

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

## Reaktion von Thioketenen mit Isocyanaten

Ernst Schaumann<sup>\*a</sup>, Marianne Möller<sup>a</sup> und Gunadi Adiwidjaja<sup>b</sup>Institut für Organische Chemie der 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 6. Oktober 1987

Die [2 + 2]-Cycloaddition der Thioketene **1a–f** an die Isocyanate **2a–f** liefert als Hauptprodukt 4-Thioxo-2-azetidinone **3**, die sich zu 4-Imino-2-thietanon **5** isomerisieren können. In Konkurrenzreaktionen werden 2,4-Azetidindione **8**, *N*-Sulfonylamide **9** und 3*H*-1,2,4-Dithiazole **15** gebildet. Mit Chlorsulfonylisocyanat (**20b**) reagieren die Thioketene **1** zu *N*-unsubstituierten 4-Thioxo-2-azetidinonen **22**. Je nach Thioketen **1** und Reaktionsführung resultieren auch die Verbindungen **23–26**. Die Konstitution von **15b** und **23a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXIX<sup>1)</sup>. –  
Reactions of Thioketenes with Isocyanates

The [2 + 2] cycloaddition of thioketenes **1a–f** to isocyanates **2a–f** yields 4-thioxo-2-azetidinones **3** as main products, which may isomerize to 4-imino-2-thietanones **5**. In competing reactions, 2,4-azetidinediones **8**, *N*-sulfonylamides **9**, and 3*H*-1,2,4-dithiazoles **15** are formed. Thioketenes **1** react with chlorosulfonyl isocyanate (**20b**) to give *N*-unsubstituted 4-thioxo-2-azetidinones **22**. Depending on the thioketene **1** and the reaction conditions, compounds **23–26** also result. The constitutions of **15b** and **23a** were determined by X-ray structural analyses.

Die Cycloaddition von zwei Heterocumulenen-Molekülen bietet einen bequemen und variablen Zugang zu Vier- und Sechsring-Heterocyclen<sup>2)</sup>. Unter den mittlerweile in großer Vielfalt zugänglichen Thioketenen<sup>3)</sup> ist bisher nur der Bis-(trifluormethyl)-Vertreter mit anderen Heterocumulenen umgesetzt worden<sup>4)</sup>. Wir berichten jetzt über die Reaktion von Dialkylthioketenen mit Isocyanaten<sup>5)</sup>.

Darstellung von 4-Thioxo-2-azetidinonen **3**

Hauptprodukte der Umsetzung von Dialkylthioketenen **1** mit Isocyanaten **2** sind in der Regel 1:1-Addukte. Die Konstitution von 4-Thioxo-2-azetidinonen **3** wird durch die IR- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 4) nahegelegt und konnte für **3i** durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden<sup>5)</sup>.

Die Ausbeuten an **3** spiegeln die Reaktivität von **1** und **2** wider (Tab. 1). So erfordert zunehmender sterischer Anspruch der Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> in **1** höhere Reaktionstemperaturen und führt so verstärkt zu Konkurrenzreaktionen (s. unten); die sterisch extrem gehinderten Thioketene **1g, h** bilden keine Addukte **3** mehr. Die Bereitschaft der Isocyanate **2** zur Reaktion mit **1** nimmt in der Reihenfolge



ab und korreliert so mit der Elektrophilie der Isocyanate. Damit reagiert in der Cycloaddition von **1** mit **2** das Isocyanat als typisches Heterocumulene, also elektrophil, während die Thioketene hier als Nucleophil auftreten.

Folgereaktionen der 4-Thioxo-2-azetidinone **3**

Die übliche Spannungsenergie eines Vierrings wird durch die beiden sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatome in **3** noch

erhöht. Andererseits schafft der OC–C–CS-Winkel von nur 84°<sup>5)</sup> Raum für die voluminösen Substituenten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>. Ausgehend von den sterisch weniger gehinderten Thioketenen **1a, d** ist dieser Vorzug offenbar nicht mehr relevant; denn in situ tritt eine Folgereaktion ein, die zu den isomeren 1:1-Addukten **5** mit charakteristischen IR-Absorptionen (Tab. 4) führt. Bei der Umsetzung von **1a** mit **2a** macht sich das β-Lactam-Derivat **3a** im Rohansatz noch durch eine IR-Bande bei 1845 cm<sup>-1</sup> bemerkbar, aber isolieren läßt sich nur **5a** (Tab. 1). Aus der Reaktion von Allyl(*tert*-butyl)thioketen (**1d**) mit **2a, b** resultieren Gemische von **3k/5c** bzw. **3l/5d**, die sich – unter Ausbeuteverlusten – chromatographisch trennen lassen. Auch ausgehend von *tert*-Butyl(isopropyl)thioketen (**1b**) wird in einem Fall ein entsprechendes Produkt **5b** isoliert. Daß die β-Lactame **3** Zwischenstufen der Bildung von **5** sind, zeigt die Thermolyse von **3p** in Anilin, die **5f** ergibt. Daneben entsteht hier das Anilid **9g**. Dies weist auf eine andere mögliche Folgereaktion von **3**, die [2 + 2]-Cycloreversion<sup>6)</sup> zu einem Keten **7**, das durch Anilin zu **9g** abgefangen wird, und dem Isothiocyanat **6c**, das als Sulfonyl-Derivat unter den Thermolysebedingungen nicht stabil ist<sup>7)</sup>.

Die [2 + 2]-Cycloreversion von **3** tritt für **3f** partiell bereits in situ ein und führt durch Reaktion von freigesetztem **7a** mit unumgesetztem Isocyanat **2e** zum Cycloaddukt **8a**. Die Bildung von Azetidindionen **8** aus sterisch gehinderten Ketenen **7** und Isocyanaten **2** konnte in unabhängigen Versuchen durch Reaktion von **7b, c** mit **2b** verifiziert werden. Die Ketene **7** reagieren dabei bei niedrigerer Temperatur als die entsprechenden Thioketene **1**, so daß die Nucleophilie wie auch die Elektrophilie<sup>8)</sup> der Ketene offenbar ausgeprägter ist als die der Schwefelanaloga **1**.

Tab. 1. Reaktionsbedingungen und Produkte der Umsetzung von 1 mit 2

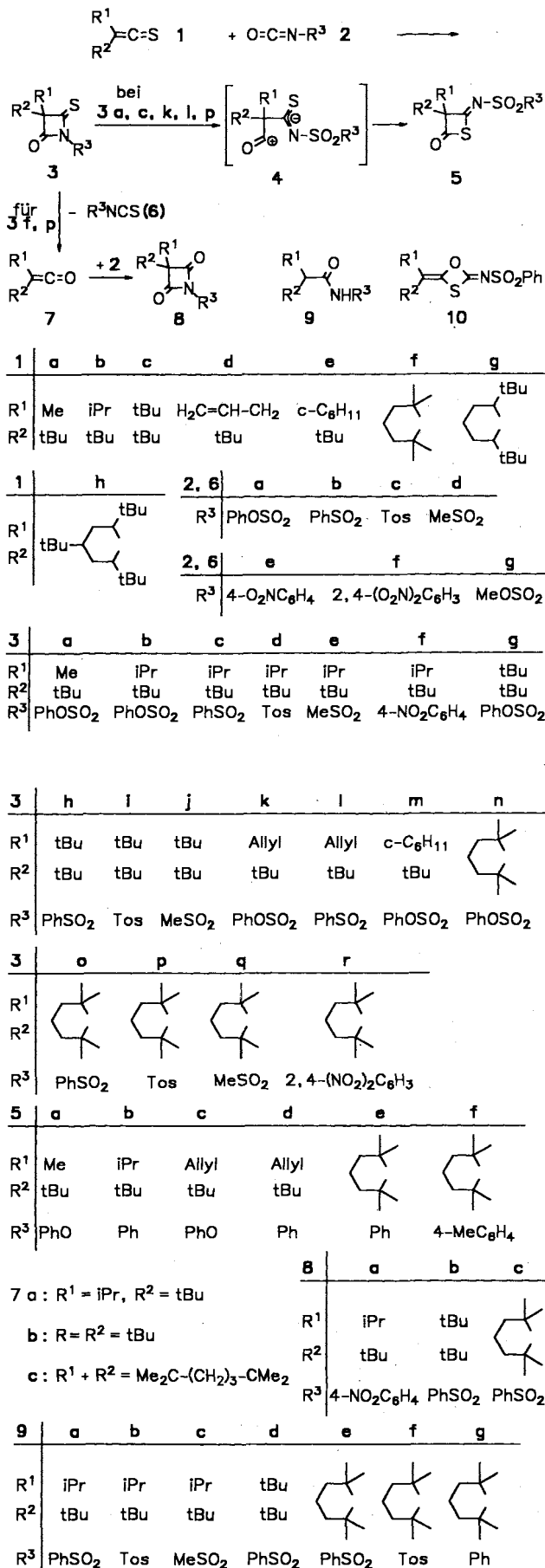
Reaktanden	Reaktionsdauer/-temp. [°C]	Produkte (% Ausb.)
1a + 2a	3 d/-78 bis 10	5a (18)
1b + 2a	13 h/100	3b (83)
1b + 2b	68 h/135	3c (40), 5b (13), 9a (10), 16a (20)
1b + 2c	68 h/135	3d (35), 9b (8), 16b (7)
1b + 2d	20 h/150	3e (38), 9c (4), 15a (8)
1b + 2e	4 d/170	3f (5), 8a (5), 19a (54)
1c + 2a	50 h/100	3g (71), 18a (14)
1c + 2b	42 h/130	3h (38), 9d (6), 16a (25)
1c + 2c	25 h/150	3i (29), 16b (15)
1c + 2d	17h/150	3j (22)
1d + 2a	24 h/-10	3k (19), 5c (13)
1d + 2b	1 h/70	3l (5), 5d (18)
1e + 2a	17 h/100	3m (84)
1f + 2a	17 h/100	3n (76)
1f + 2b	2 d/130	3o (64), 9e (5), 15b (3), 16a (8)
1f + 2c	2 d/150	3p (36), 9f (12), 15c (2), 16b (7), 17 (4), 22c (9)
1f + 2d	43 h/150	3q (69)
1f + 2f	44 h/150	3r (6)
1f + 2g	2 d/20	19b (92)
1g + 2a	1 d/130	15d (5), 18b (16)
1g + 2c	5 d/150-170	16b (31), 19c (14)
1h + 2a	69 h/135	15e (5), 18c (19)

Mit dem Nachweis des Cycloreversionsweges 3→6+7 lassen sich für die Bildung der Isomerisierungsprodukte 5 aus 3 zwei Mechanismen diskutieren: neben der Umlagerung über das Zwitterion 4 auch die [2+2]-Cycloaddition von 6 über die C=S-Bindung mit 7. In einem Kontrollversuch wurde dazu 6b mit 7c umgesetzt und tatsächlich 5e erhalten. Das Produktspektrum enthält jedoch auch 3o, 8c und das Sulfonamid 9e, das über die – sonst nicht beobachtete – [2+2]-Cycloreversion von 5 oder über 13 (s. unten) entstehen könnte. Die Vierring-Produkte weisen auf einen unabhängigen Cycloadditionsweg von 6 und 7, bei dem das Ketten die ungewöhnliche Cycloaddition<sup>2)</sup> über die C=O-Bindung zu 10 zeigt. Von hier führt [2+2]-Cycloreversion zum Thioketen 1f und Isocyanat 2b, die in oben geschilderter Weise untereinander bzw. mit 7c die Cycloaddukte 3o, 8c bilden.

Neben dem komplexen Verlauf der Reaktion von 6 mit 7 sprechen auch erfolgreiche Abfangversuche von 4 für dieses Zwitterion als Zwischenstufe der Umwandlung von 3 in 5. So ergibt Erhitzen von 3h, p mit 3,4-Dihydroisochinolin (11) 1:1-Addukte 12, die offensichtlich durch 1,4-dipolare Cycloaddition<sup>9)</sup> von 4 an die C=N-Bindung von 11 entstehen.

### Konkurrierende Nebenreaktionen

Die Bildung der Cycloaddukte 3 überrascht, da sie einen nucleophilen Angriff des Isocyanats 2 auf das sterisch abgeschirmte C-2 von 1 erfordert. Tatsächlich macht sich parallel bei höheren Reaktionstemperaturen auch eine konkur-



rierende Cycloaddition von **2** an die C=S-Bindung von **1** zu **13** bemerkbar. Das Indiz hierfür ist die Isolierung der *N*-Sulfonylamide **9a–f**, die bei der Aufarbeitung durch Was-

seranlagerung an die hochreaktiven<sup>10)</sup> *N*-Sulfonylketenimine **14**, Cycloreversionsprodukte von **13**, resultieren dürften.

Ein weiteres Nebenprodukt der Reaktion von **1** mit **2** sind 3*H*-1,2,4-Dithiazole **15**, die auch aus den sterisch besonders gehinderten Thioketenen **1g,h** gebildet werden. Die Konstitution ließ sich durch Röntgenstrukturanalyse von **15b** aufklären (Abb. 1, Tab. 2). Die Ringatome S1, S2, C3, N4, C5 sind völlig coplanar, und auch die Substituenten N3, C71 liegen annähernd in dieser Ebene. Die Bindungslängen im Fünfring entsprechen weitgehend einem früher untersuchten 3*H*-1,2,4-Dithiazol-3-imin<sup>11)</sup> und lassen sich durch eine quasiaromatische Elektronendelokalisation verstehen<sup>12)</sup>.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (mit Standardabweichungen) für die Nicht-Wasserstoffatome in **15b** und **23a** (zur Numerierung der Atome s. Abb. 1 bzw. 2)

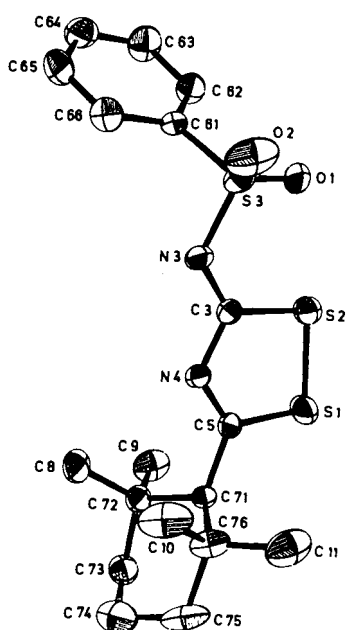
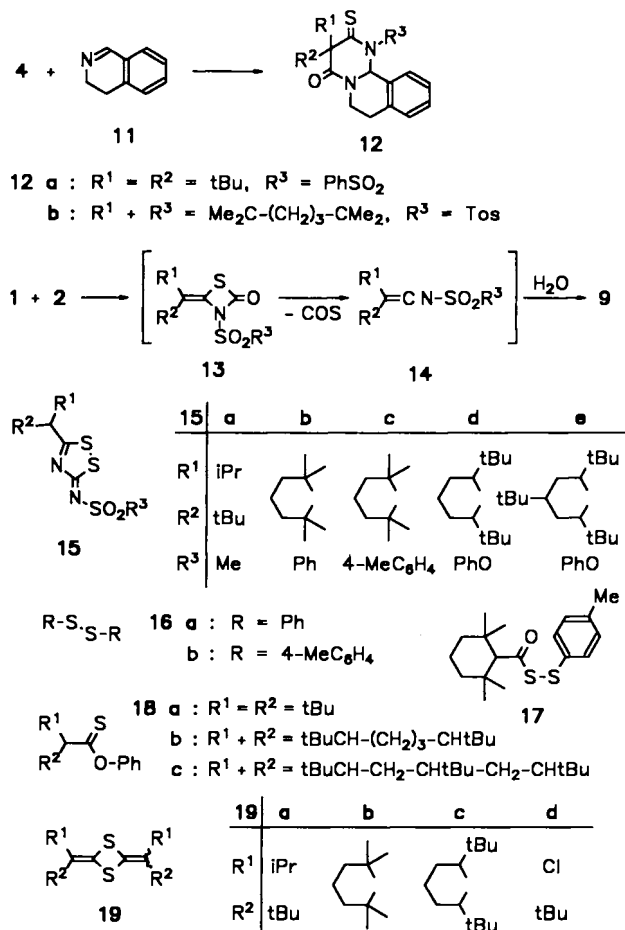


Abb. 1. ORTEP-Plot von **15b** mit Numerierung der Atome

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
<b>Dithiazol 15b</b>			
S 1 - S 2	204.6 (2)	S 2 - S 1 - C 5	93.7 (1)
S 1 - C 5	173.1 (4)	S 1 - S 2 - C 3	93.9 (1)
S 2 - C 3	178.4 (4)	S 3 - N 3 - C 3	122.2 (3)
S 3 - O 1	143.3 (3)	C 3 - N 4 - C 5	117.9 (3)
S 3 - O 2	143.5 (3)	S 2 - C 3 - N 3	125.4 (3)
S 3 - N 3	163.0 (3)	S 2 - C 3 - N 4	114.8 (3)
S 3 - C61	175.2 (4)	N 3 - C 3 - N 4	119.9 (3)
N 3 - C 3	127.6 (4)	S 1 - C 5 - N 4	119.6 (3)
N 4 - C 3	137.1 (4)	S 1 - C 5 - C71	115.2 (3)
N 4 - C 5	129.2 (4)	N 4 - C 5 - C71	125.2 (3)
C 5 - C71	150.7 (5)		
<b>Azetidinon 23a</b>			
S 1 - N 2	169.2(5)/169.8(5)	N 2 - S 1 - C 3	101.5(3)/101.6(3)
S 1 - C 3	170.6(6)/170.7(6)	C 1 - N 1 - C 3	88.8(5)/ 88.7(5)
S 2 - C 6	158.6(6)/159.2(6)	S 1 - N 2 - C 4	133.4(4)/132.9(4)
O 1 - C 1	118.4(7)/119.0(7)	C 4 - N 2 - C 6	94.8(4)/ 95.1(5)
O 2 - C 4	118.9(7)/118.6(7)	O 1 - C 1 - N 1	129.6(6)/129.0(6)
N 1 - C 1	144.7(8)/143.3(8)	N 1 - C 1 - C 2	93.5(5)/ 94.7(5)
N 1 - C 3	129.7(7)/130.2(7)	C 1 - C 2 - C 3	77.0(4)/ 76.3(4)
N 2 - C 4	141.0(7)/140.3(8)	S 1 - C 3 - N 1	129.7(5)/128.9(5)
N 2 - C 6	138.8(7)/138.5(7)	N 1 - C 3 - C 2	100.8(5)/100.3(5)
C 1 - C 2	155.3(7)/154.9(8)	O 2 - C 4 - N 2	130.2(6)/130.4(6)
C 2 - C 3	153.4(8)/154.8(8)	N 2 - C 4 - C 5	90.5(5)/ 90.4(5)
C 2 - C 7	157.2(8)/156.1(9)	C 4 - C 5 - C 6	83.4(4)/83.3(4)
C 4 - C 5	154.7(8)/154.8(8)	S 2 - C 6 - N 2	129.0(5)/129.3(5)
C 5 - C 6	154.9(8)/154.6(8)	N 2 - C 6 - C 5	91.2(4)/ 91.2(4)
C 5 - C15	158.0(8)/158.1(8)		

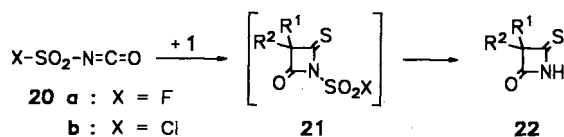
Als weitere Nebenprodukte lassen sich aus der Umsetzung zwischen **1** und **2** Disulfide **16** mit dem Kohlenstoffgerüst von **2** isolieren. Eine diesem Reduktionsprodukt korrespondierende oxidierte Verbindung wurde nicht gefunden. Eine Kombination von Disulfid und der (Thio)Keten-Komponente liegt in dem in einem Fall isolierten Acyldisulfid **17** vor. Ausgehend von Phenoxysulfonylisocyanat (**2a**) treten zum Teil vom Thioketen **1** abgeleitete Thiocarbonsäure-O-ester **18** auf.

Anders als die Isocyanate **2a–f** reagiert Methoxysulfonylisocyanat (**2g**) mit **1** nicht unter Cycloaddition, sondern katalysiert die Dimerisierung der Thioketene zu **19**. In Ver-

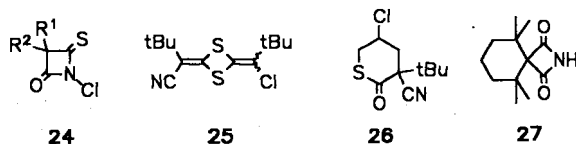
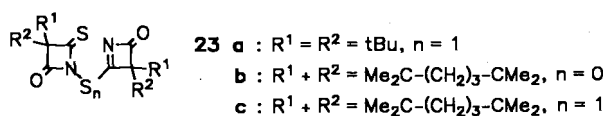
suchen mit den anderen Isocyanaten **2** machen sich Thioketen-Dimere **19** nur bei hohen Reaktionstemperaturen bemerkbar (Tab. 1).

### Reaktion von **1** mit Halogensulfonylisocyanaten **20**

Mit dem besonders reaktiven Chlorsulfonylisocyanat (**20b**)<sup>13</sup> reagieren die Thioketene **1** bereits bei Raumtemperatur. Die analog zur Umsetzung mit **2** als Cycloaddukte zu erwartenden *N*-(Chlorsulfonyl)-4-thioxo-2-azetidinone **21** geben sich im IR-Spektrum durch Carbonyl-Absorptionen bei 1825–1830 cm<sup>-1</sup> zu erkennen, lassen sich aber in keinem Fall in Substanz fassen. Offenbar ist die *N*-(Chlorsulfonyl)-Gruppe in **21** äußerst hydrolyseempfindlich, so daß die *N*-unsubstituierten Verbindungen **22** isoliert werden. Im Interesse einer guten Ausbeute wird jedoch besser nicht hydrolytisch, sondern reduktiv – am besten mit Zink<sup>14</sup> – aufgearbeitet. Nur ausgehend von **1d** erwies sich Reduktion mit Thiophenol/Pyridin<sup>14</sup> als besonders vorteilhaft. Wie **20b** reagiert auch Fluorsulfonylisocyanat (**20a**), gibt jedoch etwas geringere Ausbeuten an **22**.



<b>22</b>	a	b	c	d	e
R <sup>1</sup>	iPr	tBu	Allyl		
R <sup>2</sup>	tBu	tBu	tBu		



Trotz der milden Reaktionsbedingungen führt die Umsetzung von **1** mit **20b** zu einer Reihe von Nebenprodukten, deren Ausmaß von der Reaktionsführung abhängt. Wird Ether als Lösungsmittel benutzt und reduktiv mit Natriumhydrogensulfid<sup>15</sup> aufgearbeitet, so resultiert aus **1c, f** neben **22b, d** der Verbindungstyp **23**, dessen Konstitution über die Röntgenstrukturanalyse von **23a** festgelegt werden konnte (Abb. 2, Tab. 2). Danach sind hier zwei Vierring-Einheiten verknüpft. Die Bindungsdaten im 4-Thioxo-2-azetidinon-Teil N2–C4(O2)–C5–C6(S2) entsprechen weitgehend denen im entsprechenden Fragment von **3i**<sup>5</sup>, während die Atomabstände im 1-Azetin-Ring N1–C1–C2–C3 denen

in einem früher vermessenen 3-Imino-1-azetin ähneln<sup>16</sup>. Bis auf den durch die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung von C3 verkürzten S1–C3-Abstand zeigt auch der Vergleich des Fragments C4(O2)–N2–S1–C3 mit dem entsprechenden Teil in einem *N*-(Trichlormethylthio)phthalimid-Derivat<sup>17</sup> keine Auffälligkeiten.

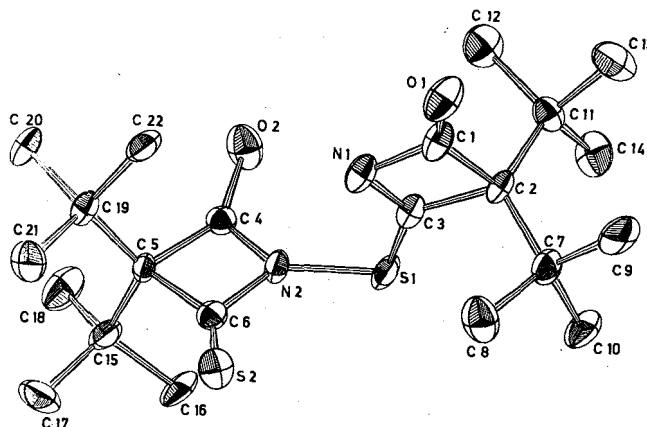


Abb. 2. ORTEP-Plot von **23a** mit Numerierung der Atome

Für den Bildungsmechanismus von **23a** ist bedeutsam, daß sich in den Reaktionsgemischen von **1** und **20** stets Schwefeldioxid entwickelt. Dies könnte ausgehend von **21** zu einem *N*-Chlorazetidin-Derivat **24** führen, das dann den Schwefel in **22** elektrophil angreift. Weniger wahrscheinlich wäre ein *S*-chloriertes Zwischenprodukt, da Sulfenylchloride mit Thioamiden über den Thiocarbonyl-Schwefel reagieren und so Disulfide ergeben<sup>18</sup>.

Um den vorgeschlagenen Ablauf zu belegen, wurden in Modellversuchen **22b, d** in Ether oder Tetrachlormethan mit jeweils einem halben Äquivalent *tert*-Butylhypochlorit umgesetzt und tatsächlich **23a, c** erhalten. Dabei trat die entschwefelnde Wirkung von *tert*-Butylhypochlorit<sup>19</sup> nur als Nebenreaktion auf. Offen bleibt, auf welche Weise das Produkt **23b** ohne Schwefel-Brücke entsteht.

Weitere Nebenprodukte der Reaktion von **1c** mit **20b** sind dimeres *tert*-Butyl(chlor)thioketen **19d** und das gemischte 1:1-Addukt **25** von *tert*-Butyl(chlor)- und *tert*-Butyl(cyan)thioketen als Diastereomergemisch. Die Bildung von Nitril-Gruppen aus **20b** über die Eliminierung von Chlorsulfonat ist bekannt<sup>20</sup> und läßt sich analog auch ausgehend von einem aus **1** und **20b** gebildeten Zwitterion formulieren. Ähnlich wurde vereinzelt eine chlorierende Wirkung von **20b** beobachtet<sup>21</sup>, die hier offenbar unter Substitution einer *tert*-Butyl-Gruppe zu **19d, 25** abläuft.

Auch aus **1d** und **20b** resultiert bei chromatographischer Aufarbeitung ein Nitril- und Chlor-haltiges Produkt, das wir aufgrund der spektroskopischen Daten (Tab. 4) als **26** formulieren. Ein zum Thioketen-Produkt **22** analoges Azetidin-Derivat **27** ergibt die Umsetzung des sterisch gehinderten Ketens **7c** mit Chlorsulfonylisocyanat (**20b**).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit und den Firmen Hoechst AG sowie Hüls AG für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Hinweise der vorhergehenden Mitteilungen<sup>1)</sup> gelten auch für diese Arbeit.

Die Thioketene **1a**<sup>22)</sup>, **b**, **c**<sup>23)</sup>, **d**<sup>24)</sup>, **e**, **f**<sup>23)</sup>, **g**<sup>25)</sup>, **h**<sup>23)</sup> sowie die Isocyanate **2a**<sup>26)</sup>, **d**<sup>27)</sup> und **g**<sup>28)</sup> wurden nach Literaturvorschriften erhalten. **2b**, **c**, **e**, **f** und **20a**, **b** standen zur Verfügung.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Thioketenen **1** mit Isocyanaten **2**: Je 2.0 mmol **1** und **2** wurden, wie in Tab. 1 angegeben, ohne Lösungsmittel bzw. für **1a** in 5 ml THF umgesetzt. Die violette Thioketenfarbe war dann nicht mehr sichtbar. Nachdem der Ansatz Raumtemp. hatte, wurden die Produkte durch PSC an Kieselgel PF<sub>254</sub> mit Dichlormethan/Petrolether (9:1 bis 1:1 v/v) aufgetrennt. Ausbeuten in Tab. 1, physikalische und spektroskopische

Tab. 3. Elementaranalysen und physikalische Daten der erhaltenen Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summen-		Analyse			
			formel (Molmasse)		C	H	N	S
3b	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-(phenoxy-sulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	28-31	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 54.06	5.95	3.94	18.04	
			(355.5)	Gef. 54.19	5.96	3.81	17.80	
3c	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-(phenylsulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	97-98	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 56.61	6.24	4.13	18.39	
			(339.5)	Gef. 56.68	6.36	3.89	18.39	
3d	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-4-thioxo-1-tosyl- 2-azetidion	84-88	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 57.76	6.56	3.96	18.14	
			(353.5)	Gef. 57.75	6.58	3.81	18.00	
3e	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-(methylsulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	45-48	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 47.63	6.90	5.05	23.12	
			(277.4)	Gef. 47.39	6.89	4.93	23.01	
3f	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-1-(4-nitrophenyl)- 4-thioxo-2-azetidion	102-104	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	Ber. 59.98	6.29	8.74	10.01	
			(320.4)	Gef. 59.74	6.28	8.40	9.73	
3g	3,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1-(phenoxy-sulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	67-68	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 55.26	6.27	3.79	17.36	
			(369.5)	Gef. 55.24	6.35	3.59	17.18	
3h	3,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1-(phenylsulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	149-151	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 57.76	6.56	3.96	18.14	
			(353.5)	Gef. 57.80	6.63	3.80	18.30	
3i	3,3-Di- <i>tert</i> -butyl-4-thioxo-1-tosyl- 2-azetidion	132-134	C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 58.82	6.86	3.81	17.45	
			(367.5)	Gef. 58.80	7.02	3.97	17.85	
3j	3,3-Di- <i>tert</i> -butyl-1-(methylsulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	74-76	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 49.46	7.26	4.81	22.00	
			(291.4)	Gef. 49.38	7.30	4.66	21.75	
3k	3-Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-1-(phenoxy-sulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	Öl	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 54.37	5.42	3.96	18.14	
			(353.5)	Gef. 54.15	5.44	4.04	18.26	
3l	3-Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-1-(phenylsulfonyl)- 4-thioxo-2-azetidion	88	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 56.95	5.68	4.15	19.00	
			(337.5)	Gef. 57.07	5.73	3.76	18.82	
3m	3- <i>tert</i> -Butyl-3-cyclohexyl-1-(phenoxy-sulfo- nyl)-4-thioxo-2-azetidion	80-82	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 57.70	6.37	3.54	16.21	
			(395.5)	Gef. 56.67	6.41	3.45	16.16	
3n	5,5,9,9-Tetramethyl-2-(phenoxy-sulfonyl)- 3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on	81-82	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 56.67	6.08	3.67	16.81	
			(381.5)	Gef. 56.97	6.16	3.49	16.52	
3o	5,5,9,9-Tetramethyl-2-(phenylsulfonyl)- 3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on	137-138	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 59.15	6.34	3.83	17.54	
			(365.5)	Gef. 58.81	6.32	3.64	17.81	
3p	5,5,9,9-Tetramethyl-3-thioxo- 2-tosyl-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on	127-130	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 60.13	6.64	3.69	16.90	
			(379.5)	Gef. 60.10	6.64	3.58	17.08	
3q	5,5,9,9-Tetramethyl-2-(methylsulfonyl)- 3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on	92-94	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 51.46	6.98	4.62	21.13	
			(303.5)	Gef. 51.54	7.03	4.47	20.89	
3r	2-(2,4-Dinitrophenyl)-5,5,9,9-tetra- methyl-3-thioxo-2-azaspiro[3.5]nonan-1-on	163-165	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	Ber. 55.23	5.41	10.73	8.19	
			(391.5)	Gef. 54.63	5.34	10.55	8.21	
5a	3- <i>tert</i> -Butyl-3-methyl-4-(phenoxy-sulfonyl- imino)-2-thietanon	64	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 51.39	5.23	4.28	19.59	
			(327.4)	Gef. 51.29	5.27	4.26	19.38	
5b	3- <i>tert</i> -Butyl-3-isopropyl-4-(phenylsulfonyl)- 2-thietanon	45-47	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 56.61	6.24	4.13	18.89	
			(339.5)	Gef. 57.10	6.36	4.23	19.33	
5c	3-Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-4-(phenoxy-sulfonylimino)- 2-thietanon	84	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 54.37	5.42	3.96	18.14	
			(353.5)	Gef. 54.17	5.43	4.11	18.23	
5d	3-Allyl-3- <i>tert</i> -butyl-4-(phenylsulfonylimino)- 2-thietanon	Öl	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 56.95	5.68	4.15	19.00	
			(337.5)	Gef. 57.13	5.72	3.78	18.76	

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summen- formel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	N	S
5e	5,5,9,9-Tetramethyl-3-(phenylsulfonylimino)- 2-thiaspiro[3.5]nonan-1-on	83-83.5	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (365.5)	Ber. 59.15 Gef. 59.33	6.34 6.46	3.83 3.80	17.54 17.38
5f	5,5,9,9-Tetramethyl-3-(tosylimino)-2-thia- spiro[3.5]nonan-1-on	111-113	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (379.5)	Ber. 60.13 Gef. 60.38	6.64 6.62	3.69 3.60	16.90 16.55
8a	3-tert-Butyl-3-isopropyl-1-(4-nitrophenyl)- 2,4-azetidindion	144-145	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (304.4)	Ber. 63.14 Gef. 62.97	6.62 6.63	9.20 8.86	-
8b	3,3-Di-tert-butyl-1-(phenylsulfonyl)- 2,4-azetidindion	176-177	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S (337.4)	Ber. 60.51 Gef. 60.42	6.87 6.88	4.15 3.99	9.50 9.51
8c	5,5,9,9-Tetramethyl-2-(phenylsulfonyl)- 2-azaspiro[3.5]nonan-1,3-dion	159-161	C <sub>18</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub> S (349.5)	Ber. 61.87 Gef. 61.83	6.63 6.70	4.01 3.91	9.18 9.14
9a	2-Isopropyl-3,3-dimethyl-N-(phenylsulfo- nyl)butyramid	117-118	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> S (297.4)	Ber. 60.58 Gef. 60.38	7.79 7.76	4.71 4.60	10.78 10.69
9b	2-Isopropyl-3,3-dimethyl-N-tosylbutyramid	163.5-165	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S (311.5)	Ber. 61.71 Gef. 61.61	8.09 8.11	4.50 4.42	10.30 10.30
9c	2-Isopropyl-3,3-dimethyl-N-(methylsulfonyl)- butyramid	174-177	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S (235.4)	Ber. 51.04 Gef. 51.40	8.99 9.19	5.96 5.83	13.62 13.54
9d	2-tert-Butyl-3,3-dimethyl-N-(phenylsulfo- nyl)butyramid	196-199	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S (311.5)	Ber. 61.71 Gef. 62.07	8.09 8.08	4.50 4.30	10.30 10.34
9e	2,2,6,6-Tetramethyl-N-(phenylsulfonyl)- cyclohexancarboxamid	160.5-161.5	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub> S (323.5)	Ber. 63.13 Gef. 62.81	7.79 7.82	4.33 4.28	9.91 9.90
9f	2,2,6,6-Tetramethyl-N-tosylcyclohexan- carboxamid	188.5-190.5	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub> S (337.5)	Ber. 64.06 Gef. 64.01	8.06 8.12	4.15 4.12	9.50 9.59
9g	2,2,6,6-Tetramethyl-N-phenylcyclohexan- carboxamid	130-132	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> NO (259.4)	Ber. 78.72 Gef. 78.09	9.71 9.75	5.40 5.44	-
12a	3,3-Di-tert-butyl-1,2,3,6,7,11b-hexahydro- 1-(phenylsulfonyl)-2-thioxo-4H-pyrimidino- [2,1-a]isochinolin-4-on Molmasse (osmometr. in Chloroform) 488	155-156.5	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (484.7)	Ber. 64.43 Gef. 64.53	6.65 6.71	5.78 5.72	13.23 13.25
12b	1',6',7',11b'-Tetrahydro-2,2,6,6-tetrame- thyl-2'-thioxo-1'-tosylspiro[cyclohexan- 1,3'(2'H)-[4H]pyrimidino[2,1-a]isochinolin]- 4'-on	159-161	C <sub>29</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (510.7)	Ber. 65.85 Gef. 65.95	6.71 6.78	5.49 5.43	12.56 12.69
15a	5-(2-Isopropyl-3,3-dimethylbutyl)-N-methyl- sulfonyl-3H-1,2,4-dithiazol-3-imin	128-129	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (308.5)	Ber. 42.83 Gef. 42.21	6.53 6.45	9.08 8.75	31.18 29.93
15b	N-(Phenylsulfonyl)-5-(2,2,6,6-tetrame- thylcyclohexyl)-3H-1,2,4-dithiazol-3-imin	192.5-194.5	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (396.6)	Ber. 54.51 Gef. 54.32	6.10 6.13	7.06 6.78	24.25 24.02
15c	5-(2,2,6,6-Tetramethylcyclohexyl)-N-tosyl- -3H-1,2,4-dithiazol-3-imin	178-180	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (410.6)	Ber. 55.58 Gef. 55.38	6.38 6.47	6.82 6.80	23.43 23.71
15d	5-(2,6-Di-tert-butylcyclohexyl)-N-(phenoxy- sulfonyl)-3H-1,2,4-dithiazol-3-imin	152-154	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (468.7)	Ber. 56.38 Gef. 56.40	6.88 6.94	5.98 5.90	20.52 20.36
15e	N-(Phenoxy-sulfonyl)-5-(2,4,6-tri-tert-butyl- cyclohexyl)-3H-1,2,4-dithiazol-3-imin	145-146	C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (524.8)	Ber. 59.51 Gef. 59.55	7.68 7.76	5.34 5.40	18.23 18.19
17	(4-Methylphenyl)-(2,2,6,6-tetramethylcyclo- hexancarboxyl)-disulfid	56-59	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> OS <sub>2</sub> (322.5)	Ber. 67.03 Gef. 67.16	8.13 8.24	-	19.88 20.03
18a	2-tert-Butyl-3,3-dimethylthiobuttersäure- -O-phenylester	01	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> OS (264.4)	Ber. 72.68 Gef. 71.61	9.15 9.34	-	12.13 12.64
18b	2,6-Di-tert-butylcyclohexanthiocarbonsäure- -O-phenylester	78-79	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> OS (332.6)	Ber. 75.85 Gef. 75.85	9.70 9.83	-	9.64 9.84
18c	2,4,6-Tri-tert-butylcyclohexanthiocarbon- säure-O-phenylester	119-120	C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> OS (388.7)	Ber. 77.26 Gef. 76.51	10.37 10.46	-	8.25 8.52

Tab. 3 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. [°C]	Summen-		Analyse			
			formel	(Molmasse)	C	H	N	S
19d	2,4-Bis(1-chlor-2,2-dimethylpropyliden)- -1,3-dithietan	122-134	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 48.48 (297)	6.10 Gef. <sup>b)</sup> 48.52	6.18	-	21.57 21.42
22a	3-tert-Butyl-3-isopropyl- 4-thioxo-2-azetidinon	98-111 (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NOS	Ber. 60.26 (199.3)	Gef. 60.13	8.60 8.72	7.03 6.85	16.09 16.00
22b	3,3-Di-tert-butyl-4-thioxo-2-azetidinon	145-151 (Zers.)	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NOS	Ber. 61.93 (213.3)	Gef. 61.99	8.98 9.10	6.57 6.52	15.03 14.98
22c	3-Allyl-3-tert-butyl-4-thioxo-2-azetidinon	76-77 (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NOS	Ber. 60.91 (197.4)	Gef. 60.70	7.61 7.70	7.11 7.02	16.24 16.34
22d	5,5,9,9-Tetramethyl-3-thioxo-2-azaspiro= [3.5]nonan-1-on	172-175 (Zers.)	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NOS	Ber. 63.96 (225.4)	Gef. 63.64	8.50 8.53	6.22 6.05	14.23 14.37
22e	5,9-Di-tert-butyl-3-thioxo-2-azaspiro= [3.5]nonan-1-on	119-135 (Zers.)	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> NOS	Ber. 68.28 (281.5)	Gef. 68.32	9.67 9.93	4.98 4.28	11.39 - <sup>c)</sup>
23a	3,3-Di-tert-butyl-4-(3,3-di-tert-butyl- 2-oxo-4-thioxo-1-azetidinythio)- azet-2(3H)-on	117-119	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 62.22 (424.7)	Gef. 62.57	8.54 8.38	6.60 6.49	15.10 14.92
23b	5,5,9,9-Tetramethyl-3-(5,5,9,9-tetramethyl- 1-oxo-3-thioxo-2-azaspiro[3.5]non-2-yl)- 2-azaspiro[3.5]non-2-en-1-on	167-168	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Ber. 69.16 (416.6)	Gef. 69.16	8.71 8.70	6.72 6.68	7.70 8.07
23c	5,5,9,9-Tetramethyl-3-(5,5,9,9-tetramethyl- 1-oxo-3-thioxo-2-azaspiro[3.5]non-2-ylthio)- 2-azaspiro[3.5]non-2-en-1-on	01	C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. 64.25 (448.7)	Gef. 64.09	8.09 8.18	6.24 6.01	14.29 13.98
25	2-[4-(1-Chlor-2,2-dimethylpropyliden)-1,3- dithietan-2-yliden]-3,3-dimethylbutyro= nitril	162-165 93-97	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> ClNS <sub>2</sub>	Ber. 54.24 (287.9)	Gef. <sup>d)</sup> 54.70 Gef. <sup>e)</sup> 54.26	6.30 6.42	4.87 4.78	22.38 22.15
26	3-tert-Butyl-5-chlor-2-oxo-3-thian= carbonitril	75-76	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ClNOS	Ber. 51.83 (231.8)	Gef. <sup>f)</sup> 50.33	6.09 6.14	6.04 5.80	13.84 13.83
27	5,5,9,9-Tetramethyl-2-azaspiro[3.5]= nonan-1,3-dion	188	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. 68.87 (209.3)	Gef. 68.12	9.15 9.01	6.69 6.35	- -

<sup>a)</sup> Bei Kristallisation aus Ethanol. Aus CCl<sub>4</sub> kristallisiert 15c mit einem mol Kristall-CCl<sub>4</sub>. -

<sup>b)</sup> Cl: Ber. 23.85, gef. 23.90. - <sup>c)</sup> Nicht bestimmt. - <sup>d)</sup> Höher schmelzendes Diastereomer. -

<sup>e)</sup> Niedriger schmelzendes Diastereomer. - <sup>f)</sup> Cl: Ber. 15.30, gef. 15.14.

Daten der neu dargestellten Verbindungen in Tab. 3, 4. Die Dimeren 19a-c haben wir bereits beschrieben<sup>29)</sup>. Neben den in Tab. 1 zusammengefaßten Produkten führte die Hydrolyse von unumgesetztem 2 zu Arensulfonamiden bzw. zu Harnstoffen.

Umsetzung der Ketene 7b,c mit Benzolsulfonylisocyanat (2b): 2.0 mmol 7b<sup>30)</sup> oder c<sup>31)</sup> wurden mit der äquimolaren Menge 2b 6 bzw. 3 d bei Raumtemp. stehengelassen. Durch PSC (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1 v/v) wurden 84% 8b bzw. 83% 8c isoliert (Tab. 3, 4).

Umsetzung des Ketens 7c mit Benzolsulfonylthioisocyanat (6b): 0.15 g (0.90 mmol) 7c und 0.20 g (1.0 mmol) 6b<sup>7)</sup> wurden 3 d bei 105°C gehalten. Aus der abgekühlten Reaktionsmischung ließen sich durch PSC wie vorstehend 9% 3a, 23% 5e, 4% 8c und 24% 9e isolieren (Tab. 3, 4).

Thermolyse von 3p in Gegenwart von Anilin: 0.23 g (0.60 mmol) 3p und 0.161 g (1.73 mmol) Anilin wurden 8 h bei 170°C gehalten. PSC (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 4:1 v/v) gab neben 0.040 g unumgesetztem Vierring 70 mg (37%) 5f, 30 mg (23%) 9g und 20 mg (18%) 22d (Tab. 3, 4).

Thermolyse von 3o in N,N-Dimethylanilin oder Anisol: Erhitzen von 50.7 mg (0.138 mmol) 3o in 0.05 ml N,N-Dimethylanilin (2 d, 155-170°C) führte neben 7.4 mg (15%) unumgesetztem 3o zu 6.9 mg (14%) 5e und 6.9 mg (22%) 22d. In Anisol wurden unter den gleichen Bedingungen 41% 3o zurückerhalten und 14% 5e sowie 7% 22b gebildet.

Umsetzung von 3 mit 3,4-Dihydroisochinolin (11): Erhitzen von 0.50 mmol 3h bzw. p mit 209 mg (1.6 mmol) 11<sup>32)</sup> 7 h auf 110°C bzw. 24 h auf 105°C führte zu 88% 12a bzw. 84% 12b (Tab. 3, 4) neben 13% 22d. Die Produkte wurden durch PSC (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1 v/v) isoliert.

Umsetzung von 1 mit Halogensulfonylisocyanaten 20: 3.0 mmol 1b-d, f oder g wurden mit 3.9 mmol 20a oder b in 5 ml absol. Ether 1 bis 3 d bei 20°C gerührt; DC-Kontrolle zeigte dann keine Veränderung des Ansatzes mehr. PSC (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 1:1 oder Essigester/Petrolether 1:4 v/v) führte ausgehend von 20b zu 28-43% 22a, 35% 22b (neben 10% 19d, 1-3% 25 und 13% Cyanursäure), 15% 22c (neben 10% 26), 47% 22d (neben 28% Cyanursäure) bzw. 5% 22e (Tab. 3, 4).

Tab. 4. Charakteristische IR- ( $\text{cm}^{-1}$ , in KBr, wenn nicht anders angegeben) und UV-Banden [in Isooctan,  $\lambda_{\text{max}}$  nm (lg  $\epsilon$ )] sowie  $^1\text{H-NMR}$ - ( $\text{CCl}_4$ , wenn nicht anders angegeben;  $\delta$ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz; nicht näher bezeichnete Signale sind Singulett; die Signalintensitäten entsprechen den vorgeschlagenen Zuordnungen),  $^{13}\text{C-NMR}$ - ( $\text{CDCl}_3$ , wenn nicht anders angegeben;  $\delta$ -Werte) und MS-Daten [70 eV,  $m/z$  (%)]

<b>3b:</b> IR (Nujol): 1835 (C=O)	<b>9a:</b> IR: 3250 (NH), 1725 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.88 (tBu), 0.76 und 0.95 (d, $J = 6$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 1.82 (mc; CH-CH-CO), 7.5 und 8.0 (mc; Aryl-H), 9.23 (NH)
<b>3c:</b> IR: 1830 (C=O), 1585 (Aryl)	<b>9b:</b> IR: 3240 (NH), 1720 (C=O), 1595 (Aryl). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.88 (tBu), 0.76 und 0.93 (d, $J = 7$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 1.75 (mc; CH-CH-CO), 2.41 (Ar-CH <sub>3</sub> ), 7.49 (mc, $J_{\text{AB}} = 8$ ; Aryl-H). - MS: 312 (6, M + H), 296 (2, M - Me), 269 (13, M - C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ), 255 (57, M - C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ), 254 (46, M - tBu), 240 (90, 255 - Me), 198 (7, Tos-NH-CO), 155 (72, Tos), 108 (97), 91 (89, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ), 57 (100, tBu)
<b>3d:</b> IR: 1825 (C=O), 1595 (Aryl)	<b>9c:</b> IR: 3230 (NH), 1685 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.98 und 1.06 (d, $J = 7$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 1.01 (tBu), ca. 1.8 (mc; CH-CH-CO), 3.24 (Me-SO <sub>2</sub> ), ca. 8.2 (NH)
<b>3e:</b> IR: 1835 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.18 und 1.24 (d, $J = 7$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 1.21 (tBu), 2.43 (m; iPr-CH), 3.34 (SO <sub>2</sub> -Me)	<b>9d:</b> IR: 3240 (NH), 1720 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ): 0.93 (tBu), 1.83 (CH), 7.4 und 7.9 (mc, Aryl-H)
<b>3f:</b> IR: 1815 (C=O). - UV: 270 (3.0), 310 (3.0)	<b>9e:</b> IR: 3270 (NH), 1735 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.81 und 0.91 (Me), ca. 1.3 (mc; Ring-CH <sub>2</sub> ), 1.75 (CH), 7.5 und 8.0 (mc, Aryl-H)
<b>3g:</b> IR: 1830 (C=O). - MS: 369 (2, M'), 215 (2, M - 7b), 199 (2, M - 1c), 170 (5, 1c), 154 (56, 7b), 139 (100, 154 - Me), 94 (17, PhOH), 57 (56, tBu)	<b>9f:</b> IR: 3270 (NH), 1733 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$ ): 0.79 und 0.92 (Me), 1.30 (mc, Ring-CH <sub>2</sub> ), 1.71 (CH-CO), 2.42 (Ar-CH <sub>3</sub> ), 7.53 (mc, $J_{\text{AB}} = 8$ ; Aryl-H)
<b>3h:</b> IR: 1815 (C=O)	<b>9g:</b> IR: 3320 (NH), 1650 (C=O), 1595 (Aryl)
<b>3i:</b> IR: 1825 (C=O). - UV: 234 (4.3), 261 (4.2), 430 (1.3). - MS: 367 (1, M'), 170 (1, 1c), 154 (58, 7b), 139 (100, 154 - Me), 111 (6, 139 - CO), 91 (20, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ), 57 (28, tBu)	<b>12a:</b> IR: 1805 (C=O). - UV: 266 (4.2), 404 (1.4) - $^1\text{H-NMR}$ : 1.08 und 1.13 (tBu), 2.8 und 3.9 (mc; CH <sub>2</sub> ), 7.0 - 8.0 (m; Ar und CH). - MS: kein M', 272 (100), 141 (12, PhSO <sub>2</sub> ), 77 (33, Ph), 57 (16, tBu)
<b>3j:</b> IR: 1825 (C=O)	<b>12b:</b> IR: 1790 (C=O). - UV: 230 (sh), 267 (4.4), 402 (1.6) - $^1\text{H-NMR}$ : 0.79 und 0.96 (Me), 1.17 (2 Me), 1.47 (mc; Cyclohexan-CH <sub>2</sub> ), 2.33 (Ar-Me), 2.72 und 3.85 (mc; Isochinolin-CH <sub>2</sub> ), 6.9-7.7 (m; Ar und CH-N)
<b>3k:</b> IR (Film): 1845(s) und 1818 (w; C=O), 1645 (C=C). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.08 (tBu), 2.59 (m; CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ), 5.02-5.22 (m; CH <sub>2</sub> =CH), 5.45-5.65 (CH <sub>2</sub> =CH), 7.30-7.45 (breites s; OPh). - $^{13}\text{C-NMR}$ : 203.5 (C=S), 167.3 (C=O), 149.4, 129.9, 128.0, 121.6 (Aromaten-C), 129.8 (CH <sub>2</sub> =CH), 120.9 (CH <sub>2</sub> =CH), 82.7 (CS-C-CO), 35.2 (CMe <sub>3</sub> ), 32.2 (CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ), 25.4 (tBu-CH <sub>3</sub> )	<b>15a:</b> IR: 1485 (C=N)
<b>3l:</b> IR: 1840(s) und 1810 (w; C=O)	<b>15b:</b> IR: 1555 - UV: 236 (4.0) 342 (3.7). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ): 0.83 und 1.13 (Me), 2.61 (CH), ca. 7.5 und 7.9 (mc; Aryl-H). - MS: 396 (3, M'), 381 (1, M - Me), 306 (39), 141 (100, PhSO <sub>2</sub> ), 77 (82, Ph)
<b>3m:</b> IR: 1835 (C=O)	<b>15c:</b> IR: 1485. - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ): 0.86 und 1.15 (Cyclohexan-Me), 1.52 (mc; CH <sub>2</sub> ), 2.41 (Ar-Me), 2.60 (CH), 7.49 (mc, $J_{\text{AB}} = 8$ ; Aryl-H)
<b>3n:</b> IR: 1830 (C=O), 1585 (Aryl). - UV: 258 (4.06), 434 (1.31). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.93 und 1.18 (Me), 1.50 (mc; Ring-CH <sub>2</sub> ), 7.10 (mc; Aryl)	<b>15d:</b> IR: 1520. - UV: 248 (3.6) 339 (3.6). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ): 0.77 (tBu), 3.95 (CH), 7.17 (Ph). - MS: kein M', 378 (2, M - 90), 375 (18, M - PhO), 167 (21), 93 (42, PhO), 57 (100, tBu)
<b>3o:</b> IR: 1815 (C=O). - UV: 235 (4.15), 258 (4.17), 431 (1.33). - $^{13}\text{C-NMR}$ : 198.3 (C=S), 169.7 (C=O), 137.9, 135.2, 129.4, 128.6 (Aryl-C), 84.0 (CS-C-CO), 37.0, 36.2 (CH <sub>3</sub> ) 28.4 (CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> ), 24.5 (CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> ), 18.3 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	<b>15e:</b> IR: 1480. - $^1\text{H-NMR}$ : 0.77 (2 tBu), 0.96 (1 tBu), ca. 3.9 (CH), 7.12 (Aryl-H). - MS: kein M', 434 (3, M - 90), 431 (37, M - PhO), 167 (28), 57 (100, tBu)
<b>3p:</b> IR: 1820 (C=O), 1595 (Aryl). - MS: 379 (1, M'), 166 (37, 7c), 151 (100, 7c - Me), 123 (17, 151 - CO), 91 (22, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )	<b>17:</b> IR: 1720 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.88 und 1.03 (Me), 2.27 (Ar-CH <sub>3</sub> ), 2.30 (CH-CO), 7.07 (mc, $J_{\text{AB}} = 8$ ; Aryl-H). - MS: 322 (0.1, M'), 167 (89), 139 (93, 167 - CO), 123 (48), 91 (58, C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ), 57 (100, tBu)
<b>3q:</b> IR: 1828 (C=O). - UV: 252 (4.1), 425 (1.3). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.12 und 1.27 (Cyclohexan-Me), 1.56 (mc; CH <sub>2</sub> ), 3.23 (SO <sub>2</sub> Me). - $^{13}\text{C-NMR}$ : 205.6 (C=S), 167.9 (C=O), 84.1 (CS-C-CO), 41.5 (SO <sub>2</sub> Me), 36.1, 35.1 (C-CH <sub>3</sub> ) 27.8 (CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> ), 23.6 (CH <sub>2</sub> -CMe <sub>2</sub> ), 17.4 (CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> )	<b>18a:</b> $^1\text{H-NMR}$ : 1.25 und 1.26 (tBu), 2.94 und 3.21 (CH); Koaleszenztemperatur in <i>o</i> -Dichlorbenzol: 79°C, $\Delta G^\ddagger = 75.7$ kJ/mol
<b>3r:</b> IR: 1820 (C=O), 1605, 1535, 1345. - UV: 258 (4.4), 297 (4.1), 315 (sh), ca. 430 (sh). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$ ): 1.16 und 1.32 (Me), 1.63 (mc; CH <sub>2</sub> ), ca. 8.0 (mc; Aryl-H)	<b>18b:</b> UV: 259 (3.83) 409 (1.73). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.05 (tBu), 4.07 (t, $J = 1.5$ ; CH-CS), 7.0 (mc; Aryl-H)
<b>5a:</b> IR: 1810 (C=O), 1605 (C=N). - MS: 327 (3, M'), 267 (12, 14), 112 (14, Keten), 110 (25, 267 - SO <sub>2</sub> Ph), 97 (31, 112 - Me), 69 (24, 97 - CO), 94 (100), 57 (65, tBu)	<b>18c:</b> $^1\text{H-NMR}$ : 0.85 und 1.03 (tBu), 4.09 (t, $J = 3$ ; CH), 7.1 (mc; Ph)
<b>5b:</b> IR: 1815 (C=O), 1665 (sh), 1615 (C=N)	<b>19d:</b> IR: 1610 (C=C). - UV: 256 (4.4), 267 (sh), 363 (1.97). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.20 (tBu). - MS: 296 (39, M'), 281 (100, M - Me), 261 (1, M - Cl), 148 (2, M/2), 133 (46, 148 - Me), 98 (4, 133 - Cl), 57 (8, tBu)
<b>5c:</b> IR: 1810 (C=O), 1640, 1610 (C=N). - $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.09 (tBu), 2.56 (m; CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ), 5.10-5.26 (m; CH <sub>2</sub> =CH), 5.54-5.76 (CH <sub>2</sub> =CH), 7.28-7.47 (breites s; OPh)	<b>22a:</b> IR: 3250 (NH), 1810 (sh), 1775. - $^1\text{H-NMR}$ : 1.16 (tBu), 1.11 und 1.20 (d, $J = 7$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 2.38 (m; iPr-CH), ca. 9.6 (NH)
<b>5d:</b> IR (Film): 1800 (C=O), 1635, 1610 (C=N)	<b>22b:</b> IR: 3260 (NH), 1805 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.26 (tBu), ca. 9.4 (NH). - MS: 213 (25, M'), 170 (2, 1c), 154 (57, 7b), 139 (100, 154 - Me), 111 (8, 139 - CO), 57 (69, tBu)
<b>5e:</b> IR: 1810 (C=O), 1655, 1620 (C=N). - UV: 222 (sh), 246 (4.1). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.15 (Me), 1.56 (mc; CH <sub>2</sub> ), 7.7 und 8.0 (mc; Ph). - MS: 365 (4, M'), 347 (7, M - 28), 305 (4, M - COS), 224 (12, M - PhSO <sub>2</sub> ), 192 (68), 166 (2, 7c), 164 (100, 224 - COS), 151 (19, 166 - Me), 141 (19, PhSO <sub>2</sub> ), 77 (90, Ph)	
<b>5f:</b> IR: 1810 (C=O), 1650, 1610 (C=N)	
<b>8a:</b> IR: 1740 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 1.13 (tBu), 1.17 (d, $J = 7$ ; iPr-CH <sub>3</sub> ), 2.28 (m; iPr-CH), 8.18 (mc; Aryl-H). - MS: 304 (7, M'), 248 (31, M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), 205 (15, 248 - C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ), 140 (63, 7a), 125 (100, 140 - Me), 97 (33, 125 - CO), 83 (32, 140 - tBu), 57 (98, tBu)	
<b>8b:</b> IR: 1760 (C=O)	
<b>8c:</b> IR: 1765 (C=O). - $^1\text{H-NMR}$ : 0.99 (Me), 1.47 (mc; CH <sub>2</sub> ), 7.5 und 8.0 (mc; Ph)	



Tab. 4 (Fortsetzung)

<b>22c</b> : IR: 3250 (NH), 1805, 1785 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR: 1.17 (tBu), 2.57 (m; CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ), 5.09-5.28 (m; CH <sub>2</sub> =CH), 5.62-5.84 (m; CH <sub>2</sub> =CH), 8.96 (NH). - <sup>13</sup> C-NMR: 210.9 (C=S), 173.3 (C=O), 131.4, 120.5 (CH <sub>2</sub> =CH), 80.6 (CS-C-CO), 33.7 (CMe <sub>3</sub> ), 31.2 (CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> ), 25.7 (tBu-CH <sub>3</sub> )
<b>22d</b> : IR: 3240 (NH), 1805, 1785 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR: 1.05 und 1.23 (Me), 1.53 (m; CH <sub>2</sub> ), ca. 9.2 (NH)
<b>22e</b> : IR: 3260 (NH), 1800 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR: 0.95 (tBu). - MS: 281 (5, M <sup>+</sup> ), 238 (2), 224 (24, M - tBu), 222 (3, M - HNCS), 181 (6, 238 - tBu), 168 (33, M - tBu - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), 165 (89, 222 - tBu), 1406, 168 - CO), 137 (11, 165 - CO), 57 (100, tBu)
<b>23a</b> : IR: 1820, 1795 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 1.20 und 1.28 (tBu). - MS: 424 (2, M <sup>+</sup> ), 367 (22, M - tBu), 311 (9), 212 (23, M/2).
<b>23b</b> : IR: 1805 (sh), 1795, 1585. - <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> +CCl <sub>4</sub> ): 1.08, 1.16, 1.29, 1.34 (Me), 1.56, 1.64 (jeweils m; CH <sub>2</sub> )
<b>23c</b> : IR (Film): 1820, 1795 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 1.10, 1.17, 1.22, 1.27 (Me), 1.53 (m; CH <sub>2</sub> ). - MS: 448 (0.5, M <sup>+</sup> ), 325 (3), 281 (3, M - 167), 225 (35, 22d), 167 (9, 1f - Me), 166 (32, 1c), 151 (90, 166 - Me), 123 (23, 151 - CO), 57 (100, tBu)
<b>25</b> : IR: 1580 <sup>a</sup> , 1570 <sup>b</sup> (C=C). - <sup>1</sup> H-NMR: 1.19 und 1.21 <sup>a</sup> bzw. 1.18 und 1.20 <sup>b</sup> (tBu). - MS: 287 (28, M <sup>+</sup> ), 272 (100, M - Me), 148 (2, M/2), 133 (21, 148 - Me), 98 (4, 133 - Cl), 57 (tBu)
<b>26</b> : IR: 2230 (CN), 1680 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): 0.97 (tBu), 2.03 und 2.32 (jeweils dd, <sup>2</sup> J = 14.6, <sup>3</sup> J = 7.2 bzw. 4.2; 3-H), 3.29 und 3.66 (jeweils dd, <sup>2</sup> J = 10.7, <sup>3</sup> J = 6.0 bzw. 8.7; 5-H), 3.36 (m; 4-H). - <sup>13</sup> C-NMR: 198.2 (Ring-C-1), 118.5 (CN), 58.9 (Ring-C-2), 46.5 (Ring-C-3), 46.4 (Ring-C-4), 38.1 (CMe <sub>3</sub> ), 36.1 (SCH <sub>2</sub> ), 25.9 (Me)
<b>27</b> : IR: 3200 (NH), 1780, 1725 (C=O). - <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): 1.17 (Me), 1.53 (m; CH <sub>2</sub> ), 8.6 (sehr breit; NH)

<sup>a</sup>Höher schmelzendes Diastereomer. - <sup>b</sup>Niedriger schmelzendes Diastereomer.

Alternativ wurde der Ansatz unter Eiskühlung und Rühren so langsam zu einer Mischung aus 1.5 ml Methanol, 0.3 ml Wasser und 300 mg Zink getropft, daß die Temp. <25°C blieb. Anschließend wurde filtriert, der Filtrückstand mit Dichlormethan gewaschen und die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet. SC (Kieselgel; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 4:1 v/v) gab ausgehend von **1c, d, f** und **20b** 48% **22b**, 15% **22c** bzw. 85% **22d**.

Als weitere Variante der Aufarbeitung wurde der Ansatz unter Eiskühlung mit 1.0 ml (ca. 6.0 mmol) Thiophenol und anschließend mit 3.0 ml Pyridin versetzt. Nach 1 h wurde mit Dichlormethan extrahiert und an Kieselgel chromatographiert (SC; Dichlormethan/Petrolether 4:1 v/v). Dies ergab ausgehend von **1f** mit **20a** 20% **22d** sowie in der Reaktion von **1d, f** mit **20b** 28% **22c** bzw. 60% **22d**.

Ausgehend von **1c, f** und **20b** wurde der Ansatz in einer weiteren Aufarbeitungsvariante zu 1.0 g Natriumhydrogensulfid in 5 ml Wasser so getropft, daß die Mischung durch gleichzeitige Zugabe von 10proz. Kalilauge schwach basisch gehalten wurde. PSC (Kieselgel; Laufmittel wie vorstehend) gab 12% **19d**, 11% **22b** und 27% **23a** bzw. 10% **22d** und 11% **23b**.

*Umsetzung von 22b, d mit tert-Butylhypochlorit*: Zu 1.5 mmol **22b, d** in 5 ml Ether wurde bei 0°C 83 mg (0.75 mmol) *tert*-Butylhypochlorit getropft. Nachdem über Nacht bei 20°C gerührt worden war, wurde mit Ether verdünnt, mit Natriumhydrogensulfid

Lösung und dreimal mit Wasser gewaschen und die etherische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. PSC (Kieselgel; Dichlormethan/Petrolether 4:1 bzw. 1:1 v/v) gab aus **22b** 45% Edukt neben 13% **23a** und 29% durch Spaltung des Lösungsmittels entstandenes *N*-Ethyl-Derivat von **22b**<sup>33</sup>. Ausgehend von **22d** wurden 25% Edukt, 9% **23c** und 9% **27** isoliert. Wenn statt Ether Tetrachlormethan verwendet wurde, führte die Umsetzung von **22b** neben 49% Edukt zu 22% **23a** und von **22d** neben 78% Edukt zu 7% **23c** (Tab. 3, 4).

*Umsetzung von 7c mit 20b*: 332 mg (2.0 mmol) **7c** wurden mit 368 mg (2.6 mmol) **20b** in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) 5 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde nach der oben beschriebenen Methode mit Zink in Methanol reduziert. Die chromatographische Trennung (Chromatotron; Laufmittel Dichlormethan/Petrolether 4:1) ergab 32% **27** (Tab. 3, 4).

*Röntgenstrukturanalyse von 15b und 23a*<sup>34</sup>: Geeignete Kristalle wurden aus Acetonitril bzw. Petrolether (Siedebereich 60–70°C) gezüchtet. Durch Schwenk-, Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen wurden die Raumgruppe *P*<sub>2</sub>,2<sub>1</sub> bzw. *P*<sub>2</sub>/c und die vorläufigen Gitterkonstanten ermittelt, die anhand der am Syntex-Einkristalldiffraktometer *P*<sub>2</sub> (Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung,  $\theta$  in beiden Messungen  $\leq 22^\circ$ ) gemessenen Bragg-Winkel verfeinert wurden.

Tab. 5. Atomkoordinaten von **15b** mit den Standardabweichungen in Klammern. Die isotropen Temperaturfaktoren  $B [\text{Å}^2]$  sind aus den verfeinerten anisotropen Koeffizienten berechnet worden über die Beziehung  $B = 4/3 \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + b^2 \cdot B(2,2) + c^2 \cdot B(3,3) + ab \cdot (\cos \gamma) \cdot B(1,2) + ac \cdot (\cos \beta) \cdot B(1,3) + bc \cdot (\cos \alpha) \cdot B(2,3)]$

Atom	x	y	z	B
S1	0.2335(2)	0.5192(1)	0.2653(1)	5.94(8)
S2	0.3867(2)	0.5467(1)	0.1674(1)	7.13(8)
S3	0.5627(2)	0.4776(1)	0.0040(1)	5.58(7)
O1	0.5858(6)	0.5615(2)	0.0384(3)	7.3(3)
O2	0.4721(5)	0.4706(3)	-0.0722(2)	7.8(2)
N3	0.4727(5)	0.4120(2)	0.0686(2)	3.69(7)
N4	0.3008(5)	0.3817(2)	0.1783(2)	3.08(7)
C3	0.3923(6)	0.4385(3)	0.1318(3)	3.3(2)
C5	0.2205(6)	0.4111(3)	0.2416(3)	3.2(2)
C61	0.7615(6)	0.4312(3)	-0.0112(3)	2.9(2)
C62	0.9020(6)	0.4791(4)	0.0040(4)	4.4(3)
C63	1.0576(7)	0.4451(4)	-0.0129(4)	5.9(4)
C64	1.0738(10)	0.3851(5)	-0.0418(4)	6.3(4)
C65	0.9330(11)	0.3156(4)	-0.0566(4)	6.1(4)
C66	0.7753(9)	0.3488(3)	-0.0412(3)	4.5(3)
C71	0.1140(7)	0.3583(3)	0.2992(3)	3.1(2)
C72	0.2195(7)	0.2879(3)	0.3443(3)	4.1(3)
C73	0.1025(10)	0.2466(4)	0.4079(4)	5.3(4)
C74	-0.0575(11)	0.2119(5)	0.3711(5)	7.1(4)
C75	-0.1560(9)	0.2838(6)	0.3302(4)	6.5(4)
C76	-0.0582(7)	0.3320(4)	0.2612(3)	4.8(3)
C8	0.2933(12)	0.2190(5)	0.2869(5)	6.8(4)
C9	0.3623(9)	0.3312(6)	0.3907(5)	6.5(4)
C10	-0.0480(11)	0.2763(5)	0.1841(4)	7.2(5)
C11	-0.1551(10)	0.4124(7)	0.2389(5)	7.7(5)

Tab. 6. Atomkoordinaten von **23a** mit den Standardabweichungen in Klammern; die Laufzahlen des zweiten Moleküls in der asymmetrischen Einheit sind jeweils um 50 erhöht. *B* ist definiert wie in Tab. 5

Atom	x	y	z	B
S1	0.8214(1)	0.0940(2)	0.6014(1)	5.2(1)
S2	0.8081(1)	-0.1943(2)	0.5749(1)	8.1(1)
O1	0.6877(4)	0.2856(4)	0.4732(2)	6.2(4)
O2	0.6017(3)	0.0738(4)	0.6456(2)	5.7(3)
N1	0.6985(4)	0.1531(4)	0.5327(2)	5.1(4)
N2	0.7325(4)	-0.0032(4)	0.6075(2)	4.3(3)
C1	0.7284(5)	0.2445(6)	0.5044(3)	4.8(5)
C2	0.8262(4)	0.2629(4)	0.5306(2)	3.5(4)
C3	0.7793(4)	0.1654(5)	0.5556(2)	4.3(4)
C4	0.6443(4)	-0.0026(5)	0.6296(2)	4.0(4)
C5	0.6336(4)	-0.1320(4)	0.6226(2)	3.4(3)
C6	0.7314(4)	-0.1191(5)	0.5895(2)	4.0(4)
C7	0.9135(5)	0.2239(5)	0.5023(2)	5.0(4)
C8	0.8905(7)	0.1079(7)	0.4817(4)	7.4(7)
C9	0.8304(7)	0.3024(7)	0.4635(4)	8.2(8)
C10	1.0083(6)	0.2118(6)	0.5258(4)	6.7(7)
C11	0.8276(5)	0.3766(5)	0.5573(2)	5.3(4)
C12	0.7301(7)	0.3936(7)	0.5785(4)	7.6(7)
C13	0.8419(7)	0.4791(7)	0.5281(4)	8.3(8)
C14	0.9048(6)	0.3781(7)	0.5948(4)	6.9(6)
C15	0.6500(4)	-0.1950(5)	0.6682(2)	4.1(4)
C16	0.7342(6)	-0.1381(7)	0.6945(4)	6.4(6)
C17	0.6771(7)	-0.3188(7)	0.6627(4)	7.4(7)
C18	0.5623(7)	-0.1895(8)	0.6960(4)	8.4(8)
C19	0.5465(4)	-0.1605(5)	0.5899(2)	4.1(4)
C20	0.4488(6)	-0.1280(7)	0.6086(4)	6.6(6)
C21	0.5444(5)	-0.2846(6)	0.5761(4)	5.5(5)
C22	0.5551(6)	-0.0901(6)	0.5481(4)	5.2(5)
S51	0.7459(1)	0.1478(1)	0.8521(1)	5.6(1)
S52	0.5519(1)	-0.0327(2)	0.8201(1)	6.0(1)
O51	0.8833(4)	0.0891(4)	0.7104(2)	8.2(4)
O52	0.8441(3)	-0.0657(4)	0.8113(2)	5.6(3)
N51	0.8129(4)	0.0503(4)	0.7779(2)	5.4(4)
N52	0.7232(4)	0.0091(4)	0.8627(2)	4.3(3)
C51	0.8516(5)	0.1232(5)	0.7451(2)	5.5(5)
C52	0.8367(4)	0.2336(5)	0.7718(2)	4.8(4)
C53	0.7968(4)	0.1395(5)	0.8018(2)	4.2(4)
C54	0.7703(5)	-0.0716(5)	0.8900(2)	4.6(4)
C55	0.6855(4)	-0.1559(4)	0.8913(2)	3.5(3)
C56	0.6442(4)	-0.0593(5)	0.8516(2)	4.5(4)
C57	0.7536(5)	0.3069(5)	0.7499(2)	6.8(5)
C58	0.6662(6)	0.2334(7)	0.7374(4)	7.6(7)
C59	0.7837(7)	0.3617(8)	0.7075(5)	10.3(8)
C60	0.7159(6)	0.3962(7)	0.7815(4)	7.7(7)
C61	0.9363(5)	0.2815(6)	0.7908(3)	7.9(6)
C62	0.9993(7)	0.1877(7)	0.8098(5)	9.5(8)
C63	0.9927(7)	0.3359(8)	0.7533(5)	10.7(8)
C64	0.9258(7)	0.3673(7)	0.8276(4)	9.4(8)
C65	0.6266(4)	-0.1710(5)	0.8246(2)	4.9(4)
C66	0.5927(6)	-0.0549(7)	0.9408(4)	6.0(6)
C67	0.5379(6)	-0.2449(7)	0.9178(4)	6.9(6)
C68	0.6917(6)	-0.2205(7)	0.9623(4)	6.7(6)
C69	0.7195(4)	-0.2610(5)	0.8537(2)	4.4(4)
C70	0.7683(6)	-0.3531(7)	0.8823(4)	6.8(6)
C71	0.6356(6)	-0.3143(7)	0.8271(4)	6.7(6)
C72	0.7842(6)	-0.2239(7)	0.8209(4)	6.8(6)

Folgende Kristalldaten wurden bestimmt:

<b>15b</b> : $a = 793.3(2)$ pm	<b>23a</b> : $a = 1376.4(2)$ pm
$b = 1558.7(3)$ pm	$b = 1178.9(2)$ pm
$c = 1621.9(4)$ pm	$c = 3034.6(3)$ pm
	$\beta = 92.18(2)^\circ$
$V = 2.01 \cdot 10^9$ pm <sup>3</sup>	$V = 4.921 \cdot 10^9$ pm <sup>3</sup>
$Z = 4$	$Z = 8$ mit 2 Molekülen in der asymmetrischen Einheit.
$d_{\text{ber.}} = 1.31$ g · cm <sup>-3</sup>	$d_{\text{ber.}} = 1.15$ g · cm <sup>-3</sup>

Für die abschließende Verfeinerung standen 1630 bzw. 4802 Strukturamplituden zur Verfügung. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Direktmethode über das Rechenprogramm MULTAN<sup>35</sup> gelöst. Nach der Verfeinerung der erhaltenen Atomlagen wurden über eine Differenz-Fourier-Synthese<sup>36</sup> die Wasserstoffatomlagen bestimmt. Die abschließende Verfeinerung konvergierte für **15b** bei  $R = 0.037$  bzw.  $R_w = 0.028$  und für **23a** (ohne Wasserstoffatome) bei  $R = 0.09$  bzw.  $R_w = 0.07$  (Atomkoordinaten s. Tab. 5, 6).

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 75540-67-9 / **1b**: 54439-99-5 / **1c**: 16797-75-4 / **1d**: 72826-60-9 / **1e**: 83357-75-9 / **1f**: 54440-00-5 / **1g**: 57738-75-7 / **1h**: 69515-07-7 / **2a**: 14773-85-4 / **2b**: 2845-62-7 / **2c**: 4083-64-1 / **2d**: 3611-92-5 / **2e**: 100-28-7 / **2f**: 56309-54-7 / **2g**: 22959-53-1 / **3b**: 77297-97-3 / **3c**: 112221-97-3 / **3d**: 112221-99-5 / **3e**: 112222-01-2 / **3f**: 112222-04-5 / **3g**: 112222-06-7 / **3h**: 112222-08-9 / **3i**: 77297-98-4 / **3j**: 112222-10-3 / **3k**: 112222-11-4 / **3l**: 112222-13-6 / **3m**: 112222-15-8 / **3n**: 77297-99-5 / **3o**: 77298-00-1 / **3p**: 112221-20-2 / **3q**: 77298-01-2 / **3r**: 77298-07-8 / **5a**: 112221-96-2 / **5b**: 112221-98-4 / **5c**: 112222-12-5 / **5d**: 112222-14-7 / **5e**: 112222-27-2 / **5f**: 112222-28-3 / **6b**: 1424-53-9 / **7b**: 19824-34-1 / **7c**: 73683-20-2 / **8a**: 112222-05-6 / **8b**: 112222-25-0 / **8c**: 112222-26-1 / **9a**: 112247-05-9 / **9b**: 112222-00-1 / **9c**: 112222-02-3 / **9d**: 112222-09-0 / **9e**: 112222-16-9 / **9f**: 112222-18-1 / **9g**: 112222-29-4 / **11**: 3230-65-7 / **12a**: 112222-30-7 / **12b**: 112222-31-8 / **15a**: 112222-03-4 / **15b**: 112222-17-0 / **15c**: 112222-19-2 / **15d**: 112222-21-6 / **15e**: 112222-23-8 / **16a**: 882-33-7 / **16b**: 103-19-5 / **17**: 112222-20-5 / **18a**: 112222-07-8 / **18b**: 112222-22-7 / **18c**: 112222-24-9 / **19a**: 59631-44-6 / **19b**: 59631-45-7 / **19c**: 112295-50-8 / **19d** (E-Isomer): 112222-34-1 / **19d** (Z-Isomer): 112222-42-1 / **20a**: 1495-51-8 / **20b**: 1189-71-5 / **22a**: 77298-02-3 / **22b**: 77298-03-4 / **22b** (N-Ethyl-Deriv.): 112222-40-9 / **22c**: 112222-32-9 / **22d**: 77298-04-5 / **22e**: 112222-33-0 / **23a**: 112222-37-4 / **23b**: 112222-38-5 / **23c**: 112222-39-6 / **25** (E-Isomer): 112222-35-2 / **25** (Z-Isomer): 112222-43-2 / **26**: 112222-36-3 / **27**: 112222-41-0 / Cyanursäure: 108-80-5

- XXVIII. Mitteilung: E. Schaumann, E. Kausch, K.-H. Klaska, R. Klaska, J. Eck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 405.
- H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1967.
- E. Schaumann in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E11 (D. Klamann, Ed.), S. 233, Thieme, Stuttgart 1985.
- M. S. Raasch, *Chem. Commun.* **1966**, 577; *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3470.
- Kurzmitteilung: E. Schaumann, A. Röhr, G. Adiwidjaja, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 4247.
- E. Schaumann, R. Ketcham, *Angew. Chem.* **94** (1982) 231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 225.
- K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **299** (1966) 174.
- E. Schaumann, J. Ehlers, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1000.
- R. Huisgen, *Z. Chem.* **8** (1968) 290.
- A. van Camp, D. Goossens, M. Moya-Portuguez, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3081.
- J. L. Flippen, *Phosphorus Sulfur* **3** (1977) 185.
- N. D. A. Walshe in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton, W. D. Ollis, Ed.), Bd. 4, S. 839, 846, Pergamon, Oxford 1979.
- Neuere Übersichten: D. N. Dhar, K. S. K. Murthy, *Synthesis* **1986**, 437; A. Kamal, P. B. Sattur, *Heterocycles* **26** (1987) 1051.
- Vgl. R. Graf, *Liebigs Ann. Chem.* **661** (1963) 111.
- Vgl. T. Durst, M. J. O'Sullivan, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 2043.

- <sup>16)</sup> A. Gieren, K. Burger, W. Thenn, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 399.
- <sup>17)</sup> L. E. Moss, R. A. Jacobson, *Cryst. Struct. Commun.* **10** (1981) 1545.
- <sup>18)</sup> W. Walter, H. W. Meyer, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 462.
- <sup>19)</sup> M. T. M. El-Wassimy, K. A. Jørgensen, S.-O. Lawesson, *Tetrahedron* **39** (1983) 1729.
- <sup>20)</sup> R. Graf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 172; E. J. Moriconi, C. C. Jalandoni, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3796.
- <sup>21)</sup> R. Giger, R. Rubinstein, D. Ginsburg, *Tetrahedron* **29** (1973) 2393; M. M. Campbell, R. G. Marcus, K. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1978**, 817; T. N. Srinivasan, K. R. Rao, P. B. Sattur, *Synth. Commun.* **16** (1986) 543.
- <sup>22)</sup> E. Schaumann, J. Ehlers, H. Mrotzek, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1734.
- <sup>23)</sup> E. Schaumann, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2755.
- <sup>24)</sup> E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1746. Vorversuch zur Reaktion mit **2a**: F.-F. Grabley, *Dissertation*, Univ. Hamburg 1978.
- <sup>25)</sup> E. Schaumann, S. Harto, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2698.
- <sup>26)</sup> G. Lohaus, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2791.
- <sup>27)</sup> W. H. Daly, H. J. Hölle, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1599.
- <sup>28)</sup> R. Lattrell, G. Lohaus, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2800.
- <sup>29)</sup> E. Schaumann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 906.
- <sup>30)</sup> M. S. Newman, A. Arkell, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, (1960) 2498.
- <sup>31)</sup> W. Kirmse, W. Spaleck, *Angew. Chem.* **93** (1981) 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 776.
- <sup>32)</sup> R. L. Hillard III, C. A. Parnell, K. P. C. Vollhardt, *Tetrahedron* **39** (1983) 905.
- <sup>33)</sup> E. Schaumann, M. Möller, *Chem. Ber.* **121** (1988) 701, nachstehend.
- <sup>34)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52688, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>35)</sup> G. Germain, P. Main, M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **27** (1971) 368.
- <sup>36)</sup> G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Univ. Cambridge 1976.

[281/87]