens und L. Ghosez*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3765; *M. Rens*, Dissertation, Univ. Louvain 1973.
29) *G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson*, *Acta Crystallogr., Sect. A* **27**, 368 (1971).
30) *B. A. Frenz*, Structure Determination Package (SDP) 1982, College Station, Texas 77840, USA.
31) *G. Sheldrick*, Programs for Crystal Structure Determination, Univ. Cambridge 1976.

[292/83]