

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXVIII<sup>1)</sup>

## Ein durch „no-bond“-Resonanz stabilisierter 1,6-Dipol. — Molekülstruktur und Reaktionsverhalten

Ernst Schaumann<sup>a\*</sup>, Erwin Kausch<sup>a</sup>, Karl-Heinz Klaska<sup>b</sup>, Rolf Klaska<sup>b</sup> und Joachim Eck<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg<sup>a</sup>,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg<sup>b</sup>,  
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 7. Oktober 1986

Die Röntgenstrukturanalyse des 1,6-Dipols **1** zeigt einen intramolekularen S—N-Kontakt von 236 pm, der auf Stabilisierung durch „no-bond“-Resonanz weist. In Umsetzungen mit den Heterocumulenen **2–5** wird der Thiazolin-Ring von **1** geöffnet; es resultieren die Heterocyklen **7a–f**, **8e**. Abweichend reagiert Bis(trimethylsilyl)thioketen (**6**): das Primäraddukt **15** ergibt über eine 1,3-Verschiebung der Dimethylamino-Gruppe das Produkt **16b**. Dessen Konstitution folgt aus der Röntgenstrukturanalyse des Abbauprodukts **17**.

1,4-Dipole sind vielfach als Zwischenstufen von [2 + 2]-Cycloadditionen anzunehmen<sup>2)</sup>. Bei ausreichender elektronischer Stabilisierung der Ladungen werden solche Zwitterionen sogar isolierbar, wobei für den Kationteil Dialkylamino- und für den Anionteil Sulfonyl- oder Acyl-Substituenten besonders wirksam sind<sup>3)</sup>. Bei gleichen Randbedingungen hat sich sogar beim Versuch einer [4 + 2]-Cycloaddition ein als 1,6-Dipol anzusprechendes Zwitterion isolieren lassen<sup>4)</sup>. Überraschend war aber, daß die Umsetzung von 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2*H*-azirin mit Alkylisothiocyanaten zu offensichtlich 1,6-dipolaren 1:2-Addukten wie **1** führte, obwohl der Anionteil durch die Alkyl-Substitution eher destabilisiert werden sollte<sup>5,6)</sup>. Wir berichten jetzt über nähere Untersuchungen zur Molekülstruktur und zum Reaktionsverhalten der ungewöhnlichen Species **1**.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

Trotz der Hydrolyseempfindlichkeit und der thermischen Labilität von **1**<sup>5,6)</sup> gelang die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls. Das Ergebnis bestätigt die Formulierung als 1,6-Dipol (Abb. 1). Die Bindungslängen im Kationteil S1—C5—N51 entsprechen weitgehend denen in früher untersuchten 5-(Dimethylimonio)thiazolin-Derivaten<sup>7,8)</sup>. Im Anionteil S24—C23—N24 treten Atomabstände auf wie in 2-Thiazolin-2-thiolaten<sup>8,9)</sup>, während gegenüber *N*-Tosyl-Substitution<sup>3a)</sup> der C23—S24-Abstand erwartungsgemäß vergrößert und der C23—N24-Abstand verkürzt ist. Die Ebenen von Kation- und Anionteil bilden zueinander einen Winkel von nur 13,9°, sind also nahezu coplanar orientiert, wobei S1 sehr genau in der Ebene des Anionteils liegt.

Das auffallendste Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist ein intramolekularer S1—N24-Abstand von nur 236 (1) pm. Dieser Wert liegt deutlich unter der Summe der Ko-

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXVIII<sup>1)</sup>. — A 1,6-Dipole Stabilized by No-Bond Resonance. — Molecular Structure and Reactivity

The X-ray structural investigation of the 1,6-dipole **1** reveals an intramolecular S—N contact of 236 pm, which indicates stabilization by no-bond resonance. In reactions with the heterocumulenes **2–5**, the thiazoline ring of **1** is opened to give the heterocycles **7a–f**, **8e**. The reaction of bis(trimethylsilyl)thioketene (**6**) takes a deviating pathway: the primary adduct **15** gives a sigmatropic 1,3 shift of the dimethylamino group to yield product **16b**. This constitution is derived from an X-ray structural study of the degradation product **17**.

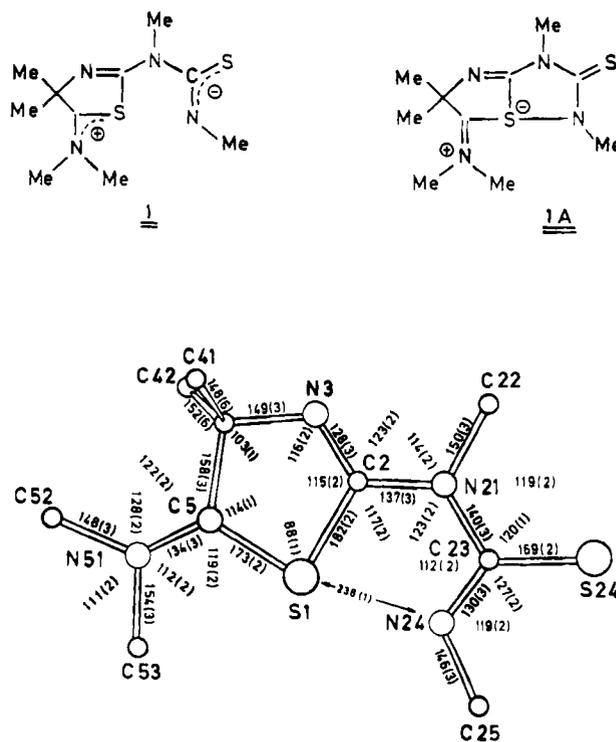


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** mit Numerierung der Atome sowie Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]

valenzradien von 335 pm<sup>10)</sup>. Danach besteht im Molekülteil C5—S1...N24 eine Wechselwirkung im Sinne der „single-bond/no-bond resonance“-Theorie<sup>11)</sup>. Dies entspricht einer Formulierung als mesomeres System zwischen den Schreib-

formeln **1** und **1A** mit hypervalentem<sup>12)</sup> Schwefel. Das Molekül wird wahrscheinlich erst durch den so erzielten Energiegewinn eine isolierbare Species. In anderen Beispielen<sup>13,14)</sup>, für die „no-bond“-Resonanz zwischen Schwefel und Stickstoff postuliert wird, ist der S–N-Abstand mit einer Ausnahme<sup>14)</sup> größer als in **1**, so daß hier die mesomere Wechselwirkung offenbar besonders ausgeprägt ist. Dabei scheint **1** das erste Molekül zu sein, in dem der „klassische“ Bindungspartner des zentralen Schwefelatoms nicht wieder ein Heteroatom, sondern ein Kohlenstoffatom (C5) ist.

### Reaktionsverhalten von **1**

Die Reaktion eines 1,6-Dipols mit  $2\pi$ -Elektronensystemen sollte Achtringe ergeben. Wir untersuchten daher das Produktspektrum der Umsetzung von **1** mit isolierten und cumulierten Doppelbindungskomponenten. Mit Acetylen- oder Azodicarbonsäureester wurden nur Zersetzungsprodukte von **1** erhalten, während verschiedene Typen von Heterocumulenen zu Cycloaddukten führten. Diese Untersuchungen knüpfen an frühere Umsetzungen von **1** bzw. dem entsprechenden *N*-Benzyl-Derivat mit Alkylisothiocyanaten<sup>5,6)</sup> oder Phenylisocyanat<sup>5)</sup> an.

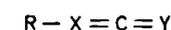
In den mit den Heterocumulenen **2–5** erhaltenen Cycloaddukten tritt der Kationteil S1–C5–N51 von **1** als Thioamid oder – nach Entschwefelung – als Amid auf. Denn die *N*-Methyl-Gruppen an N51 sind in den Produkten magnetisch nicht äquivalent; in der Regel tritt erst beim Heizen Koaleszenz ein. Der durch Reaktion von **2–5** mit dem Anionteil von **1** resultierende 1,8-Dipol führt danach nicht zum Ringschluß über C5, sondern über das ebenfalls elektrophile C2 unter gleichzeitiger Öffnung des Thiazolin-Rings; anstelle eines Achtrings wird ein Sechsring gebildet.

Bei diesem Ablauf lassen sich 1:1-Addukte aus **1** und einem Heterocumulenen in den vier isomeren Konstitutionen **7–10** formulieren, da der Anionteil von **1** über N24 ( $\rightarrow$  **7**, **8**) oder S24 ( $\rightarrow$  **9**, **10**) und das Heterocumulenen über X ( $\rightarrow$  **7**, **9**) oder Y ( $\rightarrow$  **8**, **10**) reagieren kann. Im wesentlichen aufgrund der IR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) ergibt sich dabei für die Mehrzahl der Produkte eine eindeutige Präferenz für die Konstitution **7**. So zeigen die mit den Isocyanaten **2a, b** gebildeten Cycloaddukte entsprechend der Formulierung als **7a, b** IR-Banden im Carbonyl-Bereich, und im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **7a** läßt sich ein Harnstoff-Carbonyl-Signal zuordnen; gegen die ebenfalls eine Carbonyl-Gruppe aufweisende Konstitution **9** sprechen Vergleichsdaten für das Thiourethan-Fragment<sup>15)</sup>. Überdies liefert die säurekatalysierte Hydrolyse von **7a** in Einklang mit Literaturangaben für ähnliche Substrate<sup>5)</sup> die Triazine **11a, b** neben dem Abbauprodukt **13b**.

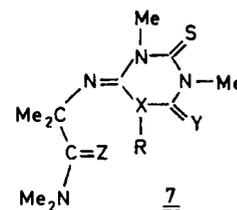
Das mit Phenylisothiocyanat (**3**) erhaltene Produkt zeigt IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten, die weitgehend mit dem Zahlenmaterial für aus **1** und Alkylisothiocyanaten gebildete 1:1-Addukte<sup>5,6)</sup> übereinstimmen. Für diese Verbindungen hatte sich die Konstitution **7** schon früher durch Röntgenstrukturanalysen bestätigen lassen<sup>5,16)</sup>.

Aus **1** und Diphenylketen (**4**) entstehen zwei isomere Verbindungen. Das Hauptprodukt formulieren wir aufgrund der IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren als Lactam **7e**, zumal –

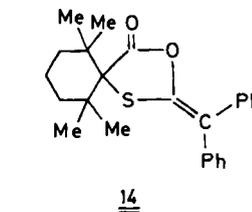
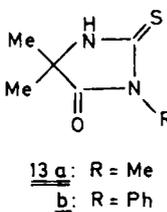
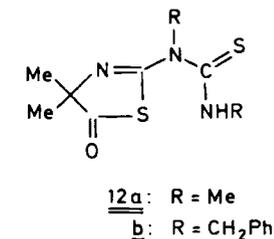
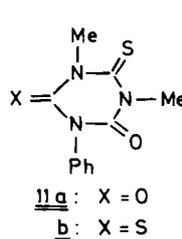
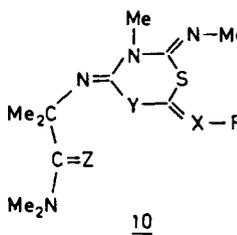
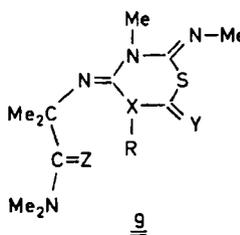
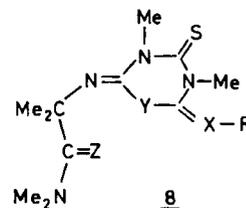
wie die Messung an **12b** zeigte<sup>5)</sup> – ein Thiolacton **9** die Carbonyl-Resonanz bei sehr viel niedrigerem Feld geben würde.



	R-X	Y
<u>2a</u>	Ph-N	O
<u>b</u>	Tos-N	O
<u>3</u>	Ph-N	S
<u>4</u>	Ph <sub>2</sub> C	O
<u>5</u>	tBu(iPr)C	S
<u>6</u>	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> C	S



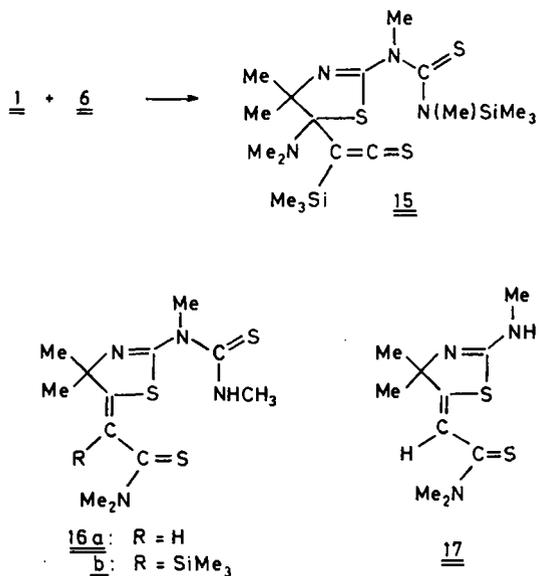
	R-X	Y	Z
<u>7a</u>	Ph-N	O	S
<u>b</u>	Tos-N	O	O
<u>c</u>	Ph-N	S	S
<u>d</u>	Ph <sub>2</sub> C	O	S
<u>7, 8e</u>	Ph <sub>2</sub> C	O	O
<u>7f</u>	tBu(iPr)C	S	S



Für das Isomere stehen IR-Banden bei 1640 und 1695  $\text{cm}^{-1}$  mit dem Isoharnstoff-<sup>15)</sup> und dem Keten-*O,N*-acetal-Teil<sup>17)</sup> in **8e** in Einklang. Die Alternative **10e** wird ausgeschlossen, da das vergleichbare Keten-*O,S*-acetal-Fragment in **14** zu einer IR-Absorption bei 1580  $\text{cm}^{-1}$  Anlaß gibt<sup>18)</sup>. Ein Charakteristikum des mit *tert*-Butyl(isopropyl)thioketen (**5**) erhaltenen Cycloaddukts ist die magnetische Nicht-äquivalenz der geminalen *C*-Methyl-Gruppen in der Seitenkette. Danach ist die Verbindung entsprechend der For-

mulierung **7f** chiral; die ebenfalls mögliche Dithiolacton-Konstitution **9** ist mit dem Elektronenangeregungsspektrum nicht zu vereinbaren, das eine Bande im sichtbaren Bereich zeigen müßte.

Mit den besonders reaktiven Heterocumulenen **2b**, **4** gebildete Cycloaddukte **7** fallen zum Teil entschweifelt ( $Z = O$ ) an. Mechanistisch läßt sich die Bildung des Amids durch Kombination von  $[2 + 2]$ -Cycloaddition zwischen **1** und **2b**, **4** mit einer  $[2 + 2]$ -Cycloreversion<sup>19</sup> verstehen. Alternativ erscheint möglich, daß nach dem Primärangriff des Heterocumulens auf den Anionteil von **1** der Kationteil durch den Wegfall der „no-bond“-Resonanz besonders aktiviert ist und über die Reaktion von C5 mit dem Sauerstoffatom eines zweiten Heterocumulens-Moleküls die  $[2 + 2]$ -Cycloaddition eingeleitet wird.



Aus **1** und Bis(trimethylsilyl)thioketen (**6**) resultiert ein Produkt, das nicht dem mit den anderen Heterocumulenen gebildeten Typ **7** entspricht. Auffallende spektroskopische Merkmale sind Diastereotopie der früheren C-Methyl-Gruppen C41, C42 (Abb. 1) und Signale eines NHCH<sub>3</sub>-Rests im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Konstitution **16b** läßt sich aus der Röntgenstrukturanalyse des Abbauprodukts **17** ableiten (Abb. 2). Das Molekül **17** ist bis auf C41, C42 weitgehend planar. Im als vinyloges Thiourethan aufzufassenden Fragment S1–C5–C51–C52–S53 läßt sich eine mesomere Wechselwirkung formulieren, die – wie in einem ähnlichen Beispiel<sup>20</sup> – zu einer gegenüber dem S1–C2-Abstand verkürzten S1–C5-Bindung und einer relativ langen C5–C51-Bindung führt; auch der C52–S53-Abstand ist länger als sonst in tertiären Thioamiden (Mittelwert aus 16 Beispielen<sup>21</sup>) 167.5 pm). Die Bindungsdaten im Isothioharnstoff-Teil N3–C2(S1)–N21 entsprechen innerhalb der Fehlergrenze denen im analogen Fragment von **1**. Mit den Stickstoffatomen des Isothioharnstoff-Teils ist ein Molekül Kristallwasser koordiniert, wobei der Sauerstoff zur N21–H-Gruppe [N–O-Abstand 288.5 (7) pm] und der Wasserstoff zu N3 [N–O-Abstand 288.0 (7) pm] des nächsten Moleküls **17** orientiert ist.

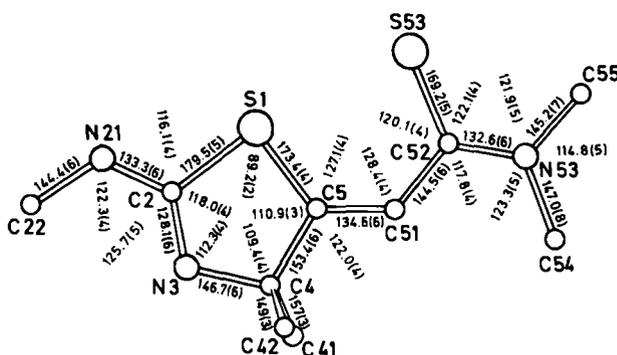


Abb. 2. Molekülstruktur und Numerierung der Atome für **17**·H<sub>2</sub>O mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]

Die Bildung von **16b** aus **1** und dem Thioketen **6** wird verständlich, wenn das Heterocumulenen den Anionteil von **1** zunächst silyliert; dabei dürfte sich das N-Silyl-Derivat bilden<sup>22</sup>. Somit entfällt die Stabilisierung durch „no-bond“-Resonanz, und es kann zur Bindungsbildung zwischen C5 des silylierten **1** und dem terminalen Kohlenstoffatom des nach der Silyl-Übertragung verbleibenden Silylthioketen-Anions kommen. Vom resultierenden **15** führt dann eine mechanistisch bemerkenswerte 1,3-Dimethylamino-Verschiebung<sup>23</sup> zur Thioamid-Gruppe von **16b**. Der Thioharnstoff-Teil wird erwartungsgemäß bei der Aufarbeitung zu **16b** desilyliert, während die Trimethylsilyl-Gruppe aus **16b** erst bei Einwirkung von methanolischem Kaliumhydroxid zu **16a** abgespalten wird. In **16b** ist die Thioamid-Gruppe offenbar in der zur Ebene der C=C-Bindung orthogonalen Konformation fixiert; dadurch wird das Molekül chiral, und die magnetische Nichtäquivalenz der geminalen Methyl-Substituenten am Ring wird verständlich. Wenn beim Übergang von **16b** zu **16a** der voluminöse Trimethylsilyl-Rest entfernt wird, erleichtert dies die Rotation um die C51–C52-Bindung, und Diastereotopie wird nicht mehr beobachtet.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Hinweise früherer Mitteilungen dieser Reihe<sup>1)</sup> gelten auch für diese Arbeit. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in CDCl<sub>3</sub> durchgeführt (Tetramethylsilan interner Standard).

**Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von 1 mit Heterocumulenen:** 258 mg (1.0 mmol) **1** wurden bei Raumtemp. mit 3.0 mmol **2a**, **b**, **3** bzw. 1.0 mmol **5**<sup>24)</sup> oder **6**<sup>25)</sup> in 2.5 ml absol. Acetonitril für die unten angegebene Zeit gerührt. Nur ausgehend von **4** (3 Äquivalente) gab man die Komponenten bei –40°C zusammen und ließ den Ansatz über Nacht auf Raumtemp. kommen. Die Aufarbeitung erfolgte durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit den unten angegebenen Laufmittelsystemen. Auf diese Weise wurden umgesetzt:

**1 + 2a** (1 h; Essigester/Petrolether 1:2) ergaben 350 mg (93%) 2-(Hexahydro-1,5-dimethyl-4-oxo-3-phenyl-6-thioxo-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionthioamid (**7a**), Schmp. 127 bis 130°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1725 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1665 (C=N), 1595 (Aromat), 1515 (Thioamid-B). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.51 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 3.18 (s; 6H, Thioamid-NCH<sub>3</sub>), 3.57, 3.60 (jeweils s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 7.0–7.35 (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 32.4 (CCH<sub>3</sub>), 36.0, 40.2, 44.3, 46.3 (NCH<sub>3</sub>), 65.4 (CMe<sub>2</sub>), 128.2, 128.5, 128.7 (Ph-C-2 bis -C-6), 133.1, 136.7 (C-1 von Ph, C-2'), 148.4 (C-4'), 178.6 (C-6'), 205.0 (Thioamid-C=S).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (377.5) Ber. C 54.09 H 6.14 N 18.55 S 16.99  
Gef. C 54.00 H 6.28 N 18.42 S 17.02

**1** + **2b** (24 h; Essigester/Petrolether 1:2): 26% 2-(Hexahydro-1,5-dimethyl-4-oxo-6-thioxo-3-tosyl-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionamid (**7b**), Schmp. 158–159°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (Lactam-C=O), 1685 (C=N), 1630 (Amid-C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.53 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.43 (s; 3H, Aromaten-CH<sub>3</sub>), 2.95 (breites s; 6H, Amid-NCH<sub>3</sub>), 3.32, 3.44 (jeweils s; 3H, Ring-NCH<sub>3</sub>), 7.28, 7.95 (jeweils mc; 2H, Aromaten-H). – MS (70 eV): kein M<sup>+</sup>, m/z (%) = 367 (100, M – CONMe<sub>2</sub>), 228 (33), 197 (17, **2b**<sup>+</sup>), 97 (23, MeN=C=NCMe<sub>2</sub>), 91 (56), 83 (85), 72 (47).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (439.6) Ber. C 49.19 H 5.73 N 15.93 S 14.59  
Gef. C 48.94 H 5.70 N 15.61 S 14.81

**1** + **3** (3 Tage; Essigester/Petrolether 1:4): 50 mg (22%) durch Hydrolyse von unumgesetztem **1** entstandenes **12a** (Schmp. 88–90°C; Lit.<sup>5)</sup> 90.5–91.3°C), 40 mg (22%) 1,1-Dimethyl-3-phenyl-2-thioharnstoff und 208 mg (53%) 2-(Hexahydro-1,5-dimethyl-3-phenyl-4,6-dithioxo-1,3,5-triazin-2-ylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionthioamid (**7c**), Schmp. 148–150°C (aus Acetonitril). – IR (KBr): 1685 cm<sup>-1</sup> (C=N), 1595 (Aromat), 1500 (Thioamid-B). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.51 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.93, 3.30 (jeweils breites s; 3H, Thioamid-NCH<sub>3</sub>), 3.51, 4.01 (jeweils s; 3H, Ring-NCH<sub>3</sub>), 7.05–7.3 (m; 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 32.1 (CCH<sub>3</sub>), 41.7, 43.4, 44.3, 46.5 (NCH<sub>3</sub>), 65.5 (CMe<sub>2</sub>), 128.4, 128.7, 128.9 (Ph-C-2 bis -C-6), 131.7, 140.6 (C-1 von Ph, C-2'), 176.7, 176.8 (C-4', C-6'), 205.3 (Thioamid-C=S).

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (393.6) Ber. C 51.88 H 5.89 N 17.79 S 24.44  
Gef. C 51.83 H 5.93 N 17.92 S 24.69

**1** + frisch destilliertes **4** (Dichlormethan/Petrolether 1:1, dann Ether/Petrolether 1:19 oder Essigester/Dichlormethan 1:19): 15% dimeres **4** [4-(Diphenylmethyl)-3,3-diphenyl-2-oxetanon, Schmp. 145–147°C; Lit.<sup>26)</sup> 154–155°C], 117.5 mg (26%) N,N,2-Trimethyl-2-(2,3,5,6-tetrahydro-1,3-dimethyl-6-oxo-5,5-diphenyl-2-thioxo-4(1H)-pyrimidinylidenamino)propionthioamid (**7d**), Schmp. 190 bis 193°C. – IR (KBr): 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1660 (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.53 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 3.09 (s; 3H, Ring-1-CH<sub>3</sub>), 3.16, 3.36 (jeweils breites s; 3H, Thioamid-NCH<sub>3</sub>), 3.61 (s; 3H, Ring-3-CH<sub>3</sub>), 6.82 bis 7.38 (m; 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 31.7 (q; CCH<sub>3</sub>), 35.3 (q; Ring-3-CH<sub>3</sub>), 43.3 (q; Ring-1-CH<sub>3</sub>), 44.4, 46.6 (jeweils q; NCH<sub>3</sub>), 67.7, 69.8 (jeweils s; Ring-C-5, CC=S), 127.8, 128.0, 129.1, 137.2 (Aromaten-C), 146.3 (s; Ring-C-4), 168.7 (s; Ring-C-6), 179.6 (s; Ring-C-2), 205.1 (s; Thioamid-C=S). – MS (70 eV): m/z (%) = 452 (1, M<sup>+</sup>), 364 (100, M – CSNMe<sub>2</sub>), 207 (16), 165 (14, Fluorenyl<sup>+</sup>), 85 (11), 44 (11).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (452.6) Ber. C 63.69 H 6.24 N 12.38 S 14.17  
Gef. C 63.19 H 6.20 N 12.03 S 14.15

87 mg (20%) N,N,2-Trimethyl-2-(2,3,5,6-tetrahydro-1,3-dimethyl-6-oxo-5,5-diphenyl-2-thioxo-4(1H)-pyrimidinylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionamid (**7e**), Schmp. 168–169°C. – IR (KBr): 1715 cm<sup>-1</sup> (Lactam-C=O), 1675 (C=N), 1635 (Amid-C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.35 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.80 [s; 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 3.01, 3.56 (jeweils s; 3H, Ring-NCH<sub>3</sub>), 6.73–7.60 (m; 10H, Aromaten-H); Koaleszenztemperatur der Amid-NCH<sub>3</sub>-Signale 9.5°C, Signalaufspaltung 1.6 Hz, freie Aktivierungsenthalpie 66.1 kJ/mol. – <sup>13</sup>C-NMR: δ = 28.1 (CCH<sub>3</sub>), 35.2 (Ring-3-CH<sub>3</sub>), 37.1, 37.9 (Amid-NCH<sub>3</sub>), 42.3 (Ring-1-CH<sub>3</sub>), 63.6, 69.7 (CMe<sub>2</sub>, Ring-C-5), 127.9, 128.1, 129.2, 137.1 (Ph-C), 146.9 (C=N), 168.9, 172.2 (C=O), 179.8 (C=S). – MS (70 eV): kein M<sup>+</sup>, m/z (%) = 364 (100, M – CONMe<sub>2</sub>), 208 (15), 194 (3, 4<sup>+</sup>), 165 (16, Fluorenyl<sup>+</sup>), 97 (17, MeN=C=NCMe<sub>2</sub>), 72 (8, CONMe<sub>2</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (436.6) Ber. C 66.03 H 6.46 N 12.83 S 7.34  
Gef. C 66.21 H 6.50 N 12.58 S 7.26

31 mg (7%) 2-[6-(Diphenylmethyl)-3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4-thioxo-2H-1,3,5-oxazin-2-ylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionamid (**8e**), Schmp. 158–160°C. – IR (KBr): 1640 cm<sup>-1</sup>, 1695. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.08 (s; 6H, CCH<sub>3</sub>), 2.80 (breites s; 6H, Amid-NCH<sub>3</sub>), 2.88, 3.43 (jeweils s; 3H, Ring-NCH<sub>3</sub>), 6.9–7.3 (m; 10H, Aromaten-H); Koaleszenztemperatur der Amid-NCH<sub>3</sub>-Signale 14.5°C, Signalaufspaltung 15.2 Hz, freie Aktivierungsenthalpie 62.0 kJ/mol. – MS (70 eV): m/z (%) = 436 (14, M<sup>+</sup>), 364 (6, M – CONMe<sub>2</sub>), 194 (100, 4<sup>+</sup>), 166 (42, 194–CO), 165 (42, Fluorenyl<sup>+</sup>), 97 (24, MeN=C=NCMe<sub>2</sub>), 72 (8, CONMe<sub>2</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S (436.6) Ber. C 66.03 H 6.46 N 12.83 S 7.34  
Gef. C 66.00 H 6.47 N 12.68 S 7.86

**1** + **5** (7 h Kochen; Essigester/Petrolether 1:4): 8.3 mg (5%) durch Abbau von **1** entstandenes **13a** (Schmp. 135–138°C; Lit.<sup>6)</sup> 140–142°C) sowie 101.8 mg (61%) durch Reaktion von freigesetztem Methylisothiocyanat mit **1** gebildetes **7** (X = NMe, Y = Z = S, Schmp. 167–168°C; Lit.<sup>5)</sup> 164.5–165.1°C) und 18.4 mg (4%) 2-(5-tert-Butyl-2,3,5,6-tetrahydro-5-isopropyl-1,3-dimethyl-2,6-dithioxo-4(1H)-pyrimidinylidenamino)-N,N,2-trimethylpropionthioamid (**7f**), Schmp. 159–161°C. – IR (KBr): 1595 cm<sup>-1</sup>, 1580 (Schulter), 1570 (Schulter), 1505. – UV (Isooctan/Chloroform 3:1): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 334 nm (0.4), 279 (4.4). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.22 (s; tBu-CH<sub>3</sub>, überdeckt iPr-CH<sub>3</sub>, zusammen 15H), 1.53, 1.60 (jeweils s; 3H, geminale CCH<sub>3</sub>), 3.17, 3.22, 3.26, 3.33 (jeweils s; 3H, NCH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): m/z (%) = 414 (M<sup>+</sup>), 399 (9, M – Me), 357 (6, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 326 (66, M – CSNMe<sub>2</sub>), 156 (5, 5<sup>+</sup>), 100 (100), 97 (52, MeN=C=NCMe<sub>2</sub>), 88 (18, CSNMe<sub>2</sub>), 57 (16, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (414.7) Ber. C 55.03 H 8.26 N 13.51 S 23.20  
Gef. C 55.04 H 8.44 N 13.47 S 23.28

**1** + **6** (4 Wochen; Essigester/Petrolether 1:1): 173 mg (51%) 2-[4,4-Dimethyl-2-(1,3-dimethyl-2-thioureido)-5(4H)-thiazolylden]-N,N-dimethyl-2-(trimethylsilyl)thioacetamid (**16b**), Schmp. 143 bis 145°C (Zers.). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3180 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1570, 1295, 1055, 845. – IR (KBr): 3150 cm<sup>-1</sup>, 1605, 1550, 1290, 1045, 845. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.22 (s; 9H, SiCH<sub>3</sub>), 1.47, 1.63 (jeweils s; 3H, Ring-CH<sub>3</sub>), 3.07 (d, J = 4 Hz, nach D<sub>2</sub>O-Zusatz s; 3H, NHCH<sub>3</sub>), 3.20, 3.34, 3.70 (jeweils s; 3H, NCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: δ = –1.6 (SiCH<sub>3</sub>), 25.6, 28.5 (4-CH<sub>3</sub>), 32.7, 40.8, 41.1, 43.3 (NCH<sub>3</sub>), 81.3 (Ring-C-4), 136.8, 149.0 (C=C), 156.0 (C=N), 183.1 (Thioharnstoff-C=S), 199.5 (Thioamid-C=S). – MS (70 eV): m/z (%) = 388 (4, M<sup>+</sup>), 315 (43, M – MeNCS oder Me<sub>3</sub>Si), 300 (58, 315 – CH<sub>3</sub>), 227 (45, 315 – MeNCS oder Me<sub>3</sub>Si), 218 (30), 97 (33), 73 (100, MeNCS oder Me<sub>3</sub>Si).

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>Si (388.7)

Ber. C 46.35 H 7.26 N 14.41 S 24.75

Gef. C 45.99 H 7.36 N 14.25 S 24.74

Molmasse 396 (dampfdruckosmetr. in CHCl<sub>3</sub>)

Hydrolyse von **7a**. – Bildung der Triazine **11a,b**: 415 mg (1.1 mmol) **7a** wurden mit 3 ml 2 N HCl in 18 ml 1,4-Dioxan 5 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. eingengt und durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 9:1) aufgetrennt. Isoliert wurden 20 mg (7%) **11b** [Schmp. 149–151°C. – IR (KBr): 1720 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1465, 1375; Lit.<sup>27)</sup> Schmp. 153°C], 45 mg (19%) **13b** (Schmp. 179 bis 181°C; Lit.<sup>28)</sup> 176.5–177.1°C) und 48 mg (18%) 5,6-Dihydro-1,5-dimethyl-3-phenyl-6-thioxo-1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (**11a**), Schmp. 140–142°C. – IR (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup> (Schulter), 1690 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.71 (s; 6H, NCH<sub>3</sub>), 7.1–7.5 (m; 5H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/z (%) = 249 (100, M<sup>+</sup>), 234 (4, M – CH<sub>3</sub>), 221 (9, M – CO oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 216 (19, M – SH), 204 (25), 119 (94, **2a**<sup>+</sup>), 73 (61, MeNCS), 57 (23, MeNCO<sup>+</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S (249.3) Ber. C 53.00 H 4.45 N 16.86 S 12.86  
Gef. C 52.99 H 4.54 N 16.63 S 12.73

**Desilylieren von 16b zu 16a:** 218 mg (0.56 mmol) **16b** wurden mit 0.50 g (9.0 mmol) Kaliumhydroxid in 10 ml Methanol 23 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 10 ml Wasser verdünnt und dreimal mit Ether extrahiert. Aus den über Natriumsulfat getrockneten und i. Vak. eingedampften organischen Phasen wurden durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel; Laufmittel Essigester/Petrolether 1:1) 94 mg (52%) 2-[4,4-Dimethyl-2-(1,3-dimethyl-2-thioureido)-5(4H)-thiazolyliden]-N,N-dimethylthioacetamid (**16a**) isoliert; Schmp. 163–164°C. — IR (KBr): 3420 cm<sup>-1</sup>, 3150, 1610, 1590, 1575, 1295, 1055. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.48 (s; 6H, Ring-CH<sub>3</sub>), 3.16 (d, J = 4 Hz; 3H, NHCH<sub>3</sub>), 3.38, 3.49 (koaleszierende Signale; 6H, Thioamid-NCH<sub>3</sub>), 3.87 (s; 3H, NCH<sub>3</sub>), 6.54 (s; 1H, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR: δ = 30.7 (q; Ring-CH<sub>3</sub>), 32.7, 40.4 (jeweils q; NCH<sub>3</sub>), 41.3, 44.3 (breite q; Thioamid-NCH<sub>3</sub>), 80.6 (s; Ring-C-4), 113.2 (d; =CH), 160.1, 167.7 (C=N, Ring-C-5), 183.9 (Thioharnstoff-C=S), 191.2 (Thioamid-C=S). — MS (70 eV): m/z (%) = 316 (4, M<sup>+</sup>), 248 (34, M - MeNCS), 187 (100), 172 (55), 154 (35), 73 (42, MeNCS).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (316.5) Ber. C 45.54 H 6.37 N 17.70 S 30.39  
Gef. C 45.31 H 6.34 N 17.50 S 30.45

Beim Versuch, aus 96proz. Ethanol für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **16a** zu züchten, kristallisierte nach mehrmonatigem Stehenlassen 2-[4,4-Dimethyl-2-methylamino-5(4H)-thiazolyliden]-N,N-dimethylthioacetamid-hydrat (17·H<sub>2</sub>O), Schmp. 136–145°C (Zers.). — IR (KBr): 3330 cm<sup>-1</sup>, 3050, 1640, 1595, 1510, 1190. — <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.53 (s; 6H, Ring-CH<sub>3</sub>), 3.01 (s; 3H, NHCH<sub>3</sub>), 3.39, 3.55 (jeweils s bei 270 MHz; 3H, CS - NCH<sub>3</sub>), 6.58 (s; 1H, =CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 243 (48, M<sup>+</sup>), 187 (100), 154 (36), 88 (12).

**Röntgenstrukturanalyse von 1, 17<sup>29)</sup>:** Kristalle von **1** wurden aus Acetonitril/Ether und von 17·H<sub>2</sub>O aus 96proz. Ethanol gezüchtet. Der Dipol **1** ergab nur büschelförmig verwachsene und meist gebogene Leisten. Die sehr empfindlichen Kristalle wurden mit stark eingedickter Methylcellulose von geringem Wassergehalt aufgeklebt. Nach dem Austrocknen wurde erst unmittelbar vor der Messung ein Kristallbruchstück in eine Lindemann-Kapillare eingebracht (**1** am rechnergesteuerten Gerät Hilger & Watts, Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung, und **17** am Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, gemessen). Der Beugungswinkel θ wurde für **1** auf <20°, für **17** auf <70° begrenzt. Bei **1** zwang die geringe Stabilität des Kristalls zu einer einfachen Vermessung der asymmetrischen Einheit. Zum Ausgleich für die trotzdem eintretende Abnahme des Streuvolumens wurden jeweils nach 40 Reflexen lineare Ausgleichsfaktoren zwischen zwei Referenzmessungen benutzt. Folgende Kristalldaten wurden bestimmt:

	<b>1</b>	<b>17</b>
a	846.9 (6) pm	710.2 (3) pm
b	743.2 (4) pm	718.8 (3) pm
c	1078.6 (7) pm	1345.1 (8) pm
β	111.58 (9)°	93.09 (4)°
V	6.3137 · 10 <sup>8</sup> pm <sup>3</sup>	6.8566 · 10 <sup>8</sup> pm <sup>3</sup>
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>
Z	2	2
d <sub>ber</sub>	1.36 g cm <sup>-3</sup>	1.265 g cm <sup>-3</sup>

Für die abschließende Verfeinerung standen 479 (**1**) bzw. 1180 (**17**) eindeutig vorhandene Beobachtungen hkl (I > 3σ(I)) zur Verfügung. Die Strukturen wurden mit Hilfe von Direktmethoden (Rechenprogramm MULTAN<sup>30)</sup> gelöst. Die Koordinaten der Nichtwasserstoffatome wurden über Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Die Bestimmung der Wasserstoffatomlagen verlief für **1**

negativ. Nach Konvergenz der Verfeinerung betrug für **1** der endgültige R-Wert 0.086 (R<sub>w</sub> = 0.085) und für 17·H<sub>2</sub>O 0.042 (R<sub>w</sub> = 0.044).

Tab. 1. Atomkoordinaten von **1** mit den Standardabweichungen in Klammern. Die U<sub>eq</sub> sind definiert als  $U_{eq} = \sum_i \sum_k U_{i,k} a_i a_k (a_i \cdot a_k)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
S(1)	0.9778(6)	0.7518	0.9386(4)	0.053
S(24)	0.6902(6)	0.7653(46)	0.4732(5)	0.093
N(3)	0.664(2)	0.756(7)	0.930(1)	0.074
N(21)	0.684(2)	0.763(11)	0.720(1)	0.075
N(24)	0.943(2)	0.735(6)	0.711(1)	0.062
N(51)	1.077(2)	0.736(5)	1.203(1)	0.050
C(2)	0.750(2)	0.782(6)	0.856(2)	0.038
C(4)	0.758(2)	0.774(6)	1.076(2)	0.027
C(5)	0.950(2)	0.780(6)	1.088(2)	0.046
C(22)	0.498(2)	0.805(5)	0.857(2)	0.058
C(23)	0.783(2)	0.784(9)	0.841(2)	0.083
C(25)	1.064(2)	0.732(6)	0.844(2)	0.056
C(41)	0.713(4)	0.615(6)	1.138(4)	0.077
C(42)	0.715(4)	0.915(5)	1.127(2)	0.045
C(52)	1.080(2)	0.745(8)	1.340(2)	0.055
C(53)	1.253(2)	0.780(9)	1.198(2)	0.082

Tab. 2. Atomkoordinaten von **17** mit den Standardabweichungen in Klammern. U<sub>eq</sub> wie in Tab. 1

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
S(1)	0.0253(1)	0.0788	0.7188(1)	0.039
S(53)	0.1835(2)	0.0802(9)	0.9286(1)	0.050
N(3)	-0.2945(5)	0.0882(23)	0.6078(3)	0.045
N(21)	-0.0203(5)	0.0798(22)	0.5208(2)	0.047
N(53)	-0.0924(6)	0.0801(22)	1.0533(3)	0.049
C(2)	-0.1150(6)	0.0780(23)	0.6037(3)	0.037
C(4)	-0.3544(6)	0.0880(26)	0.7105(3)	0.040
C(5)	-0.1801(5)	0.0798(25)	0.7829(3)	0.036
C(22)	-0.1141(7)	0.0873(27)	0.4229(3)	0.055
C(41)	-0.473(2)	-0.092(2)	0.730(1)	0.061
C(42)	-0.471(2)	0.257(2)	0.724(1)	0.055
C(51)	-0.1941(6)	0.0833(25)	0.8823(3)	0.041
C(52)	-0.0443(6)	0.0791(23)	0.9594(3)	0.039
C(54)	-0.2889(8)	0.0729(26)	1.0822(4)	0.063
C(55)	0.0476(8)	0.0889(26)	1.1359(3)	0.070
O(H20)	0.3689(8)	0.1546(12)	0.4836(3)	0.078

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 61985-11-3 / **2a:** 103-71-9 / **2b:** 4083-64-1 / **3:** 103-72-0 / **4:** 525-06-4 / **5:** 54439-99-5 / **6:** 62827-97-8 / **7a:** 106568-56-3 / **7b:** 106568-57-4 / **7c:** 106568-58-5 / **7d:** 106568-59-6 / **7e:** 106568-60-9 / **7f:** 106568-62-1 / **8e:** 106568-61-0 / **11a:** 61985-89-5 / **11b:** 61985-88-4 / **12a:** 61985-13-5 / **13b:** 21083-30-7 / **16a:** 106568-64-3 / **16b:** 106568-63-2 / **17:** 106568-66-5 / **17·H<sub>2</sub>O:** 106568-65-4 / 4-(Diphenylmethyl)-3,3-diphenyl-2-oxetanon: 6925-23-1

- XXVII. Mitteilung; E. Schaumann, H. Behr, J. Lindstaedt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 66.
- R. Gompper, *Angew. Chem.* **81** (1969) 348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 312; R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 117.
- <sup>3a)</sup> E. Schaumann, A. Röhr, S. Sieveking, W. Walter, *Angew. Chem.* **87** (1975) 486; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 493. — <sup>3b)</sup> Z. B.: R. Gompper, J. Schelble, C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3897; R. Gompper, U. Wolf, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1388, 1406. — <sup>3c)</sup> E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1475, und dort zitierte Literatur.
- G. Tacconi, M. Leoni, P. Righetti, G. Desimoni, R. Oberti, F. Comin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2687.
- U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, W. E. Oberhänsli, *Helv. Chim. Acta* **59** (1976) 2768.
- E. Schaumann, E. Kausch, W. Walter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 820.
- U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* **58** (1975) 2222.

- <sup>81</sup> E. Schaumann, E. Kausch, J.-P. Imbert, K.-H. Klaska, R. Klaska, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 466.
- <sup>9</sup> E. Schaumann, H. Behr, G. Adiwidjaja, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1322.
- <sup>10</sup> L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie, Weinheim 1962.
- <sup>11</sup> Vgl. z.B. N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* **13** (1971) 161.
- <sup>12</sup> J. I. Musher, *Angew. Chem.* **81** (1969) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 54.
- <sup>13</sup> G. V. Boyd, T. Norris, P. F. Lindley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 1673; G. V. Boyd, T. Norris, P. F. Lindley, M. M. Mahmoud, *ibid.* **1977**, 1612; K. Akiba, S. Arai, T. Tsuchiya, Y. Yamamoto, F. Iwasaki, *Angew. Chem.* **91** (1979) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 166.
- <sup>14</sup> J. Goerdelcr, W. Löbach, *Chem. Ber.* **112** (1979) 517.
- <sup>15</sup> E. Schaumann, J. Dietz, E. Kausch, G. C. Schmerse, *Chem. Ber.* **120** (1987) 339.
- <sup>16</sup> E. Schaumann, E. Kausch, K.-H. Klaska, R. Klaska, O. Jarchow, *J. Heterocycl. Chem.* **14** (1977) 857.
- <sup>17</sup> E. Schaumann, S. Sieveking, W. Walter, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3589.
- <sup>18</sup> E. Schaumann, F.-F. Grabley, C. Kirsch, noch unveröffentlicht.
- <sup>19</sup> E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* **94** (1982) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 225.
- <sup>20</sup> S. Scheibye, A. A. El-Barbary, S.-O. Lawesson, H. Fritz, G. Rihs, *Tetrahedron* **38** (1982) 3753.
- <sup>21</sup> F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 146.
- <sup>22</sup> W. Walter, H. Kubel, H.-W. Lüke, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 263.
- <sup>23</sup> C. W. Spangler, *Chem. Rev.* **76** (1976) 187.
- <sup>24</sup> E. Schaumann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2755.
- <sup>25</sup> S. J. Harris, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 1008; vgl. auch E. Schaumann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 247, Thieme, Stuttgart 1985.
- <sup>26</sup> A. Baba, S. Kitano, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Synthesis* **1975**, 537.
- <sup>27</sup> C. P. Joshua, S. K. Thomas, *Synthesis* **1982**, 1070.
- <sup>28</sup> U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 160.
- <sup>29</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52107, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>30</sup> G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.

[242/86]