

276. Herstellung und Reaktionen der valenzpolaromeren Verbindung (4, 4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium)-2-thiolat \rightleftharpoons (1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl)-isothiocyanat aus 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin und Schwefelkohlenstoff

von **Stanislav Chaloupka, Heinz Heimgartner** und **Hans Schmid**

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

und **Helmut Link, Peter Schönholzer** und **Karl Bernauer**

Forschungsabteilung der *F. Hoffmann-La Roche & Cie AG*, CH-4002 Basel

(2. VIII. 76)

Synthesis and reactions of the valence polaromeric compound (4,4-dimethyl-2-thiazoline-5-dimethyliminium)-2-thiolate \rightleftharpoons 1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-ethyl isothiocyanate from 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine and carbon disulfide. – *Summary.* 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (**1**) reacts with carbon disulfide to give crystals which have the dipolar structure **3a** [(4,4-dimethyl-2-thiazoline-5-dimethyliminium)-2-thiolate, *Scheme 1*]. In solution, the non-dipolar (charge-free) isomeric form **3b** (1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-ethyl isothiocyanate) is almost exclusively populated. Reaction products are derived from both forms: Derivatives of **3a** are the hydrolysis product **6**, the sodium borohydride reduction product **7** and the methylation products **9** and **10**, respectively (*Scheme 2*). The isothiocyanate form **3b** is responsible for the various reaction products with amines (*Scheme 3*). One of the reaction products with ammonia, namely **20**, is also obtained by the reaction of **1** with thiocyanic acid.

Thermolysis of the azirine/carbon disulfide adduct **3** leads to 2-dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazoline-5-thione (**17**) in high yield. A possible mechanism is outlined in *Scheme 4*. The same compound is also formed by rearrangement of **3** under the catalytic influence of dimethylamine. Its structure has been established by X-ray crystallography (section 4). Again a rearrangement is involved in the reductive (NaBH_4) conversion of **17** to **7**, the direct reduction product of the dipolar species **3a** (*Scheme 5*).

The isothiocyanate form **3b** is able to react with a second molecule of 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine (**1**) to yield compound **25**, which in the crystalline or dissolved state appears to be almost entirely populated by the carbodiimide form with structure **25b** (*Scheme 7*), though all reaction products of **25** (reduction with sodium borohydride, addition of water or hydrogen sulfide, *Schemes 7* and *8*) are derived from the dipolar form **25a**, not detectable as such; here again therefore there is a dynamic equilibrium **25a** \rightleftharpoons **25b**.

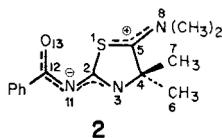
The two forms of adduct **3**, namely **3a** and **3b**, are obviously very easily interconverted at room temperature and therefore can be considered as valence polaromeric forms (section 5). A classification of the dipolar (zwitterionic) form is given, which allows a comparison of various dipolar species and gives an indication of charge stabilization by delocalization.

The versatile reactivity of the 3-dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirine/carbon disulfide adduct is demonstrated by the fact that with simple reagents approximately 25 derivatives have been obtained, most of them being new heterocyclic compounds.

1. Einleitung. – Im Zusammenhang mit andern Untersuchungen [1] über das von Ghosez [2] erstmals hergestellte 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) haben wir vor einiger Zeit auch Reaktionen dieses Azirins mit Heterokumulenen

studiert. Unabhängig davon wurden ähnliche Untersuchungen von *Schaumann et al.* ausgeführt [3].

In einer vorangehenden Mitteilung [4] wurde gezeigt, dass das Azirin **1** mit Benzoylisothiocyanat die dipolare Verbindung (4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium)-2-benzamidat *) der Formel **2** gibt. Diese ist durch eine Kristallstruktur-Analyse gesichert [4]. In dieser Verbindung sind die zwei Ladungen in der angegebenen Weise optimal delokalisiert.



2

Im nachfolgenden berichten wir über die Struktur des Reaktionsproduktes von **1** mit Schwefelkohlenstoff und dessen Umsetzungen.

2. Additionsprodukt aus 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (1) und Schwefelkohlenstoff. – Bei der Umsetzung von **1** mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei 0° bilden sich in 77% Ausbeute wenig stabile, gelblich gefärbte Kristalle vom Smp. 108–111° der Zusammensetzung C₇H₁₂N₂S₂ (Verbindung **3a**). Diese Verbindung (Smp. 105–107°) wurde auch von *Schaumann et al.* erhalten [3]¹⁾. Im KBr-IR.-Spektrum werden intensive Banden bei 1610 und 1538 cm⁻¹ beobachtet. Das KBr-IR.-Spektrum der Verbindung **2** zeigt in derselben Region starke Banden bei 1608, 1587 und 1541 cm⁻¹ ²⁾. Die Banden bei 1610 und 1538 cm⁻¹ in **3a** entsprechen offensichtlich denjenigen bei 1608 und 1541 cm⁻¹ in **2**, und sind einer Gruppierung C^{δ+}≡N< und C=N zuzuordnen (vgl. Fussnote 2). Die Chloroform-Lösung des Azirin/Schwefelkohlenstoff-Adduktes zeigt eine sehr starke, breite Bande bei 2086 cm⁻¹, die von einer Isothiocyanat-Gruppierung stammen muss. Eine weitere starke Bande bei 1510 cm⁻¹ ist der Thioamid-Gruppierung zuzuordnen [5]. Im ¹H-NMR.-Spektrum (CDCl₃, ca. 32°)³⁾ wird ein schwach verbreitertes s bei 3,55 (N(CH₃)₂) und ein scharfes s bei 1,88 ppm (C(CH₃)₂) beobachtet. Im ¹³C-NMR.-Spektrum (CDCl₃, 0°)⁴⁾ werden folgende Signale beobachtet: 199,3 (C der Thioamid-

*) *Anmerkung der Redaktion:* In [4] wurde diese Verbindung als 4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium-2-benzcarboxamidat angegeben; diese Bezeichnung muss aufgrund der IUPAC-Nomenklaturregeln durch die hier eingeführte ersetzt werden.

¹⁾ Dem Stoff wurde die Formel **a** (*Schema 1*) zugeteilt. *Anmerkung bei der Korrektur:* In der Zwischenzeit wurde durch eine Kristallstrukturbestimmung die Formel **3a** bewiesen. Wir danken Herrn Dr. E. *Schaumann* für diese Privatmitteilung.

²⁾ In der Arbeit [4] wurde die Angabe der starken Banden bei 1541 cm⁻¹ vergessen; die Bande bei 1620 cm⁻¹ ist nur schwach ausgebildet. Die Bandenzuordnung ist wie folgt: 1608 (C(5)≡N<^{δ+}), 1587 (C=O in der Gruppierung O(13)–C(12)–N(11)) und 1541 cm⁻¹ (C=N in der Gruppierung N(3)–C(2)–N(11)).

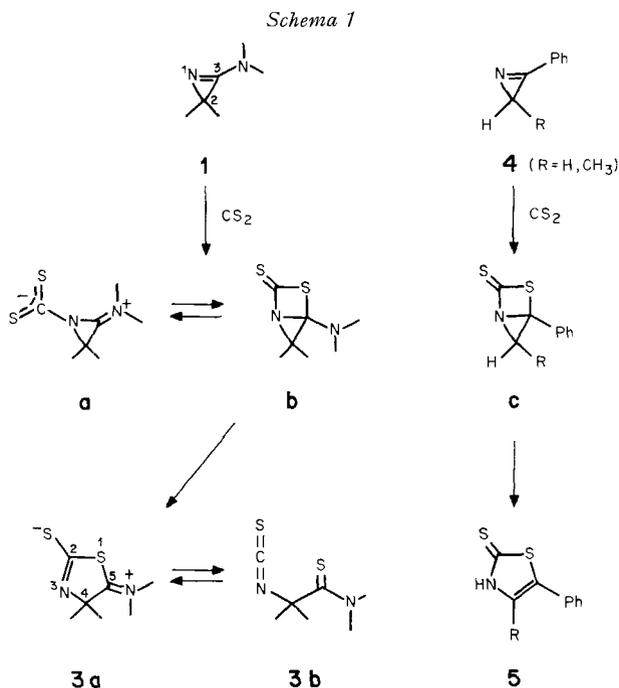
³⁾ Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm bezogen auf internes Tetramethylsilan (TMS); Kopplungskonstanten *J* in Hz; *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *qa* = Quartett und *m* = Multipllett.

⁴⁾ ¹³C-NMR.-Spektren bei 25,2 MHz; Angabe der chemischen Verschiebungen der Protonenkoppelten Signale in ppm bezogen auf internes TMS = 0.

Gruppierung [6]), 134,7 (C der Isothiocyanat-Gruppierung [7]), 66,5 ($C(CH_3)_2$), 47,5 und 43,9 ($N(CH_3)_2$) und 32,1 ppm ($C(CH_3)_2$). Die beiden Signale bei 47,5 und 43,9 ppm koaleszieren bei etwa 50° . Das ^{13}C -NMR.-Spektrum eines Präparates, das aus einem mit ca. 50% ^{13}C angereicherten Schwefelkohlenstoff erhalten worden ist, zeigt die erwartete Intensitätssteigerung des Signales bei 134,7 ppm; die Intensitäten der andern Signale sind nicht verändert. Im Massenspektrum findet man Pike bei m/e 188 (M^+), 129 ($M^+ - HNCS$), 100 ($M^+ - CSN(CH_3)_2$) und als Basispek 88 ($CSN(CH_3)_2^+$). Im Spektrum von ^{13}C -**3** sind nur die Pike bei m/e 188 und 100 um 1 amu verschoben.

Aus den obigen Daten folgt, dass die bei der Umsetzung von **1** mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Kristalle die dipolare Struktur (4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium)-2-thiolat (**3a**) besitzen. In Chloroform und Acetonitril hingegen ist die nicht dipolare (ungeladene) Struktur (1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl)-isothiocyanat (**3b**) populiert. In dieser ist bei Raumtemperatur die Rotation um die Thioamid-Gruppierung behindert. Das Massenspektrum des Additionsproduktes leitet sich von der Struktur **3b** ab. Auf die Valenztautomerie (Valenzpolaromerie) $3a \rightleftharpoons 3b$ werden wir im Abschnitt 5 näher eingehen.

Die Bildung von **3** lässt sich, wie in *Schema 1* angegeben, formulieren. Die Additionsreaktion erfolgt erwartungsgemäss regiospezifisch. Ob diese *via* die dipolare Verbindung **a** oder im Sinne einer konzertierten $[2 + 2]$ -Cycloaddition direkt zum Zwischenprodukt **b** verläuft, ist unbekannt. Treibende Kraft der Umwandlung von **b** in die dipolare Verbindung **3a** ist zweifellos der Abbau der grossen Ringspannung in **b**. Kürzlich wurde von *Nair & Kim* die Bereitung der Additionsprodukte **5** (*Schema 1*) durch längeres Erhitzen von 3-Phenyl-2*H*-azirinen **4** mit Schwefelkohlen-



stoff auf 100° beschrieben [8]. Zwischenprodukte sind die Verbindungen **c**, die unter Ringöffnung und Protonenverschiebung in die Thiazolinthion-Derivate **5** übergehen.

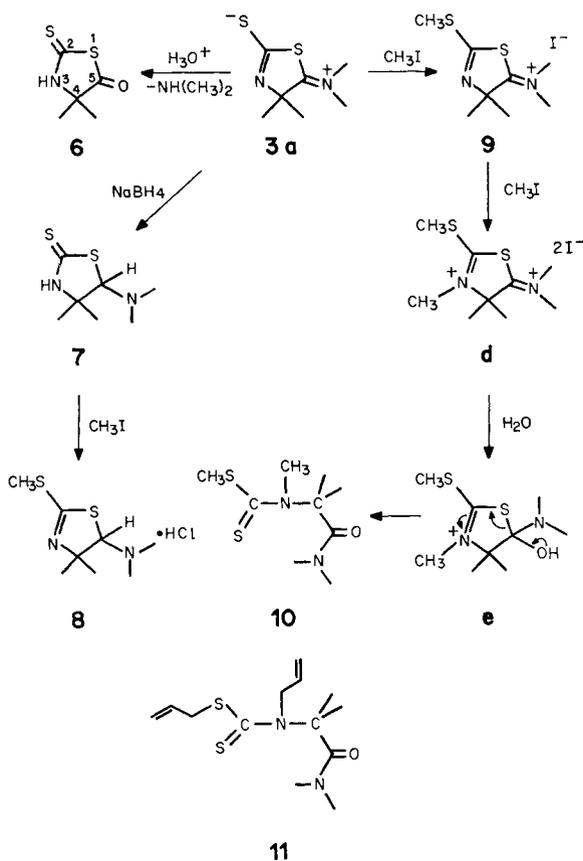
3. Umsetzungen des Azirin/Schwefelkohlenstoff-Additionsproduktes **3**. –

3.1. *Zu Verbindungen, die sich von der dipolaren Form **3a** ableiten.* Die säurekatalysierte Hydrolyse von **3** liefert in sehr guter Ausbeute die bekannte Verbindung 4,4-Dimethyl-5-oxo-thiazolidin-2-thion (**6**, *Schema 2*) [9]. Mit Natriumborhydrid wird ebenfalls in sehr guter Ausbeute 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-thiazolidin-2-thion (**7**) erhalten. Dieses liefert mit Methyljodid in 2-Propanol ein öliges Methylierungsprodukt, das als kristallisiertes Hydrochlorid (**8**) isoliert und charakterisiert wurde. Die Konstitution der erwähnten Produkte folgt aus Analysen und spektralen Daten: Die infrarote (CHCl₃) C=S-Absorption von **7** liegt bei 1032 cm⁻¹ und damit nahe bei derjenigen von **6** (1040 cm⁻¹). Das ¹H-NMR.-Spektrum ist durch ein breites NH-s bei 8,40 und durch ein s bei 4,60 ppm (H-C(5)) gekennzeichnet. Im Spektrum von **7**, das aus einem am C(2) zu etwa 50% ¹³C-markierten **3** dargestellt wurde, ist für H-C(5) neben dem s bei 4,60 (ca. 0,5 H) noch ein *d* bei 4,60 ppm mit *J* = 4 Hz zu erkennen, das auf Kopplung mit ¹³C(2) beruht. Im ¹³C-NMR.-Spektrum lassen sich folgende Signale erkennen: 198,37 (s, C(2)); sehr verstärkt im Spektrum des aus ¹³C-**3** gewonnenen Reduktionsproduktes), 89,80 (*d*, C(5)), 69,46 (s, C(4)), 41,26 (*q*, N(CH₃)₂) und 21,18 ppm (*qa*, C(CH₃)₂). Das Methylierungsprodukt **8** zeigt im IR. die (S)₂C=N-Bande bei 1588 cm⁻¹ (vgl. [10]). Im ¹H-NMR.-Spektrum (DMSO-d₆) absorbiert H-C(5) jetzt bei 5,80 und CH₃S bei 2,72 ppm. Im ¹³C-NMR.-Spektrum zeigt letzteres ein Signal bei 16,5 ppm, charakteristisch für diese Gruppierung [7].

Bei der Behandlung von **3** mit Methyljodid bei -40° wird 4,4-Dimethyl-2-methylthio-2-thiazolin-5-dimethyliminium-jodid (**9**) erhalten (64%). Im IR.-Spektrum (KBr) sind charakteristisch die Absorptionen bei 1647 (C=N⁺) und 1594 cm⁻¹ ((S)₂C=N). ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren sind mit der Struktur in Einklang; die SCH₃-Gruppierung wird bei 2,63 bzw. bei 15,5 ppm registriert. Auch das Massenspektrum ist mit der Struktur **9** vereinbar. Wird die Methylierung von **3** mit überschüssigem Methyljodid und Kaliumcarbonat in Aceton bei Raumtemperatur ausgeführt und anschliessend unter Verwendung von Wasser aufgearbeitet, so resultiert in guter Ausbeute N-(1-Dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-N-methyl-dithiocarbaminsäuremethylester (**10**), dessen IR.-Spektrum durch die tertiäre Amidbande bei 1638, die C-N-Bande bei 1573 und die C=S-Bande bei 1173 oder 1114 cm⁻¹ [11] charakterisiert ist. Das ¹H-NMR.-Spektrum steht mit der Konstitution **10** in Einklang. Die Zuordnung der Signale wird durch das Spektrum der Hexadeuterioverbindung **10-d₆** bestätigt, die ausgehend von Trideuteriomethyljodid bereitet worden ist. Dasselbe trifft für die Interpretation des Massenspektrums zu, das Pike für die Fragment-Ionen (M⁺ - SCH₃) bzw. (M⁺ - SCD₃), (M⁺ - CON(CH₃)₂), CH₂(CH₃)CN(CH₃)CS⁺ bzw. CH₂(CH₃)CN(CD₃)CS⁺, SCHN(CH₃)₂⁺ bzw. SCHN(CH₃)(CD₃)⁺ und CON(CH₃)₂⁺ zeigt.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Allylbromid auf **3** und hydrolytischer Aufarbeitung resultiert N-Allyl-N-(1-dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-dithiocarbaminsäure-allylester (**11**), der das erwartete spektrale Verhalten zeigt. Die wahrscheinliche Bildungsweise für **10** bzw. **11** ist in *Schema 2* wiedergegeben.

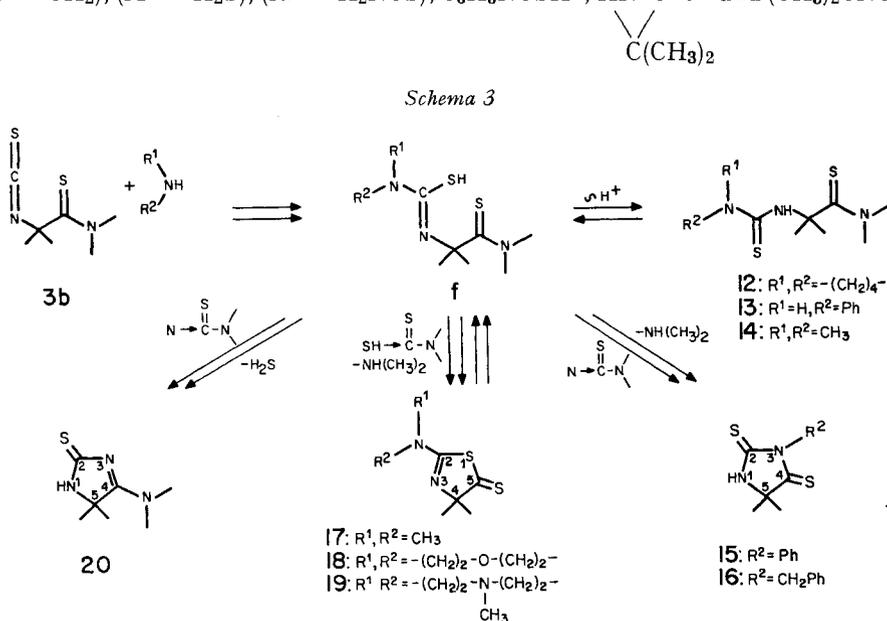
Schema 2



3.2. Zu Verbindungen, die sich von der Isothiocyanatform **3b** ableiten. Mit Aminen entstehen aus dem Azirin/Schwefelkohlenstoff-Additionsprodukt **3** verschiedene Reaktionsprodukte (Schema 3). Mit Pyrrolidin resultiert in hoher Ausbeute das «normale» Additionsprodukt an die Isothiocyanat-Gruppierung in **3b**, nämlich 2,2-Dimethyl-N',N'-tetramethylen-1,4-dithiohydantoinsäure-dimethylamid (**12**). Seine Konstitution folgt aus den Analysen und den spektralen Daten, insbesondere dem Massenspektrum mit Fragment-Ionen-Piken für $(M^+ - \text{CSN}(\text{CH}_2)_4)^+$, $\text{NHCSN}(\text{CH}_2)_4^+$ und $\text{CSN}(\text{CH}_2)_4^+$. Auch beim Umsatz mit Anilin bildet sich das entsprechende Dithioamid **13** (Schema 3) als Hauptprodukt (35%). Daneben lässt sich in 15% Ausbeute 5,5-Dimethyl-3-phenyl-2,4-dithiohydantoin (**15**) isolieren. Letzteres entsteht in fast quantitativer Ausbeute beim Erhitzen von **13** auf 120° (vgl. [12]).

Ein zu **15** analoger Heterocyclus der Formel **16** resultiert bei der Umsetzung von **3** mit Benzylamin in 32% Ausbeute. Die Konstitution der beiden Heterocyclen **15** und **16** lässt sich aus den spektralen Daten ableiten (s. exper. Teil). Im Massenspektrum von **16** sind vor allem die Fragment-Ionen $(M^+ - \text{HNCS})$ und $\text{S}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$.

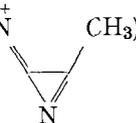
wichtig; im Massenspektrum von **15** treten die folgenden Fragment-Ionen auf: $(M^+ - CH_2)$, $(M^+ - H_2S)$, $(M^+ - H_2NCS)$, $C_6H_5NCSH^+$, $HN-C=S^+$ und $(CH_3)_2CNCS^+$.



2-Amino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thione, nämlich die Verbindungen **18** und **19** (Schema 3), erhält man bei der Umsetzung von **3** mit Morpholin bzw. N-Methylpiperazin in 49% bzw. 35% Ausbeute. Beide Verbindungen zeigen hinsichtlich des UV.-, der IR.- und der ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren grosse Ähnlichkeiten mit dem Produkt **17** (s. unten). C(5) von **18** absorbiert im ^{13}C -NMR.-Spektrum wiederum bei sehr tiefem Feld, nämlich bei 250,9 ppm. Intensivster Pik im Massenspektrum von **18** ist $(M^+ - \text{CS}_2)$; im Spektrum von **19** ist der Pik des Fragment-Ions $(M^+ - \text{CH}_3 - \text{CS}_2)$ intensiv (96%).

Bei der Umsetzung von **3** mit überschüssigem Dimethylamin in Toluol bei Raumtemperatur wird das Thioharnstoff-Derivat **14** (Schema 3) erhalten, das in üblicher Weise charakterisiert wurde (vgl. exper. Teil). Schon beim Stehen bei Raumtemperatur spaltet **14** Dimethylamin ab unter Ausbildung des 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thions (**17**). Dieselbe Verbindung wird auch beim Erhitzen von reinem **3** unter Argon auf 100° oder beim langen Stehenlassen bei Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute erhalten. Die Verbindung **17** haben wir als Schlüsselsubstanz besonders ausführlich charakterisiert. Der Stoff gibt ein kristallisiertes Pikrat, aus dem sich die Base **17** unverändert freisetzen lässt. Im Abschnitt 4 dieser Arbeit ist die Kristallstrukturbestimmung dieses Pikrates wiedergegeben. Die Konstitution von **17** steht somit fest. Von Interesse sind IR.- und ^{13}C -NMR.-Spektren. Ersteres zeigt in Chloroform die C=N-Absorption bei 1627 (vgl. z. B. [13]) sowie die C=S-Absorption bei 1109 cm^{-1} . Im ^{13}C -NMR.-Spektrum erscheint C(5) unerwartet tief bei 252,6 ppm, ähnlich wie in Thiocampher ($\delta_{\text{CS}} = 269,0\text{ ppm}$ [14]). Aus der Röntgen-Strukturanalyse des Salzes ergibt sich, dass die C, S-Doppelbindung kurz, d. h. nicht delokalisiert

ist. C(2) absorbiert bei 155,0, C(4) bei 92,1, N(CH₃)₂ bei 39,1 und C(CH₃)₂ bei 30,8 ppm. Die Zuordnung der Signale wird bestätigt durch den Befund, wonach im Spektrum des thermischen Umlagerungsproduktes aus 2-[¹³C]-**3** das Signal bei 155,0 ppm (C(2)) mit verstärkter Intensität auftritt. Das Massenspektrum von **17** ist durch die Pike M^+ , $(M^+ - \text{CH}_3)$, $(M^+ - \text{CS}_2)$ und m/e 97 ($M^+ - \text{CS}_2 - \text{CH}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N}^+$



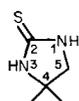
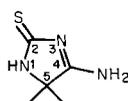
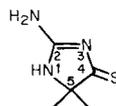
gekennzeichnet. Alle diese Pike finden sich im Spektrum des aus 2-[¹³C]-**3** bereiteten Umlagerungsproduktes um 1 amu nach höherer Masse verschoben: Auch aus ¹³C-**17** wird im Massenspektrometer sofort ¹²CS₂ abgespalten, obwohl ¹³CS₂ für die Synthese von 2-[¹³C]-**3** verwendet worden war!

Stehenlassen von **17** mit überschüssigem Dimethylamin bei Raumtemperatur bewirkt Rückumwandlung in das Thioharnstoffderivat **14** (Schema 3). Es besteht somit bei Raumtemperatur das Gleichgewicht $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{17} + \text{Dimethylamin}$.

Hydrolyse von **17** führt zu 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-on (**21**, Schema 4) (farbloses Öl), das wiederum anhand der spektralen Daten identifiziert wurde. Im Massenspektrum sind wichtige Fragment-Ionen ($M^+ - \text{CO}$) und das Ion m/e 97, das auch im Spektrum von **17** auftritt.

Einen vierten Typ eines Reaktionsproduktes liefert die Umsetzung von **3** mit flüssigem Ammoniak bei Raumtemperatur, nämlich 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-thion (**20**, 19%, Schema 3), neben einer isomeren Verbindung C₇H₁₃N₃S vom Smp. 230° (Zers., 36%). **20** wurde in ca. 3% Ausbeute auch als Nebenprodukt der Umsetzung von **1** mit Schwefelkohlenstoff gefunden. Seine Struktur folgt aus dem IR.-Spektrum (NH, C=N und C=S-Banden), dem ¹H-NMR.-Spektrum, dem Massenspektrum mit Piken für die Fragment-Ionen ($M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{CN}$) und $(\text{CH}_3)_2\text{CCHN}(\text{CH}_3)_2^+$ sowie der reduktiven Überführung von **20** in das bekannte 4,4-Dimethyl-imidazolidin-2-thion (**22**) [15].

Für das Isomere vom Smp. 230° kommen aufgrund der spektralen Daten die beiden Formeln **23a** und **23b** in erster Linie in Frage. Von der Struktur **23b** könnte man erwarten, dass das ¹³C-Resonanzsignal von C=S ähnlich wie in der Verbindung

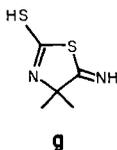
**22****23 a****23 b**

17 bei etwa 250 ppm liegt; die bei tiefstem Feld liegenden Signale werden jedoch bei 181,9 und 179,4 ppm, ähnlich wie bei **20**, gefunden, eine Beobachtung, die besser mit der Konstitution **23a** übereinstimmt.

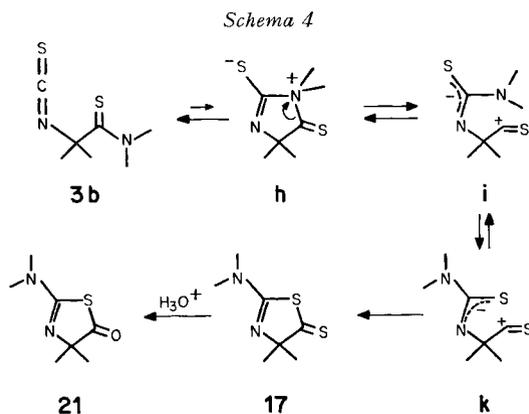
Die Bildungsweisen der verschiedenen Amin-Umsetzungsprodukte von **3** sind in Schema 3 wiedergegeben. Zwischenprodukte sind stets solche vom Typ **f**. Im Falle von Pyrrolidin, Anilin und überschüssigem Dimethylamin resultieren unter Protonenverschiebung die normalen Additionsprodukte **12**, **13** und **14**. Angriff des Schwefelatoms der Thiolgruppe auf die Thioamid-Gruppierung, gefolgt von Abspaltung

von Dimethylamin, liefert im Falle des Dimethylamin-, Morpholin- und N-Methylpiperazin-Adduktes die Heterocyclen **17**, **18** und **19**. Zumindest im Falle von Dimethylamin ist die Reaktion ($\mathbf{f} \rightleftharpoons \mathbf{17}$) reversibel. Angriff des Stickstoffatoms auf die Thioamid-Gruppierung im Anilin- bzw. Benzylamin-Addukt des Typs **f**, gefolgt von Dimethylamin-Abspaltung, führt zu **15** bzw. **16**. Nur im Falle des Ammoniak-Adduktes vom Typ **f** ist ein Angriff des N-Atoms auf die Thioamid-Gruppierung, gefolgt von Schwefelwasserstoff-Eliminierung, unter Bildung von **20** möglich. Da Schwefelwasserstoff eine bessere Weggangsgruppe darstellt als Dimethylamin, ist verständlich, dass die Verbindung vom Typ **15** ($R^2 = H$, 5,5-Dimethyl-2,4-dithiohydantoin) nicht beobachtet wird. Bei den Addukten der sekundären Amine ist aus sterischen Gründen der $N \rightarrow$ Thioamid-Angriff erschwert. Die Addukte stabilisieren sich entweder durch Protonenverschiebung (Pyrrolidin- und Dimethylamin-Fall, **12** bzw. **14**) oder durch $S \rightarrow$ Thioamid-Angriff, gefolgt von Dimethylamin-Abspaltung (Dimethylamin-, Morpholin- und N-Piperazin-Fall, **17**, **18** bzw. **19**). Das Addukt **f** mit Benzylamin als Komponente verhält sich wie dasjenige aus Ammoniak ($N \rightarrow$ Thioamid-Angriff); Stabilisierung ist aber hier nur durch Dimethylamin-Abspaltung zum Endprodukt **16** möglich. Das Anilin-Addukt des Typs **f** nimmt wegen der geringeren Nucleophilie des Anilinstickstoffatoms eine Zwischenstellung ein⁵⁾.

Bei der Bildung des Ammoniak-Adduktes vom Smp. 230° der Formel **23a** (oder **23b**) muss ein $N(CH_3)_2 \rightarrow NH_2$ -Austausch eingetreten sein. Dieser könnte *via* die dipolare Struktur **3a** unter intermediärer Bildung von **g** verlaufen.



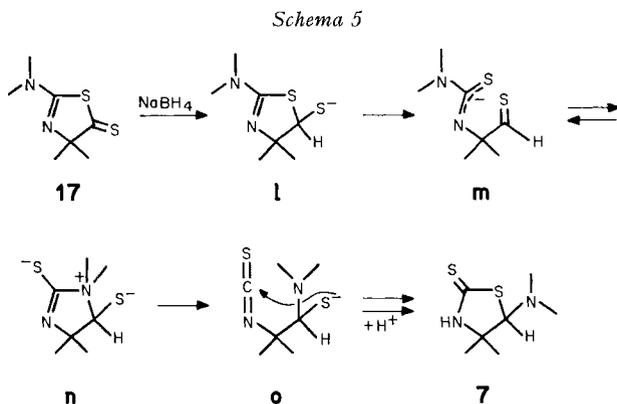
Für eine rein thermische, nicht katalysierte Umwandlung von **3** in **17** würde sich ein Weg gemäss *Schema 4* formulieren lassen. Möglich scheint auch ein Reaktions-



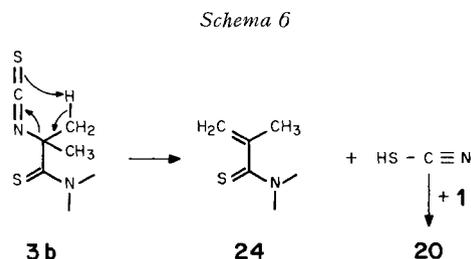
5) Möglich erscheint bei der Reaktion von **3b** mit Aminen auch eine intermediäre Bildung von Aziridin-thionen. Die zu erwartenden Folgeprodukte wurden jedoch nicht isoliert.

verlauf *via* das 1-Dimethylthiocarbamoyl-3,3-dimethyl-aziridin-thion als Zwischenprodukt (vgl. [16])⁶⁾.

Bemerkenswert ist die Beobachtung, wonach das Umlagerungsprodukt **17** mit Natriumborhydrid in 2-Propanol bei Raumtemperatur in 50% Ausbeute in das Reduktionsprodukt **7** aus **3a** (Schema 2) umgewandelt wird. Dieser Befund wurde durch unabhängige Experimente in Basel und Zürich erhärtet. Für diese reduktive Umwandlung von **17** in **7** ist vermutlich die in Schema 5 angegebene Reaktionsfolge, die ungefähr der Umkehrung der Reaktionsfolge in Schema 4 entspricht, verantwortlich.



Wie früher erwähnt, tritt das «Ammoniakprodukt» **20** als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) mit Schwefelkohlenstoff auf. Wie ist seine Bildung zu erklären? Man kann annehmen, dass **3b** *via* eine Retro-En-Reaktion gemäss Schema 6 Rhodanwasserstoffsäure und α -Methylthio-



acrylsäure-dimethylamid (**24**) bildet. Das Amid **24** wurde beim längeren Stehenlassen oder beim Erhitzen von **3** als Nebenprodukt der Umwandlung in **17** beobachtet. Seine Konstitution wurde anhand der spektralen Daten ermittelt (vgl. exper. Teil). Reaktion der Rhodanwasserstoffsäure mit dem Azirin **1** könnte, wenigstens formal, **20** ergeben. Diese Vermutung wird durch das Experiment bestätigt: Eine ätherische

⁶⁾ Die Umwandlung von **3** in **17** beim längeren Stehen unter Argon erfolgt vermutlich *via* Katalyse durch Dimethylamin, das bei teilweiser Hydrolyse von **3** zu **6** (Schema 2) in Freiheit gesetzt wird.

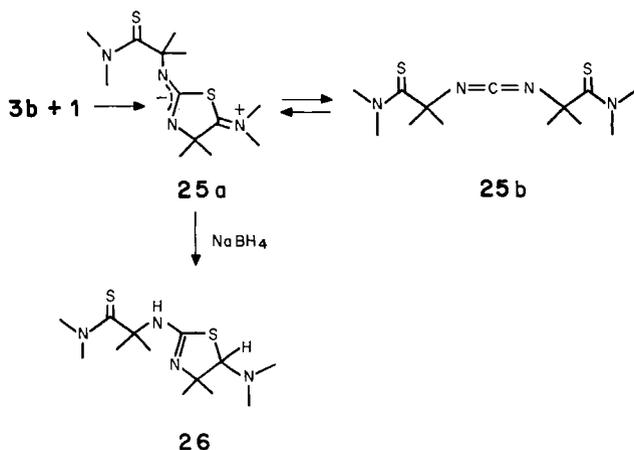
Lösung von Rhodanwasserstoff [17] gibt mit dem Azirin **1** in guter Ausbeute die Verbindung **20**7).

Die ungeladene Form **3b** des Azirin/Schwefelkohlenstoff-Adduktes **3** ist imstande, bei Raumtemperatur in Acetonlösung mit einer weiteren Molekel 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) zu reagieren: In 60% Ausbeute entsteht das 2:1-Addukt **25** (*Schema 7*) der Formel $C_{13}H_{24}N_4S_2$ vom Smp. 77,5–78,5°. In 67% Ausbeute erhält man die gleiche Verbindung beim längeren Stehenlassen eines Gemisches aus zwei Mol-Äquivalenten Azirin **1** und einem Mol-Äquivalent Schwefelkohlenstoff. Der kristalline Stoff zeigt in KBr eine starke infrarote Carbodiimid-Absorption bei 2100 cm^{-1} und eine C=S-Bande bei 1160 cm^{-1} . In Chloroform liegen die entsprechenden Banden bei 2110 und 1136 cm^{-1} . Daraus ist zu schliessen, dass das 2:1-Addukt sowohl in kristallisierter als auch in gelöster Form in der Carbodiimidstruktur **25b** vorliegt; die dipolare Form **25a** ist nicht in nachweisbarer Menge populiert. In **25a** ist die negative Ladung wesentlich schlechter stabilisiert als in **2**, das nur in der dipolaren Form vorliegt, und auch weniger gut als in **3a**. Auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Deuteriochloroform entspricht der symmetrischen Carbodiimidform **25b**: Es treten nur 2 Signale auf, nämlich ein breites s für die zwei $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - und ein scharfes s für die zwei $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen bei 3,50 bzw. 1,63 ppm. Im Massenspektrum (CI. (= Chemische Ionisation)) wird der $(M^+ + 1)$ -Pik bei m/e 301 beobachtet. Der Molekelionen-Pik fehlt im gewöhnlichen Massenspektrum; man findet die den Fragment-Ionen $(M^+ - \text{CSN}(\text{CH}_3)_2)$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^+$ und $\text{CSN}(\text{CH}_3)_2^+$ entsprechenden Pike bei m/e 212, 130 und 88.

Der Bildungsmechanismus von **25** aus dem Azirin **1** und dem Heterokumulenen **3b** entspricht demjenigen von **3** aus **1** und dem Heterokumulenen Schwefelkohlenstoff.

Vom 2:1-Addukt **25** gibt es offenbar nur Reaktionsprodukte, die sich von der dipolaren Form **25a** und nicht von der Carbodiimid-Form **25b** ableiten. Reduktion von **25** mit Natriumborhydrid in 2-Propanol führt zu 5-Dimethylamino-2-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylamino)-4,4-dimethyl-2-thiazolin (**26**, *Schema 7*),

Schema 7

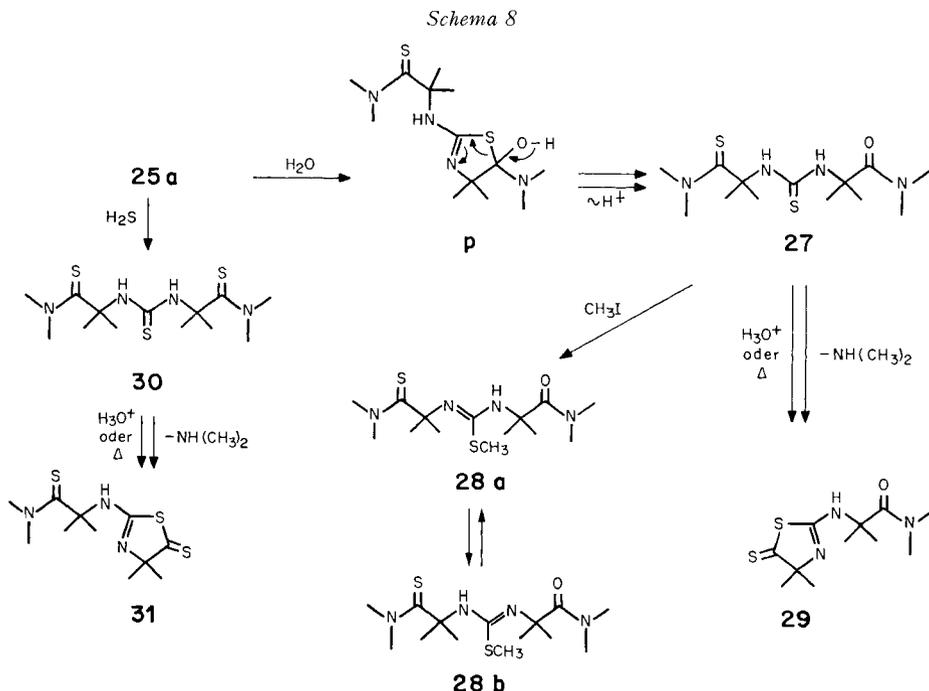


7) Vermutlich reagiert die tautomere Isothiocyansäure $\text{HN}=\text{C}=\text{S}$; der Mechanismus dieser Reaktion wird z. Z. näher untersucht.

das als kristallisiertes Fumarat isoliert werden kann. Die aus dem Salz freigesetzte Base schmilzt bei 113–114°. Ihr $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (DMSO-d_6) ist durch folgende Signale gekennzeichnet: 6,95 (NH), 4,67 (s, H-C(5)), 3,37 (breites s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ der Thioamidgruppe), 2,10 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ an C(5)) und Methylgruppen-Singulette im Bereich von 1,63–1,07 ppm. Das IR.-Spektrum enthält die Banden für NH, C=N und C=S in Thioamiden. Im Massenspektrum treten als charakteristische Fragment-Ionen-Pike m/e 214 ($M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{NCS}$), 213 ($M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{NHCS}$) und 157 ($M^+ - (\text{CH}_3)_2\text{NCSC}(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) auf.

Das Wasseranlagerungsprodukt (an **25**) leitet sich ebenfalls von der dipolaren Form **25 a** ab; es besitzt die Struktur **27** (Schema 8). (Das Wasseranlagerungsprodukt an **25 b**, ein Harnstoffderivat, hätte eine symmetrische Struktur.) Das IR.-Spektrum (1611 cm^{-1} , H-brückengebundenes tert. Amid), das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (3,60 und 3,52 ppm (2 breite s für $\text{CSN}(\text{CH}_3)_2$), 3,02 ppm (s, $\text{CON}(\text{CH}_3)_2$), 1,76 und 1,58 ppm (2 s, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$)) sowie das Massenspektrum (s. exper. Teil) stehen nur mit der Struktur **27** in Einklang. Mit Methyljodid entsteht das kristalline Isothioharnstoff-Derivat **28**, dessen spektrale Daten mit den Formeln **28 a** \rightleftharpoons **28 b** vereinbar sind (s. exper. Teil).

Beim Erhitzen oder durch Behandlung mit 3N Salzsäure bei 20° wird die offenkettige Verbindung **27** unter Abspaltung von Dimethylamin zum 2-Thiazolin-5-thion-Derivat **29** cyclisiert. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Behandlung von **25** mit 3N Salzsäure. Die Verbindung **29** zeigt im IR. (KBr) die C=N-Bande bei 1655, die C=O-Bande des tert. Amids bei 1622 und die C=S-Bande bei 1117 cm^{-1} . Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man die Resonanz für NH in der 5-ppm-Region und



die erwarteten Absorptionen der dreimal zwei Methylgruppen (s bei 3,07, 1,67 und 1,47 ppm). Wichtig ist auch hier das Massenspektrum (CI.), das den ($M^+ + 1$)-Pik zeigt; ferner werden Pike gefunden, die den Fragment-Ionen ($M^+ - \text{CON}(\text{CH}_3)_2$) und ($M^+ - \text{CS}_2$) entsprechen.

Mit Schwefelwasserstoff gibt **25** das symmetrische Thioharnstoff-Derivat **30**, dessen IR.- und NMR.-Spektrn mit der angegebenen Struktur übereinstimmen. Die Verbindung **30** cyclisiert sich beim Erhitzen oder bei der Behandlung mit Salzsäure zum 2-Thiazolin-5-thion-Derivat **31** (Schema 8), in Analogie zur Umwandlung **27** \rightarrow **29**⁸). Das ¹H-NMR.-Spektrum von **31** entspricht weitgehend demjenigen von **29**, ebenso wie das Massenspektrum. Das Massenspektrum von **30** ist durch einen ($M^+ - \text{NH}(\text{CH}_3)_2$)-Pik gekennzeichnet (thermische Umwandlung in **31**) und durch die Pike der letztgenannten Verbindung (s. exper. Teil).

4. Kristallstrukturbestimmung des Pikrates von 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (17). – *Kristalldaten.* Formel $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, Formelgewicht 417,41; Kristallsystem monoklin, Gittertyp primitiv, Raumgruppe $P2_1/c$; Zellkonstanten (Å und Grad): $a = 9,396 \pm 0,003$, $b = 17,117 \pm 0,004$, $c = 11,952 \pm 0,003$, $\beta = 109,41 \pm 0,03$; die Elementarzelle von $1813,00 \text{ Å}^3$ enthält 4 Molekeln; Kristalle gelb.

Diffraktometerdaten. Siehe [18].

Bestimmung der Struktur. Anzahl gemessener Reflexe 2849; Anzahl als beobachtet angenommener Reflexe 2335. Ein Reflex wird als beobachtet angenommen, wenn seine Nettointensität grösser ist als das 2,0fache der Standardabweichung. Das Phasenproblem wurde mit Hilfe einer «Multisolution-Methode mit Tangensformelverfeinerung» gelöst [19]. Die Verfeinerung der Atomparameter wurde mit blockdiagonalen «kleinsten Quadraten» durchgeführt. Nach 13 Zyklen beträgt der R -Wert 6,50%. Die Parameter der schwereren Atome wurden anisotrop verfeinert. Ergebnisse siehe Tabellen 1–4.

Diskussion der Molekelstruktur. Die Struktur des vorliegenden Pikrates ist durch die Fig. 1 und 2 sowie die Koordinaten der Atome in Tab. 1 definiert. Fig. 1 enthält die willkürlich gewählte Numerierung der Atome. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tab. 3 bzw. 4 zusammengestellt.

Die beiden Teile des Salzes sind durch eine Wasserstoffbrücke N(3)–O(18) von $2,71 \text{ Å}$ miteinander verbunden. Im Kristall sind die beiden Bindungslängen C(2)–N(3) und C(2)–N(6) gleich ($1,31 \text{ Å}$). Die entsprechenden Elektronen sind in diesem System delocalisiert.

Wie die Berechnung einer besten Ebene durch die Atome S(1), N(3) und N(6) zeigt, liegt C(2) in dieser Ebene. Die Bindungslängen zwischen Kohlenstoff- und Schwefel-Atomen können allgemein je nach Charakter der Bindung sehr stark verschiedene Werte annehmen (*ca.* $1,6$ – $2,1 \text{ Å}$). Die kurze C(5)–S(9)-Bindung ($1,61 \text{ Å}$) kann somit als Doppelbindung aufgefasst werden; den längeren Bindungen S(1)–C(2) ($1,75 \text{ Å}$) und S(1)–C(5) ($1,74 \text{ Å}$) kommt Einfachbindungscharakter zu. Der Thiazolinring ist nahezu planar. Die Abweichungen von einer besten Ebene durch die fünf

⁸) Das 2-Thiazolin-5-thion **31** entsteht auch als Nebenprodukt (*ca.* 3%) bei der thermischen Umwandlung von **3** in **17**, vielleicht *via* **25** und Schwefelwasserstoff (der bei vielen Umsetzungen von **3** feststellbar ist), über **30** als Zwischenprodukt. Die Verbindungen **29** und **31** könnten auch als Tautomere mit exocyclischer C=N-Bindung vorliegen, wobei dann (*E*), (*Z*)-Isomerie möglich ist.

Tabelle 1. *Koordinaten der Atome* (Standardabweichungen $\times 10000$)

Atom	X	Y	Z	B
S(1)	0,6001 (1)	0,5878 (1)	0,6057 (1)	a)
C(2)	0,4346 (5)	0,6285 (3)	0,6178 (4)	a)
N(3)	0,4224 (4)	0,7035 (2)	0,5943 (4)	a)
C(4)	0,5426 (6)	0,7412 (3)	0,5606 (4)	a)
C(5)	0,6507 (5)	0,6759 (3)	0,5559 (4)	a)
N(6)	0,3369 (4)	0,5862 (2)	0,6481 (3)	a)
C(7)	0,1961 (6)	0,6205 (3)	0,6553 (5)	a)
C(8)	0,3532 (6)	0,5005 (3)	0,6653 (5)	a)
S(9)	0,7943 (2)	0,6833 (1)	0,5116 (1)	a)
C(10)	0,6258 (7)	0,8002 (3)	0,6587 (6)	a)
C(11)	0,4767 (7)	0,7803 (3)	0,4384 (5)	a)
C(12)	0,1240 (5)	0,8519 (3)	0,6077 (4)	a)
C(13)	0,0125 (5)	0,8517 (3)	0,4877 (4)	a)
C(14)	-0,1138 (5)	0,8971 (3)	0,4519 (4)	a)
C(15)	-0,1438 (5)	0,9467 (3)	0,5329 (4)	a)
C(16)	-0,0475 (5)	0,9523 (3)	0,6497 (4)	a)
C(17)	0,0813 (5)	0,9073 (3)	0,6846 (4)	a)
O(18)	0,2392 (4)	0,8119 (2)	0,6413 (3)	a)
N(19)	0,0360 (5)	0,8005 (3)	0,3994 (4)	a)
O(20)	0,1095 (6)	0,7432 (3)	0,4260 (4)	a)
O(21)	-0,0232 (6)	0,8190 (4)	0,2952 (4)	a)
N(22)	-0,2778 (5)	0,9948 (3)	0,4950 (4)	a)
O(23)	-0,3620 (5)	0,9885 (3)	0,3931 (4)	a)
O(24)	-0,2999 (5)	1,0403 (3)	0,5653 (4)	a)
N(25)	0,1791 (5)	0,9179 (2)	0,8063 (4)	a)
O(26)	0,1249 (6)	0,9474 (3)	0,8766 (4)	a)
O(27)	0,3097 (4)	0,8997 (2)	0,8357 (4)	a)

a) Anisotrope Temperaturfaktoren (Tab. 2).

Tabelle 3. *Bindungslängen* (Å) (Standardabweichungen $\times 1000$)

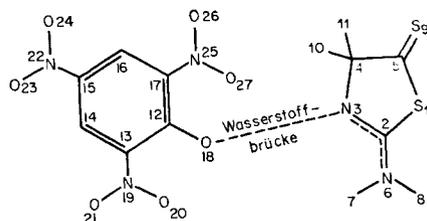
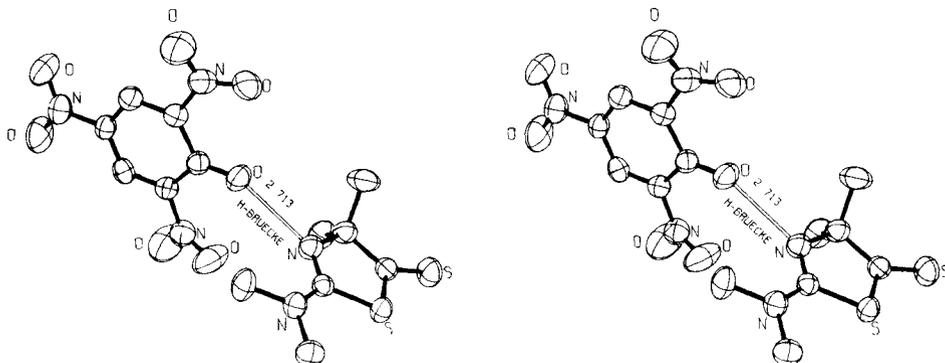
Atome	Länge	Atome	Länge
S(1)-C(2)	1,753 (5)	S(1)-C(5)	1,745 (5)
C(2)-N(3)	1,311 (6)	C(2)-N(6)	1,311 (6)
N(3)-C(4)	1,469 (7)	C(4)-C(5)	1,524 (7)
C(4)-C(10)	1,548 (8)	C(4)-C(11)	1,538 (8)
C(5)-S(9)	1,610 (5)	N(6)-C(7)	1,476 (7)
N(6)-C(8)	1,481 (6)	C(12)-C(13)	1,469 (7)
C(12)-C(17)	1,467 (7)	C(12)-O(18)	1,229 (6)
C(13)-C(14)	1,362 (7)	C(13)-N(19)	1,444 (6)
C(14)-C(15)	1,385 (7)	C(15)-C(16)	1,392 (7)
C(15)-N(22)	1,446 (7)	C(16)-C(17)	1,377 (7)
C(17)-N(25)	1,451 (6)	N(19)-O(20)	1,181 (7)
N(19)-O(21)	1,225 (6)	N(22)-O(23)	1,217 (6)
N(22)-O(24)	1,212 (6)	N(25)-O(26)	1,227 (7)
N(25)-O(27)	1,200 (7)		

Tabelle 2. *Anisotrope Temperaturfaktoren*
 $T = \exp - (B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{23}kl + B_{13}hl + B_{12}hk)$

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₂₃	B ₁₃	B ₁₂
S(1)	0,0109	0,0028	0,0085	0,0013	0,0076	0,0015
C(2)	0,0099	0,0027	0,0057	-0,0001	0,0041	-0,0001
N(3)	0,0125	0,0028	0,0091	0,0003	0,0087	-0,0001
C(4)	0,0135	0,0025	0,0086	-0,0001	0,0080	-0,0004
C(5)	0,0109	0,0029	0,0072	-0,0001	0,0044	-0,0005
N(6)	0,0117	0,0033	0,0074	0,0006	0,0071	0,0003
C(7)	0,0131	0,0047	0,0123	0,0022	0,0140	0,0024
C(8)	0,0163	0,0027	0,0105	0,0015	0,0094	-0,0006
S(9)	0,0131	0,0045	0,0131	0,0013	0,0130	-0,0012
C(10)	0,0217	0,0041	0,0127	-0,0059	0,0131	-0,0063
C(11)	0,0188	0,0037	0,0105	0,0041	0,0102	0,0035
C(12)	0,0113	0,0026	0,0079	0,0006	0,0064	0,0002
C(13)	0,0120	0,0029	0,0063	-0,0002	0,0074	-0,0012
C(14)	0,0104	0,0034	0,0074	0,0010	0,0059	-0,0015
C(15)	0,0100	0,0029	0,0076	0,0013	0,0062	0,0010
C(16)	0,0124	0,0026	0,0086	0,0008	0,0085	-0,0001
C(17)	0,0123	0,0027	0,0062	0,0006	0,0046	-0,0004
O(18)	0,0142	0,0042	0,0095	-0,0013	0,0041	0,0052
N(19)	0,0144	0,0043	0,0074	-0,0005	0,0069	0,0006
O(20)	0,0312	0,0060	0,0113	-0,0043	0,0060	0,0112
O(21)	0,0315	0,0099	0,0086	-0,0024	0,0091	0,0100
N(22)	0,0125	0,0042	0,0095	0,0023	0,0068	0,0027
O(23)	0,0165	0,0079	0,0113	0,0015	0,0010	0,0081
O(24)	0,0209	0,0053	0,0132	0,0008	0,0131	0,0086
N(25)	0,0171	0,0031	0,0079	-0,0006	0,0042	0,0006
O(26)	0,0249	0,0082	0,0088	-0,0042	0,0069	0,0047
O(27)	0,0167	0,0047	0,0104	-0,0014	-0,0021	0,0018

Tabelle 4. *Bindungswinkel mit Standardabweichungen (Grad)*

Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(2)-S(1)-C(5)	92,0 (0,2)	C(12)-C(13)-C(14)	124,7 (0,4)
S(1)-C(2)-N(3)	112,9 (0,3)	C(12)-C(13)-N(19)	118,8 (0,4)
S(1)-C(2)-N(6)	121,6 (0,3)	C(14)-C(13)-N(19)	116,5 (0,4)
N(3)-C(2)-N(6)	125,5 (0,4)	C(13)-C(14)-C(15)	119,3 (0,4)
C(2)-N(3)-C(4)	117,9 (0,4)	C(14)-C(15)-C(16)	121,8 (0,4)
N(3)-C(4)-C(5)	105,7 (0,4)	C(14)-C(15)-N(22)	119,3 (0,4)
N(3)-C(4)-C(10)	108,7 (0,4)	C(16)-C(15)-N(22)	118,9 (0,4)
N(3)-C(4)-C(11)	110,4 (0,4)	C(15)-C(16)-C(17)	118,6 (0,4)
C(5)-C(4)-C(10)	109,4 (0,4)	C(12)-C(17)-C(16)	124,6 (0,4)
C(5)-C(4)-C(11)	110,3 (0,4)	C(12)-C(17)-N(25)	119,7 (0,4)
C(10)-C(4)-C(11)	112,2 (0,4)	C(16)-C(17)-N(25)	115,7 (0,4)
S(1)-C(5)-C(4)	111,1 (0,3)	C(13)-N(19)-O(20)	121,7 (0,5)
S(1)-C(5)-S(9)	122,2 (0,3)	C(13)-N(19)-O(21)	117,3 (0,5)
C(4)-C(5)-S(9)	126,6 (0,4)	O(20)-N(19)-O(21)	121,0 (0,5)
C(2)-N(6)-C(7)	121,3 (0,4)	C(15)-N(22)-O(23)	118,1 (0,4)
C(2)-N(6)-C(8)	122,4 (0,4)	C(15)-N(22)-O(24)	118,7 (0,4)
C(7)-N(6)-C(8)	116,1 (0,4)	O(23)-N(22)-O(24)	123,2 (0,5)
C(13)-C(12)-C(17)	111,0 (0,4)	C(17)-N(25)-O(26)	118,0 (0,4)
C(13)-C(12)-O(18)	125,6 (0,4)	C(17)-N(25)-O(27)	120,4 (0,4)
C(17)-C(12)-O(18)	123,4 (0,4)	O(26)-N(25)-O(27)	121,6 (0,5)

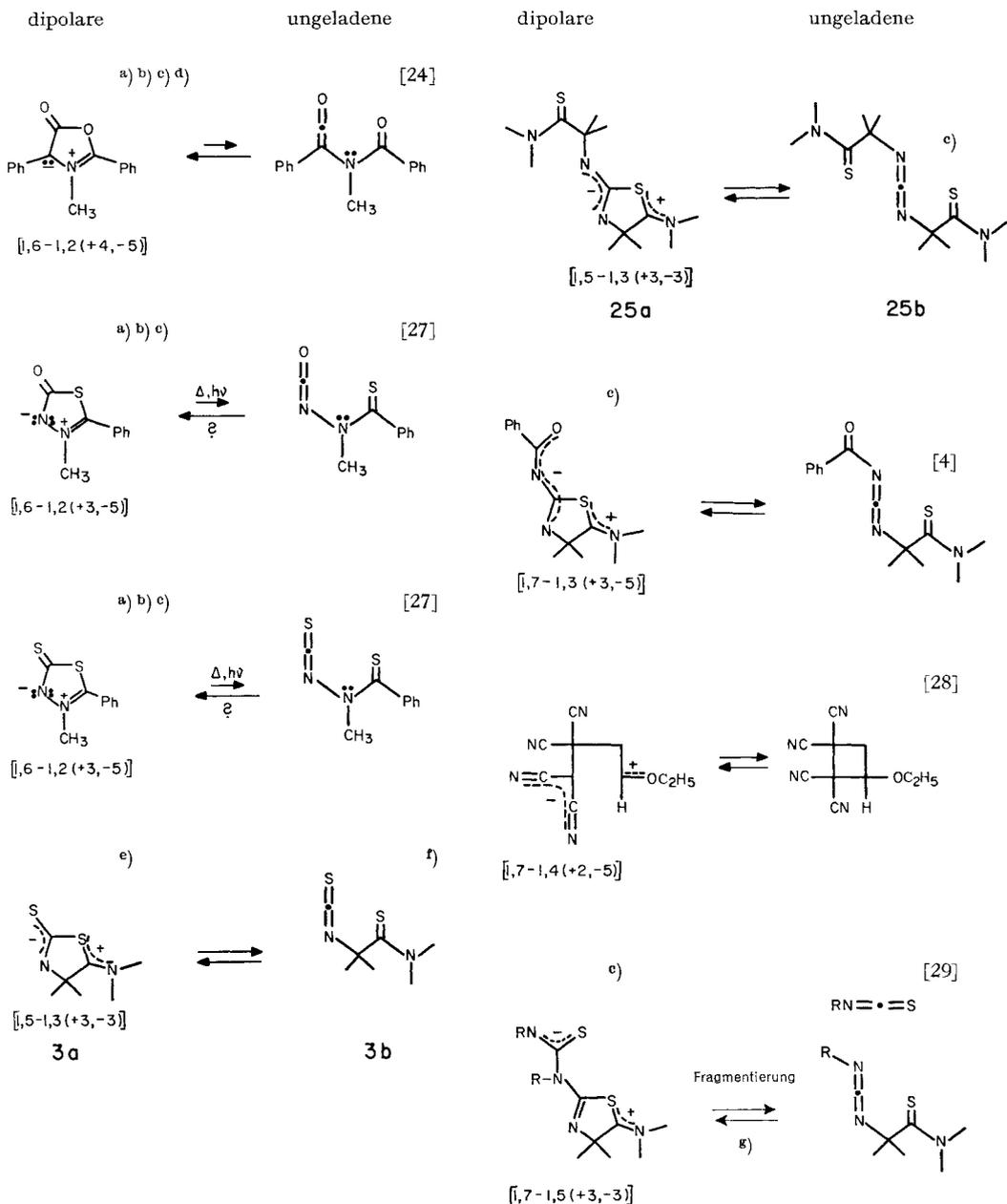
Fig. 1. 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion-Pikrat (**17-Pikrat**)Fig. 2. Stereoprojektion von **17-Pikrat**

Atome betragen: S(1) $-0,034$ Å, C(2) $0,021$ Å, N(3) $0,004$ Å, C(4) $-0,033$ Å und C(5) $0,041$ Å, sowie für N(6) $0,064$ Å und für S(9) $0,174$ Å.

5. Valenzpolaromerie. – Das 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin/Schwefelkohlenstoff-Addukt **3a** liegt, wie erwähnt, im Kristall in der cyclischen, dipolaren Form **3a** vor, während in Lösungsmitteln praktisch nur die ungeladene, acyclische Form **3b** populiert ist. Sowohl von **3a** als auch von **3b** leiten sich aber Folgeprodukte ab (Abschnitt 3). Die Energiebarriere zwischen **3a** und **3b** ist offensichtlich klein, d. h. die Gleichgewichtseinstellung erfolgt rasch schon bei Raumtemperatur. Man kann **3a** und **3b** somit als valenztautomere Strukturen bezeichnen⁹⁾. Gewöhnlich weisen die verschiedenen Formen von Valenztautomeren jedoch ähnliche Bindungsverhältnisse und ähnliche Molekelperimeter auf (vgl. z. B. die entartete Bullvalen- und die Cyclooctatetraen \rightleftharpoons Bicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-Valenztautomere u. a. m.). Dies ist aber bei **3a** und **3b** nicht mehr der Fall. Deshalb möchten wir für das Phänomen der Gleichgewichtseinstellung zwischen einer dipolaren (zwitterionischen), cyclischen Form und einer nicht dipolaren (ungeladenen), offenkettigen Form oder *vice versa* die gegenüber dem Begriff «Valenztautomerie» spezifischere Bezeichnung «Valenz-

⁹⁾ Der Begriff der Valenztautomerie (Valenzisomerie) ist nicht klar definiert. Kürzlich wurde vorgeschlagen [20], den Begriff der Valenztautomerie auf solche Strukturen zu beschränken, die sich durch *Cope*-artige Umlagerungen ineinander umwandeln lassen. Diese Definition erscheint zu eng; man müsste wenigstens statt «*Cope*-Umlagerungen» pericyclische Umlagerungen setzen. Implizit allen Umschreibungen der Valenztautomerie ist die niedrige Energiebarriere zwischen den valenztautomeren Strukturen, d. h. die rasche Umwandlung der einen Struktur in die andere.

Schema 9. Valenzpolaromere Formen



a) Bei den angeführten Fällen handelt es sich um sogenannte aromatische mesoionische Verbindungen. b) Vgl. dazu auch «Sydnone» [25] und verwandte Verbindungen [26]. c) Populiert in Kristallform und in Lösung. d) Ein «Münchnon». e) In Kristallform populiert. f) In Lösung populiert. g) Valenzpolaromere, wenn die beiden Reste R direkt miteinander verknüpft sind.

polaromerie» vorschlagen. Im Falle von **3** besitzt die dipolare Form eine cyclische Struktur und die ungeladene eine offenkettige Kumulen-Struktur¹⁰⁾.

Ein kritischer Punkt ist die Grösse der Energiebarriere zwischen den beiden valenzpolaromeren Formen und damit die Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt. Häufig sind die Verhältnisse nicht einmal qualitativ abgeklärt. Es ist somit schwierig, die Spezialfälle der Valenztautomerie/Valenzpolaromerie vom allgemeinen Fall der reversibel verlaufenden, unimolekularen Umlagerungen abzugrenzen.

Im *Schema 9* sind Verbindungen aufgeführt, die in zwei valenzpolaromeren Formen auftreten können. Bei den unter 1,2-Dipolen angegebenen Strukturen ist nicht immer klar, unter welchen Bedingungen die ungeladene Form populiert wird und ob Reversibilität vorhanden ist.

Die dipolare Form soll noch durch Kennzahlen charakterisiert werden. *Die «Länge» des Dipols ergibt sich aus dem Abstand der positiven und negativen Ladung in denjenigen mesomeren Grenzformeln, in denen die Ladungen möglichst weit voneinander bzw. möglichst nahe beieinander angeordnet sind*; gezählt werden dabei die beiden die Ladung tragenden und die dazwischenliegenden Atome. Als weitere Kennzahl soll *die Zahl der Zentren im Basissystem angegeben werden, über die die positive (+) bzw. negative (-) Ladung delokalisiert ist*. Das Ausmass der Ladungsdelokalisierung ist neben anderem ein Mass für die Stabilität der dipolaren Strukturen.

Die mannigfaltigen Reaktionsmöglichkeiten von valenzpolaromeren Spezies beruhen, wie wir am Beispiel des Additionsproduktes **3** gezeigt haben, in erster Linie darauf, dass beide Formen eine ausgeprägte Reaktionsbereitschaft besitzen.

Wir danken unsern spektroskopischen und mikroanalytischen Abteilungen für Spektren und Analysen, sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Experimenteller Teil

(Unter Mitarbeit von Herrn R. Villard)

Allgemeine Bemerkungen. – Vgl. [30]. Kristalline Substanzen wurden in der Regel bei $25^{\circ}/10^{-2}$ Torr getrocknet; Smp. mit einem *Mettler* FP-2-Gerät (*) oder einem Smp.-Apparat nach Dr. *Tottoli* (*Büchi*), die Temperaturen sind korrigiert. – UV.-Spektren, wenn nicht anders angegeben, in 99proz. Äthanol; Angabe der Extremwerte in nm (log ϵ). IR.-Spektren, wenn nicht anders vermerkt, in KBr; Angaben in cm^{-1} . NMR.-Spektren s. Fussnoten 3 und 4 im theoretischen Teil. Massenspektren (MS.) an einem *Varian*-Gerät (MAT 711); Angabe der Pike in m/e (rel. %); für hochaufgelöste Pike wird die Zusammensetzung des Ions angegeben. – Analytische Dünnschichtchromatogramme (DC.) an Kieselgel N-HR/UV₂₅₄ oder Alox N/UV₂₅₄ (Fertigfolien POLYGRAM, *Macherey-Nagel*); präparative DC. an PSC-Fertigplatten des Typs Kieselgel F₂₅₄ oder Alox F₂₅₄ (Typ T) (*Merck*). – Weitere *Abkürzungen*: DMSO-d₆: Hexadeuterio-dimethylsulfoxid; C.I.: Chemische Ionisation; RT. = Raumtemperatur.

1. (4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium)-2-thiolat (3a) bzw. (1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl)-isothiocyanat (3b) aus dem Azirin 1. – 1.1. Zu 12,4 g (111 mmol) 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2*H*-azirin (**1**) wurden bei 0° innerhalb 1 Std. 13,5 ml (225 mmol) Schwefelkohlenstoff (*Merck*) unter gutem Rühren getropft. Nach weiteren 3 Std. Rühren bei 0° wurde die gelbe Lösung 18 Std. bei 22° stehen gelassen. Die gebildeten gelblichen

¹⁰⁾ Das umgekehrte strukturelle Verhältnis wird z.B. bei Aziridinen angetroffen, wobei zur Überführung der einen Form in die andere allerdings Wärme oder Licht notwendig ist [21]: Die dipolare Form, das Azomethin-ylid, ist nun offenkettig. Als weitere Beispiele seien u.a. die lichtinduzierte, reversible Umwandlung von 3-Phenyl-2*H*-azirinen in Benzonitril-methylide [22] und die thermische, reversible Umwandlung von 4-Oxazolinen in Azomethin-ylide [23] angeführt.

Kristalle wurden abgenutscht, mit Petroläther (Fraktion 35–45°) gewaschen und bei 22°/10⁻² Torr getrocknet. Ausbeute an **3** 16,7 g (77%)¹¹⁾; Smp. 108–111°, wobei Umwandlung in 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (**17**, vgl. Abschnitt 3) eintritt; Smp. nach Umkristallisation aus Aceton/Äther 109–110°. - UV.: λ_{\max} 273 (4,11), 340 (S; 2,69); (CHCl₃): λ_{\max} 280 (4,13), 341 (S; 2,82). - IR.: 1610 s¹²⁾, 1547, 1538 s, 1418, 1406, 1161, 1146, 966, 898 und 850; (CHCl₃): 2086 s (breit mit Schultern bei 2170 und 2000, N=C=S), 1714 w, 1510 s (C-N, Thioamid), 1388 s, 1369, 1170, 1138 (C=S), 1057, 1040 und 1005. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,55 (s, N(CH₃)₂); 1,88 (s, C(CH₃)₂); (CD₃CN): 3,51 (s, N(CH₃)₂); 1,85 (s, C(CH₃)₂). - ¹³C-NMR. (CDCl₃; 0°): 199,3 (C(S)N(CH₃)₂); 134,7 (NCS); 66,5 (C(CH₃)₂); 47,5 und 43,9 (N(CH₃)₂); 32,1 (C(CH₃)₂); bei 30° sind die beiden s bei 47,5 und 43,9 stark verbreitert; sie koaleszieren bei ca. 50°. - MS.: 188 (M⁺, C₇H₁₂N₂S₂, 23), 129 (M⁺ - HNCS, 11), 100 (M⁺ - CSN(CH₃)₂, 10), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 100).

C ₇ H ₁₂ N ₂ S ₂	Ber. C 44,65	H 6,42	N 14,88	S 34,25%
(188,31)	Gef. ,, 44,85	,, 6,67	,, 15,17	,, 34,50%

1.2. In einem weitem Versuch wurden 11,2 g (100 mmol) **1** in 12 ml (200 mmol) Schwefelkohlenstoff gelöst und 3 Std. bei 0° und 15 Std. bei 22° gerührt. Die gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Man erhielt nach Trocknen bei 22°/10⁻² Torr 600 mg (3,5%) 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazol-2-thion (**20**) vom Smp. 267–268°. - UV.: λ_{\max} 285 (4,50). - IR.: 3280, 3170 (NH), 1633 (C=N), 1503 (C-N), 1458, 1411, 1330, 1247, 1172 (C=S), 920, 900. - ¹H-NMR. (CDCl₃+DMSO-d₆): 9,32 (br. s, NH); 3,25 (s, N(CH₃)₂); 1,62 (s, C(CH₃)₂). - ¹³C-NMR. (CD₃COOD): 180,5 und 173,9 (C(2), C(4)); 67,4 (C(5)); 49,4 und 41,6 (N(CH₃)₂); 23,4 (C(CH₃)₂). - MS.: 171 (M⁺, 100), 156 (M⁺ - CH₃, 22), 115 (M⁺ - (CH₃)₂CN, 38), 99 ((CH₃)₂CCHN(CH₃)₂⁺, 26), 71 (27).

C ₇ H ₁₃ N ₃ S	Ber. C 49,09	H 7,65	N 24,54	S 18,72%
(171,26)	Gef. ,, 49,13	,, 7,70	,, 24,50	,, 18,98%

Aus der ätherischen Mutterlauge wurden nach üblicher Aufarbeitung 13 g (69%) **3** vom Smp. 109–110° gewonnen.

1.3. Reduktion von **20** zu **22**. 82 mg (2,2 mmol) Natriumborhydrid wurden zu einer Suspension von 343 mg (2 mmol) **20** in 10 ml 2-Propanol gegeben. Nach 4½ Std. Rühren bei 0°, 18 Std. bei 22° und 2 Std. bei 60° wurde Wasser zugefügt und mit Methylchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 240 mg eines Öls, das an Kieselgel (Chloroform/Methanol 99,5:0,5) chromatographiert wurde. Man isolierte 30 mg (9%) **20** und 105 mg (41%) 4,4-Dimethyl-imidazolidin-2-thion (**22**) vom Smp. 117–118° (Methylchlorid/Petroläther), das mit unabhängig synthetisiertem Material [15] identisch war (Misch-Smp., IR.). - IR.: 3318, 3210 (NH), 1538 (C-N), 1172 (C=S); (CHCl₃): 3454, 3236 (NH), 1528 (C-N), 1513, 1163 (C=S). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,3–6,5 (br. s, 2NH); 3,45 (s, 2H-C(5)); 1,35 (s, C(CH₃)₂). - MS.: 130 (M⁺, 100), 115 (45), 100 (9).

C ₅ H ₁₀ N ₂ S (130,21)	Ber. C 46,13	H 7,74	S 24,62%	Gef. C 46,21	H 7,74	S 24,63%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

2. Umsetzungen von Verbindung 3 zu Reaktionsprodukten, die sich von der dipolaren Form 3a ableiten (vgl. Schema 2). - 2.1. Hydrolyse von **3** zu 4,4-Dimethyl-5-oxo-thiazolidin-2-thion (**6**). 1,00 g (5,3 mmol) **3** wurden in 12 ml 3N Salzsäure 1 Std. bei 22° stehen gelassen. Nach Ausschütteln mit Methylchlorid und üblicher Aufarbeitung wurde aus Äther umkristallisiert. Ausbeute an **6** 720 mg (84%); Smp. 136–137°. Das Hydrolyseprodukt erwies sich als in jeder Beziehung identisch mit unabhängig synthetisiertem Material [9]. - IR. (CHCl₃): 3380, 3148 (NH), 1738 (C=O), 1513 (C-N), 1479, 1455, 1387, 1240, 1040 (C=S, Thiazolidin-2-thion [31]). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 9,35 (br. s, NH); 1,60 (s, C(CH₃)₂). - MS.: 161 (M⁺, 100), 133 (M⁺ - CO, 57), 100 (M⁺ - CO - SH, 37).

C ₅ H ₇ NOS ₂	Ber. C 37,25	H 4,38	N 8,69	S 39,77%
(161,24)	Gef. ,, 37,08	,, 4,38	,, 8,63	,, 39,48%

2.2. Reduktion von **3** zu 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-thiazolidin-2-thion (**7**). 565 mg (3 mmol) **3** wurden bei 22° unter Rühren zu einer Suspension von 114 mg (3 mmol) Natriumborhydrid in

¹¹⁾ Bei kleineren Ansätzen wurden fast quantitative Ausbeuten erreicht.

¹²⁾ Bei andern Aufnahmen wird in dieser Region eine Doppelbande bei 1634 und 1610 cm⁻¹ beobachtet.

20 ml 2-Propanol gegeben. Nach 30 Min. wurde die Lösung mit 10 ml Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde aus Äther/Petroläther umkristallisiert; Ausbeute an **7** 480 mg (84%); Smp. 107–108°. – IR. (CHCl₃): 3390, 3140 (NH), 1498 (C–N), 1032 (C=S, Thiazolidin-2-thion). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,40 (br. s, NH); 4,60 (s, H–C(5)); 2,30 (s, N(CH₃)₂), 1,48 (s, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 198,5 (C(2)); 89,8 (C(4)); 69,3 (C(5)); 41,2 (N(CH₃)₂); 28,1 und 21,2 (C(CH₃)₂). – MS.: 190 (M⁺, 31), 100 (SCNC(CH₃)₂⁺, 14), 90 (100).

C₇H₁₄N₂S₂ (190,32) Ber. C 44,18 H 7,14 N 14,72% Gef. C 44,06 H 7,28 N 14,72%

2.3. *Methylierung von 7 zu 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-methylthio-2-thiazolin-hydrochlorid (8)*. Eine Lösung von 9,80 g (51 mmol) **7** in 200 ml 2-Propanol wurde mit 50 ml (0,8 mol) Methyljodid versetzt. Nach 1 Std. wurde das Lösungsmittel abgedampft, durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat-Lösung die Base freigesetzt und diese mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand in 50 ml 2-Propanol gelöst und die Lösung mit ätherischer Salzsäure angesäuert. Nach dem Eindampfen und Nachverdampfen mit Benzol wurde das Hydrochlorid 2mal aus 2-Propanol/Äther umkristallisiert. Ausbeute an **8** 8,2 g (66%); Smp. 151–152°. – IR.: 2546–2420 (–NH(CH₃)₂), 1588 ((S)₂C=N). – ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 12,8 (br. s, –NH(CH₃)₂); 5,80 (s, H–C(5)); 2,72 (s, SCH₃); 2,48 (s, –NH(CH₃)₂); 1,53 (s, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 141,0 (C(2)); 93,0 (C(5)); 75,6 (C(4)); 40,5 (–NH(CH₃)₂); 24,0 (C(CH₃)₂); 16,5 (SCH₃). – MS.: 204 (M⁺–HCl, 10), 157 (204–SCH₃, 7), 115 (49), 100 (100).

C₈H₁₇ClN₂S₂ Ber. C 39,90 H 7,12 Cl 14,72 N 11,63 S 26,62%
(240,81) Gef. „, 39,71 „, 7,33 „, 14,77 „, 11,46 „, 26,52%

2.4. *Methylierung von 3 zu 4,4-Dimethyl-2-methylthio-2-thiazolin-5-dimethyliminium-jodid (9)*. 564 mg (3,0 mmol) **3** wurden in 10 ml Acetonitril suspendiert und bei –40° (Badtemp.) mit 1,0 g (7,0 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei –40° wurde das Gemisch auf RT. erwärmt, mit Äther versetzt und der ausgefallene Festkörper abfiltriert. Umkristallisation aus Aceton gab 634 mg (64%) **9** vom Smp. 201–202,5° (*). – IR.: 1647 (C=N⁺), 1594 ((S)₂C=N), 1160, 990, 920 und 847; (CHCl₃): 1633 (C=N⁺), 1601 ((S)₂C=N), 1159, 986, 917 und 847; keine Absorption für kumulierte Doppelbindungen. – ¹H-NMR. (CD₂Cl₂): 4,00 und 3,84 (2s, =N⁺(CH₃)₂); 2,63 (s, SCH₃); 1,88 (s, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CD₂Cl₂): 203,3 (C(5)); 153,0 (C(2)); 86,5 (C(4)); 56,3 und 48,6 (=N(CH₃)₂); 25,5 (C(CH₃)₂); 15,6 (SCH₃). – MS.: 188 (M⁺–CH₃J, 9), 147 (188–C₃H₅, 15), 142 (CH₃J⁺, 100), 127 (J⁺, 35), 115 (71), 100 (SCN(CH₃)₂⁺, 100), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 19).

C₈H₁₅IN₂S₂ Ber. C 29,09 H 4,57 I 38,42 N 8,48 S 19,41%
(330,25) Gef. „, 28,82 „, 4,64 „, 38,92 „, 8,66 „, 19,61%

2.5. *Überführung von 3 in N-(1-Dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-N-methyl-dithiocarbaminsäure-methylester (10)*. 300 mg (1,6 mmol) **3** wurden in 10 ml Aceton gelöst, 700 mg Kaliumcarbonat zugegeben und unter Rühren bei RT. 3,0 g (21 mmol) Methyljodid zugetropft. Nach 8 Std. wurden zum heterogenen Reaktionsgemisch 50 ml Wasser gegeben und mit Chloroform extrahiert. Das Hauptprodukt **10** wurde nach präp. DC. an Alox (Chloroform/Pentan 9:1) und Destillation bei 100°/2 · 10^{–3} Torr in Form eines wenig beständigen, gelblich gefärbten Öles erhalten. Ausbeute 271 mg (72,3%). – IR. (Film): 1638 (tert. Amid), 1573, 1500 (C–N), 1432, 1387, 1360 und 1173, 1114 (eine davon C=S), 902. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,94 (s, N(CH₃)₂); 2,54 und 2,38 (2s, NCH₃ und SCH₃); 1,56 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 187 (M⁺–SCH₃, 4), 162 (M⁺–CON(CH₃)₂, 76), 114 (CH₂C(CH₃)N(CH₃)CS⁺, 33), 112 (30), 89 (SCHN(CH₃)₂⁺, 49), 72 (CON(CH₃)₂⁺, 100), 41 (62).

C₉H₁₈N₂OS₂ Ber. C 46,12 H 7,74 N 11,95 S 27,36%
(234,38) Gef. „, 46,38 „, 8,04 „, 12,44 „, 27,03%

Eine analoge Umsetzung von **3** mit Trideuteriomethyljodid (376 mg (2,0 mmol) **3**, 720 mg (5,0 mmol) CD₃J, 690 mg K₂CO₃ in 15 ml Aceton) gab nach Destillation bei 100–110°/2 · 10^{–3} Torr 375 mg (78%) **10-d₆**. – IR. (Film): 2255 und 2137 (CD₃), 1640 (tert. Amid), 1577, 1502 (C–N), 1468, 1390, 1360 und 1173, 1115 (C=S), 932. – ¹H-NMR. (CCl₄): 2,96 (s, N(CH₃)₂); 1,55 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 190 (M⁺–SCD₃, 3), 168 (M⁺–CON(CH₃)₂, 72), 117 (24), 112 (34), 100 (23), 92 (56), 72 (CON(CH₃)₂⁺, 100), 41 (75).

C₉H₁₂D₆N₂OS₂ (240,43) Ber. C 44,96 N 11,65 S 26,67% Gef. C 45,34 N 12,02 S 25,85%

Deuteriumbestimmung [32]: Gef. 5,7 D/Molekel.

Osmometrische Mol.-Gew.-Bestimmung (CHCl₃): Gef. 256.

2.6. *Überführung von 3 in N-Allyl-N-(1-dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-dithiocarbaminsäure-allylester (11)*. 376 mg (2,0 mmol) **3** und 552 mg Kaliumcarbonat in 15 ml Aceton wurden unter Rühren mit 605 mg (5,0 mmol) Allylbromid versetzt und das Gemisch 18 Std. bei RT. gerührt. Aufarbeitung wie unter 2.5. beschrieben lieferte nach Destillation bei 115–120°/10⁻³ Torr 330 mg (58%) **11**. – IR. (Film): 1640 (tert. Amid), 1577, 1500 (C–N), 1466, 1389, 1360 und 1172, 1114 (C=S), 989 (CH=CH₂), 919. – ¹H-NMR. (CCl₄): 6,3–5,4 (*m*, 2 =CH–); 5,4–4,8 (*m*, 2 =CH₂); 3,62 (*d*, *J* = 6, 2CH₂); 2,83 (*s*, N(CH₃)₂); 1,43 (*s*, C(CH₃)₂). – MS.: 245 (M⁺ – C₃H₅, 3), 214 (M⁺ – CON(CH₃)₂, 67), 115 (15), 114 (20), 100 (100), 86 (20), 81 (13), 72 (CON(CH₃)₂⁺, 99), 41 (C₃H₅⁺, 80). C₁₃H₂₂N₂OS₂ (286,46) Ber. C 54,50 H 7,74 S 22,38% Gef. C 54,28 H 7,72 S 22,18%

3. Umsetzungen von Verbindung 3 zu Reaktionsprodukten, die sich von der ungeladenen Form 3b ableiten (vgl. Schema 3). – 3.1. *Thermische Isomerisierung von 3 zu 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (17)*¹³. – 3.1.1. 2,0 g (11,7 mmol) **3** wurden in einer Argonatmosphäre 30 Min. auf 100° erhitzt. Das entstandene Öl wurde bei 140°/8 Torr destilliert. Man erhielt 1,80 g (90%) **17** als oranges Öl. – UV.: λ_{max} 478 (1,23), 330 (S; 3,38), 293 (4,05); λ_{min} 416 (0,67), 256 (2,90). – IR. (CHCl₃): 1627 (C=N), 1109 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,00 (*s*, N(CH₃)₂); 1,50 (*s*, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 252,6 (C(5)), 155,0 (C(2)), 92,1 (C(4)), 39,1 (N(CH₃)₂), 30,8 (C(CH₃)₂). – MS.: 188 (M⁺, 2), 173 (M⁺ – CH₃, 6), 112 (M⁺ – CS₂, 67), 97 (M⁺ – CS₂ – CH₃, 100). Im Spektrum des Präparates aus 2-[¹³C]-**3** sind alle diese Pike um 1 amu nach höherer Masse verschoben.

C ₇ H ₁₂ N ₂ S ₂	Ber. C 44,65	H 6,42	N 14,88	S 34,05%
(188,31)	Gef. „ 44,85	„ 6,45	„ 14,74	„ 33,91%

376 mg (2 mmol) **17** wurden mit einer Lösung von 458 mg (2 mmol) Pikrinsäure in 7 ml Aceton versetzt und bei RT. stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle des *Pikrates* wurden bei 40°/10⁻² Torr getrocknet. Smp. 161–163°. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,90 (*s*, 2 arom. H); 8,5 (br. s, >NH); 3,42 (*s*, N(CH₃)₂); 1,73 (*s*, C(CH₃)₂).

C ₁₃ H ₁₆ N ₅ O ₇ S ₂	Ber. C 37,40	H 3,62	N 16,78	S 15,36%
(417,41)	Gef. „ 37,43	„ 3,57	„ 16,66	„ 15,34%

Die aus 0,1 g **17**-Pikrat mit Methylenchlorid/wässrige Natriumcarbonat-Lösung wieder freigesetzte Base war IR.-spektroskopisch identisch mit **17**.

3.1.2. In einem weiteren Experiment wurden die basischen Reaktionsprodukte durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernt. Destillation der Neutralfraktion bei ca. 130°/10 Torr gab in 10% Ausbeute α-Methyl-thioacrylsäure-dimethylamid (**24**) als farbloses Öl. – IR. (CHCl₃): 3094 (C=CH₂), 1639 (C=C konj.), 1528 (C–N), 1151 (C=S), 909 (C=CH₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,0–4,9 (*m*, =CH₂); 3,43 und 3,28 (2*s*, N(CH₃)₂); 2,07 (*s* mit Feinstruktur, =C–CH₃). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 147,2 (C(2)), 112,2 (C(3)), 42,8 und 42,2 (N(CH₃)₂), 22,2 (C(CH₃)₂). – MS.: 129 (M⁺, 100), 128 (55), 114 (M⁺ – CH₃, 23), 95 (23), 85 (M⁺ – N(CH₃)₂, 39).

C ₈ H ₁₁ NS	Ber. C 55,77	H 8,58	N 10,84	S 24,81%
(129,22)	Gef. „ 55,23	„ 8,45	„ 10,78	„ 24,94%

Aus der salzsauren Lösung wurden durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat die Basen freigesetzt und in Äther aufgenommen. Nach Destillation bei 140°/10 Torr erhielt man das 2-Thiazolin-5-thion **17** (s. 3.1.1) in 32% Ausbeute. Aus dem festen Destillationsrückstand wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Äther/Petroläther (35–45°) in 3% Ausbeute 2-(1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylamino)-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (**31**) vom Smp. 163–164° (nach 18stdg. Trocknen erhalten). – IR. (CHCl₃): 3428 und 3300 (NH), 3214, 1656 (C=N), 1512 (C–N), 1120 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,2 (br. s, NH); 3,50 und 3,10 (2*s* im Verhältnis 9:1, N(CH₃)₂); 1,83 und 1,70 (2*s* im Verhältnis 9:1, C(CH₃)₂ nicht cyclisch); 1,47 (*s*, (CH₃)₂C(4)); es handelt sich offenbar um ein ca. 9:1-Gemisch zweier isomerer Verbindungen. – MS.: 289 (M⁺, 2), 213 (M⁺ – CS₂, 20), 201 (M⁺ – (CH₃)₂NCS, 100), 130 ((CH₃)₂N–CS–C(CH₃)₂⁺, 13).

C ₁₁ H ₁₉ N ₃ S ₃ (289,47)	Ber. C 45,64	H 6,62	N 14,52%	Gef. C 45,83	H 6,63	N 14,61%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

¹³ Die Isomerisierung von **3** zu **17** findet bereits bei 22°, sehr langsam statt; **3** ist bei –20° jedoch über Monate stabil.

3.2. *Hydrolyse von 17 zu 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-on (21)*. Eine Lösung von 200 mg (1,06 mmol) **17** in 10 ml 3N Salzsäure wurde 5 Std. auf 60° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit Methylenchlorid gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonat auf pH 8 gebracht und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 170 mg (93%) **21** als farbloses Öl. Bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung. – IR. (Film): 1750 und 1728 (C=O), 1628 (C=N), 1270; (CHCl₃): 1751 und 1722 (C=O), 1616 (C=N). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 2,97 (s, N(CH₃)₂); 1,37 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 172 (M⁺, C₇H₁₂N₂OS, 14), 157 (M⁺ – CH₃, 5), 144 (C₆H₁₂N₂S⁺, 100), 129 (C₅H₉N₂S⁺, 21), 100 (SCNC(CH₃)₂⁺, 29), 97 (N⁺—N(CH₃)₂, 20), 88 (SCN(CH₃)₂⁺, 59).



3.3. *Reduktion von 17 zu 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-thiazolidin-2-thion (7)*. Eine Lösung von 600 mg (3,19 mmol) **17** in 50 ml 2-Propanol wurde mit 125 mg (3,31 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Nach 2 Std. Rühren bei 22° wurde bei 40°/10⁻² Torr zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit einer ges. NaCl-Lösung versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung, Chromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid/Methanol 98:2) und Umkristallisation aus Äther/Petroläther erhielt man 300 mg (50%) 5-Dimethylamino-4,4-dimethyl-thiazolidin-2-thion (**7**), das mit dem unter 2.2 beschriebenen Produkt identisch war (Misch-Smp., IR., NMR., MS.).

3.4. *Umsetzung von 3 mit Pyrrolidin zu 2,2-Dimethyl-N',N'-tetramethylen-1,4-dithiohydantoin-säure-dimethylamid (12)*. Zu einer Suspension von 9,4 g (50 mmol) **3** in 200 ml abs. Toluol wurden unter Rühren 3,85 ml (50 mmol) Pyrrolidin gegeben. Die klare Lösung wurde nach 10 Min. trüb; nach 3 Std. Rühren bei 22° wurde etwas Toluol abgedampft, die ausgefallenen Kristalle mit Äther gewaschen und aus 2-Propanol/Petroläther umkristallisiert. Das farblose Produkt wurde bei 40°/10⁻² Torr getrocknet; Smp. 156–157°. Ausbeute 10,5 g (81%). Aus der Mutterlauge wurden weitere 1,7 g (13%) **12** vom Smp. 155–156° gewonnen. – IR.: 3396 (NH), 1535 (C–N in Thioamid), 1159 und 1142 (C=S); (CHCl₃): 3420 (NH), 1512 (br., C–N), 1137 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,7 (br. s, NH); 3,8–3,4 (m, 4α–H des Pyrrolidinringes); 3,50 (s, N(CH₃)₂); 2,2–1,8 (m, 4β–H des Pyrrolidinringes); 2,03 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 259 (M⁺, 21), 226 (M⁺ – SH, 15), 171 (M⁺ – CSN(CH₃)₂, 15), 129 (NHCSN(CH₂)₄⁺, 42), 114 (CSN(CH₂)₄⁺, 100), 98 (73).

C₁₁H₂₁N₃S₂ (259,43) Ber. C 50,93 H 8,16 N 16,20% Gef. C 50,94 H 8,27 N 16,11%

3.5. *Umsetzung von 3 mit Anilin zu 2,2-Dimethyl-N'-phenyl-1,4-dithiohydantoin-säure-dimethylamid (13) und 5,5-Dimethyl-3-phenyl-2,4-dithiohydantoin (15)*. 1,88 g (10 mmol) **3** wurden in 80 ml Methylenchlorid gelöst und 0,93 g (10 mmol) frisch destilliertes Anilin in 2 ml Methylenchlorid zugegeben. Das Gemisch wurde 16 Std. bei RT. gerührt, an Kieselgel (Pentan/Äther 1:1) chromatographiert und die zwei Hauptprodukte aus Pentan/Äther/Methylenchlorid umkristallisiert.

13: Ausbeute 950 mg (34%); Smp. ca. 115° (Zers.). – IR.: 3410, 3290 (NH), 1540, 1518 (C–N), 1368, 1352, 1342, 1332, 1121 (C=S); (CHCl₃): 3420, 3395, 3350 und 3200 (NH), 1540, 1518 (C–N), 1195, 1128 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 7,9–7,2 (m, 5 arom. H und 1 NH); 6,5 (br. s, NH); 3,30 (s, N(CH₃)₂); 2,01 (s, C(CH₃)₂); nach dem Schütteln mit D₂O wird das m von 7,9–7,2 zu 5H integriert; das br. s bei 6,5 verschwindet. – MS.: 247 (M⁺ – H₂S, 25), 236 (38), 232 (40), 176 (8), 143 (13), 136 (13), 112 (82), 97 (100), 93 (62), 77 (20).

C₁₃H₁₉N₃S₂ Ber. C 55,47 H 6,80 N 14,93 S 22,78%
(281,44) Gef. „ 55,74 „ 6,54 „ 14,99 „ 22,63%

15: Ausbeute 260 mg (11%); Smp. 236,5–237° (*). – IR.: 3120 (br., NH), 1538 (C–N), 1300, 1245, 1190, 1153 (C=S); (CHCl₃): 3440 und 3190 (NH), 1525, 1502, 1488 (C–N), 1460, 1300, 1251, 1148 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,5 (br. s, NH); 7,8–7,2 (m, 5 arom. H); 1,56 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 236 (M⁺, C₁₁H₁₂N₂S₂, 100), 221 (M⁺ – CH₃, 15), 203 (C₁₁H₁₁N₂S, 16), 176 (C₁₀H₁₀NS, 10), 136 (C₆H₅NCSH⁺, 23), 101 (C₄H₇NS, 14), 100 (C₄H₆NS, 17), 77 (17).

C₁₁H₁₂N₂S₂ Ber. C 55,89 H 5,11 N 11,85 S 27,13%
(236,36) Gef. „ 56,05 „ 5,26 „ 11,99 „ 27,16%

Thermolyse von 150 mg (0,53 mmol) **13** in 2 ml Kerosen (2 Std., 120°) lieferte nach Umkristallisation 115 mg (92%) des Dithiohydantoin **15**.

3.6. *Umsetzung von 3 mit Dimethylamin zu 2,2,N',N'-Tetramethyl-1,4-dithiohydantoin-säure-dimethylamid (14)*. 3.6.1. 1,42 g (7,6 mmol) **3** wurden in 25 ml Toluol suspendiert und 1,54 g (34,2 mmol) Dimethylamin eingeleitet. Das Gemisch wurde in einem verschlossenen Gefäss 20 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen von etwa 20 ml Toluol wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit Hexan gewaschen und bei 10^{-2} Torr getrocknet. Man erhielt 1,43 g (81%) **14** als farblose, instabile Kristalle. - IR.: 3390 (NH), 1532, 1510 (C-N), 1130 (C=S); (CHCl₃): 3150 (NH), 1520, 1507 (C-N), 1141, 1121 (C=S). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,05 (br. s, NH); 3,50 und 3,30 (2s, 2N(CH₃)₂); 2,06 (s, C(CH₃)₂). - MS.: 233 (M⁺, 38), 200 (9), 189 (5), 188 (5), 129 (26), 112 (18), 98 (64), 97 (32), 88 (100).

C ₉ H ₁₉ N ₃ S ₂	Ber. C 46,31	H 8,20	N 18,00	S 27,47%
(233,40)	Gef. „ 46,05	„ 7,92	„ 17,79	„ 27,56%

Nach Einengen des Filtrates konnten 128 mg eines orange gefärbten Öles isoliert werden, das durch direkten Vergleich als 2-Dimethylamino-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (**17**) identifiziert wurde.

3.6.2. In einem zweiten Versuch wurden 1,61 g (8,6 mmol) **3** in 31 ml Toluol, das 53,7 mg (14 Mol%) Dimethylamin enthielt, gelöst und 16 Std. bei RT. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Deuteriochloroform aufgenommen und die Zusammensetzung NMR-spektroskopisch bestimmt: 63% **3**, 14% **14** und 13% **17**. - Das Dithiohydantoin-säure-Derivat **14** cyclisiert sich in Chloroformlösung schon bei RT. unter Bildung von **17**: 1 Std. nach dem Auflösen von reinem **14** in CDCl₃ wurde das Verhältnis **14/17** zu ca. 1:1 bestimmt (NMR.).

3.6.3. In einem weitem Versuch löste man 349,4 mg (1,86 mmol) **17** und 266 mg (5,9 mmol) Dimethylamin in 17 ml Toluol und rührte das Gemisch im verschlossenen Gefäss während 16 Std. Nach Einengen des Lösungsmittels wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Hexan gewaschen; die Ausbeute an **14** betrug 296 mg (68%). Aus dem Filtrat konnten 93,5 mg (27%) Ausgangsmaterial **17** zurückisoliert werden.

3.7. *Umsetzung von 3 mit Benzylamin zu 3-Benzyl-5,5-dimethyl-2,4-dithiohydantoin (16)*. 376 mg (2,0 mmol) **3** wurden in 2 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren bei RT. 220 mg (2,05 mmol) Benzylamin (gelöst in 1 ml Methylenchlorid) zugetropft. Nach 16 Std. wurde die homogene Lösung eingengt und das Hauptprodukt durch präp. DC. gereinigt. Nach Umkristallisation aus Pentan/Äther schmolzen die farblosen Kristalle bei 105,5-106,5° (*); Ausbeute an **16** 158 mg (32%). - UV.: λ_{max} 384 (1,79), 298 (4,41). - IR.: 3175 (br., NH), 1524 (C-N), 1342, 1214, 1175 (C=S); (CHCl₃): 3440 und 3190 (NH), 1520, 1493 (C-N), 1460, 1350, 1168 (C=S). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 8,33 (br. s, NH); 7,6-7,1 (m, 5 arom. H); 5,42 (s, PhCH₂); 1,52 (s, C(CH₃)₂). - MS.: 250 (M⁺, C₁₂H₁₄N₂S₂, 23), 191 (C₁₁H₁₃NS, 47), 106 (PhCH₂NH⁺, 37), 91 (C₇H₇, 100), 86 (SCC(CH₃)₂⁺, 52).

C ₁₂ H ₁₄ N ₂ S ₂	Ber. C 57,56	H 5,63	N 11,18	S 25,61%
(250,39)	Gef. „ 57,70	„ 5,63	„ 11,28	„ 25,47%

3.8. *Umsetzung von 3 mit Morpholin zu 4,4-Dimethyl-2-morpholino-2-thiazolin-5-thion (18)*. 20,0 g (106 mmol) **3** wurden in 200 ml abs. Toluol suspendiert, mit 9,4 ml (106 mmol) Morpholin versetzt und 30 Min. bei 22° gerührt. Nach dem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand in 50 ml 3N Salzsäure aufgenommen, mit Äther gewaschen, mit ges. Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wurde an 50 g Kieselgel chromatographiert und das gewonnene Produkt aus Petroläther umkristallisiert. Ausbeute an **18** 12 g (49%); Smp. 79-80°. - UV.: λ_{max} 479 (1,23), 294 (4,05). - IR.: 1628 (C=N), 1119 und 1109 (C=S und C-O); (CHCl₃): 1624 (C=N), 1126 (C=S und C-O). - ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,9-3,6 (m, -CH₂-O-CH₂-); 3,55-3,25 (m, -CH₂-N-CH₂-); 1,50 (s, C(CH₃)₂). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 250,9 (C(5)); 155,7 (C(2)); 91,8 (C(4)); 66,0 (2CH₂-O); 48,0 (2CH₂-N<); 30,5 (C(CH₃)₂). - MS.: 230 (M⁺, C₁₃H₂₄N₄S₂, 6), 215 (M⁺-CH₃, 5), 198 (M⁺-S, 26), 154 (M⁺-CS₂, 100), 139 (154-CH₃, 13), 96 (26), 86 (C₄H₈NO⁺, 18).

C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂ (230,34)	Ber. C 46,93	H 6,13	N 12,16%	Gef. C 46,74	H 5,99	N 11,90%
--	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

3.9. *Umsetzung von 3 mit N-Methylpiperazin zu 4,4-Dimethyl-2-(N-methylpiperazino)-2-thiazolin-5-thion (19)*. - 3.9.1. 377 mg (2 mmol) **3** wurden in 5 ml abs. Toluol gelöst und mit 0,22 ml (2 mmol) N-Methylpiperazin versetzt. Nach 2Std. Rühren bei 22° wurde durch Zugabe von

Petroläther ein Öl abgeschieden. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und eingedampft, der Rückstand in 3N HCl gelöst und die Lösung mit Methylenchlorid gewaschen. Die salzsaure Lösung wurde mit ges. Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gestellt, mit Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das verbleibende Öl löste man in 2-Propanol und gab 280 mg Fumarsäure zu. Das ausgefallene Fumarat wurde aus 2-Propanol umkristallisiert; Smp. 195–196°. Ausbeute an **19-Fumarat** 250 mg (35%).

$C_{10}H_{17}N_3S_2 \cdot C_4H_4O_4$	Ber. C 46,78	H 5,89	N 11,69	S 17,84%
(359,46)	Gef. ,, 46,70	,, 5,97	,, 11,53	,, 17,78%

3.9.2. In einem andern Versuch wurden 140 mg Rohprodukt an 10 g Kieselgel mit Methylenchlorid/Methanol 99:1 chromatographiert. Die Fraktionen, die dem Hauptprodukt entsprachen, wurden vereinigt, eingedampft und bei $22^\circ/10^{-2}$ Torr getrocknet. Man erhielt 110 mg (23%) **19** als orange gefärbtes Öl. – UV.: λ_{\max} 475 (1,23), 294 (4,08). – IR. (CHCl₃): 2810 (NCH₃), 1622 (C=N), 1120 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,6–3,25 (m, –CH₂NCH₂–); 2,65–2,35 (m, –CH₂NCH₂–); 2,33 (s, NCH₃); 1,50 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 243 (M⁺, 6), 228 (M⁺ – CH₃, 3), 186 (16), 167 (M⁺ – CS₂, 30), 152 (228 – CS₂, 96), 138 (35), 124 (96), 83 (76), 70 (100), 58 (38).

3.10. *Umsetzung von 3 mit Ammoniak zu 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-thion (20) und 4-Amino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-thion (23a)*. 336 mg (1,8 mmol) **3** wurden in ein Bombenrohr gegeben, ca. 1 g (55 mmol) Ammoniak dazukondensiert und die Bombe abgeschmolzen. Nach 16stdg. Stehen bei RT. wurde das überschüssige Ammoniak abgedampft und der Rückstand mit Äthanol/Essigester/Chloroform chromatographiert. Als Hauptprodukte isolierte man 65 mg (21%) **20**, das durch direkten Vergleich mit dem unter 1.2 beschriebenen Material identifiziert wurde, und 107 mg (40%) **23a** vom Smp. 230° (Aceton/Wasser; Zers.). – IR.: 3290, 3100 (br., NH), 1658 (C=N), 1558, 1530 (C–N), 1345, 1242, 1230, 1203, 1172 (C=S). – ¹H-NMR. (CD₃OD): 5,22 (br. s, ca. 3H, NH₂); 1,58 (s, C(CH₃)₂). – ¹³C-NMR. (CD₃COOD): 181,9 und 179,4 (C(2) und C(4)); 66,6 (C(5)); 24,3 (C(CH₃)₂). – MS.: 143 (M⁺, 66), 128 (37), 100 (13), 91 (12), 82 (32), 69 (27), 67 (100).

$C_5H_9N_3S$	Ber. C 41,88	H 6,33	N 29,40	S 22,13%
(143,24)	Gef. ,, 41,93	,, 6,42	,, 30,01	,, 22,13%

3.11. *Umsetzung von 3 mit Triäthylamin*. 188 mg (1 mmol) **3** und 2 ml Triäthylamin wurden im zugeschmolzenen Bombenrohr 24 Std. bei RT. gehalten. In einem zweiten Versuch wurden parallel dazu 188 mg (1 mmol) **3** in 4 ml Triäthylamin/Chloroform 1:1 (v/v) im Bombenrohr auf 60° erhitzt. In beiden Fällen konnten keine neuen Produkte isoliert werden; **3** wurde zu 85% bzw. 80% zurücksolliert.

4. Weitere Umsetzungen des Azirins I und Folgereaktionen der so erhaltenen Umsetzungsprodukte.

4.1. *Umsetzung von 1 mit Rhodanwasserstoffsäure zu 4-Dimethylamino-5,5-dimethyl-3-imidazolin-2-thion (20)*. 3 g (31 mmol) Kaliumrhodanid wurden in 2 ml Wasser gelöst, mit 20 ml Äther überschichtet und bei –10° 3,6 g (37 mmol) konz. Schwefelsäure zugegeben [17]. Nach intensiver Durchmischung der beiden Phasen wurden bei 0° 3 ml der Ätherlösung langsam zu einer Lösung von 336 mg (3,0 mmol) **1** in 8 ml Äther getropft. Nach 10 Min. Rühren wurde das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand 2mal in Äthanol aufgenommen, die Lösung jeweilig eingedampft und der Rückstand aus Methanol/Äther umkristallisiert. Man erhielt 350 mg (68%) **20**, das durch Misch-Smp. und IR.-Vergleich identifiziert wurde (vgl. 1.2).

4.2. *(4,4-Dimethyl-2-thiazolin-5-dimethyliminium)-2-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthylamid) (25a) bzw. Bis-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl)-carbodiimid (25b) (Schema 7)*. – 4.2.1. 560 mg (5,0 mmol) 3-Dimethylamino-2,2-dimethyl-2H-azirin (**1**) und 198 mg (2,5 mmol) Schwefelkohlenstoff wurden bei RT. 4 Std. gerührt und dann 14 Std. stehen gelassen. Die erstarrte Masse wurde aus Äther umkristallisiert; 508 mg (67%) **25** vom Smp. 77,2–78,5° (*). – IR.: 2182, 2100 (N=C=N), 2000, 1513 (C–N, Thioamid), 1465, 1257, 1180, 1160 (C=S), 1067, 1031, 1012, 958; (Nujol): 2102 (N=C=N), 1500 (C–N), 1253, 1138 (C=S); (CHCl₃): 2110 (N=C=N), 1505 (C–N), 1150, 1136 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 3,50 (br. s, N(CH₃)₂); 1,63 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 212 (M⁺ – CSN(CH₃)₂, 71,5), 188 (15), 130 (C(CH₃)₂CSN(CH₃)₂⁺, 100), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 65); (CI.): 301 (M⁺ + 1).

$C_{13}H_{24}N_4S_2$	Ber. C 51,96	H 8,05	N 18,64	S 21,34%
(300,46)	Gef. ,, 51,99	,, 8,13	,, 18,93	,, 21,17%

25 wurde in geringen Ausbeuten auch bei der Synthese des 1:1-Adduktes **3** (vgl. 1) erhalten.

4.2.2. 376 mg (2,0 mmol) **3**, gelöst in 3 ml Aceton, wurden mit 448 mg (4,0 mmol) **1** versetzt und 16 Std. bei RT. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Ausbeute an **25** 359 mg (60%); Smp. 77,4–78,5° (*). Das Produkt war identisch mit dem unter 4.2.1 beschriebenen (IR., Misch-Smp.).

4.3. Reduktion von **25** zu 5-Dimethylamino-2-(1-dimethylthiocarbonyl-1-methyl-äthylamino)-4,4-dimethyl-2-thiazolin (**26**). 300 mg (1 mmol) **25** wurden zu einer Suspension von 38 mg (1 mmol) Natriumborhydrid in 7 ml 2-Propanol gegeben. Nach 17stdg. Stehen bei 22° wurde nach Zufügen von 5 ml Wasser mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das verbleibende Öl wurde in Äthanol gelöst und mit 58 mg (0,5 mmol) Fumarsäure versetzt. Das nach Zugabe von Äther auskristallisierte Salz löste man aus Äthanol/Äther um und trocknete es 17 Std. bei 40°/0,02 Torr. Ausbeute an **26-Fumarat** 220 mg (61%); Smp. 195–195,5°. Die aus dem Salz freigesetzte Base wurde aus Petroläther (35–45°) kristallisiert und 18 Std. bei 40°/0,02 Torr getrocknet. Man erhielt 162 mg (54%) **26** vom Smp. 113–114°. – IR.: 3322 und 3242 (NH), 1621 (C=N), 1509 (C–N), 1142 (C=S). – ¹H-NMR. (DMSO-d₆): 6,95 (br. s, NH); 4,67 (s, H–C(5)); 3,37 (br. s, CSN(CH₃)₂); 2,10 (s, N(CH₃)₂); 1,63, 1,53, 1,27 und 1,07 (4 s, 2C(CH₃)₂). – MS.: 302 (M⁺, <1), 214 (M⁺ – CSN(CH₃)₂, 100), 213 (M⁺ – HCSN(CH₃)₂, 76), 157 (M⁺ – NHC(CH₃)₂CSN(CH₃)₂, 54), 131 (54), 130 (48), 103 (66), 99 (79), 98 (86).

C ₁₃ H ₂₆ N ₄ S ₂	Ber. C 51,62	H 8,66	N 18,52	S 21,20%
(302,50)	Gef. „ 51,88	„ 8,68	„ 18,57	„ 21,18%

4.4. Hydrolyse von **25** zu 2-(1-Dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthylamino)-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (**29**) (Schema 8). Eine Lösung von 300 mg (1 mmol) **25** in 2 ml 3N Salzsäure wurde 2 Std. bei RT. stehen gelassen, dann mit ges. Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produkt aus Äther, dann aus Methylenchlorid umkristallisiert und bei 22°/10⁻² Torr getrocknet. Ausbeute an **29** 120 mg (44%); Smp. 207–208°. – IR.: 3325 (NH), 1655 (tert. Amid), 1622 (C=N), 1522 (C–N), 1117 (C=S); (CHCl₃): 3432 und 3358 (NH), 1658 (tert. Amid), 1631 (C=N), 1115 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,5–4,5 (NH); 3,07 (s, N(CH₃)₂); 1,67 und 1,47 (2s, 2C(CH₃)₂). – MS.: 229 (M⁺ – N(CH₃)₂, 1), 201 (M⁺ – CON(CH₃)₂, 39), 197 (M⁺ – CS₂, 14), 115 (CH(CH₃)₂CON(CH₃)₂⁺, 100), 100 (15), 87 (16), 6 (C(CH₃)₂CS⁺, 11), 83 (20); (CI.): 274 (M⁺+1).

C ₁₁ H ₁₉ N ₃ OS ₂	Ber. C 48,32	H 7,00	N 15,37	S 23,45%
(273,41)	Gef. „ 48,10	„ 7,13	„ 15,12	„ 23,48%

4.5. Hydrolyse von **25** zu N-(1-Dimethylthiocarbonyl-1-methyl-äthyl)-N'-(1-dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-thioharnstoff (**27**). 600 mg (2,0 mmol) **25** wurden in 12 ml bidestilliertem Wasser 3 Std. intensiv gerührt. Der ausgefallene Festkörper wurde danach abfiltriert und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Die Ausbeute an **27** betrug 553 mg (87%); Smp. 167,5–168,3° (*). – IR.: 3295 und 3240 (NH), 1611 (tert. Amid), 1553, 1528, 1510 (C–N), 1338, 1311, 1270, 1155, 1134, 1116 (C=S). – ¹H-NMR. (CDCl₃): 6,76 und 6,61 (2br. s, 2NH); 3,60 und 3,52 (2br. s, CSN(CH₃)₂); 3,02 (s, CON(CH₃)₂); 1,76 und 1,58 (2s, 2C(CH₃)₂). – MS.: 318 (M⁺, 10), 212 (18), 185 (15), 173 (6), 130 (36), 114 (42), 100 (26), 98 (32), 88 (30), 86 (61), 72 (26), 58 (100).

C ₁₃ H ₂₆ N ₄ OS ₂	Ber. C 49,02	H 8,22	N 17,59	S 20,13%
(318,47)	Gef. „ 49,24	„ 8,41	„ 17,88	„ 20,35%

Beim Behandeln von **25** mit 0,1N Salzsäure bei RT. erhielt man **27** in 85% Ausbeute.

4.6. Thermolyse und Hydrolyse von **27** zu **29**. 4.6.1. 318 mg (1,0 mmol) **27** wurden in 5 ml Kerosen 10 Min. auf 180° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT. wurde das ausgefallene Produkt abgentscht, mit Äther gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Das bei 210–211° (*) schmelzende Produkt erwies sich als identisch mit **29** (IR.; Ausbeute 207 mg, 76%).

4.6.2. Eine Lösung von 318 mg (1,0 mmol) **27** in 2,0 ml 3N Salzsäure wurde nach 2stdg. Stehen bei RT. mit ges. Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gestellt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung und Kristallisation aus Äthanol/Wasser erhielt man 165 mg (60%) **29**, das mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war (Misch-Smp., IR.).

4.7. Methylierung von **27** zu N-(1-Dimethylthiocarbonyl-1-methyl-äthyl)-N'-(1-dimethylcarbamoyl-1-methyl-äthyl)-S-methyl-isothioharnstoff (**28**). 318 mg (1,0 mmol) **27** wurden in Gegen-

wart von 700 mg Kaliumcarbonat in 5 ml Aceton suspendiert und bei RT. 1000 mg (7,0 mmol) Methyljodid zugeotropft. Nach 16 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurden 2 ml Wasser zugegeben, mit Methylenchlorid extrahiert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Aceton/Äther umkristallisiert. Ausbeute an **28** 226,7 mg (68%); Smp. 147,2–148,4° (*). – IR.: 3285 (NH), 1625, 1607 (tert. Amid, C=N), 1510 (C–N), 1260, 1240, 1148, 1126 (C=S), 1060, 1033. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,47 (br.s, NH); 3,53 und 3,48 (2s, CSN(CH₃)₂); 3,10 (br.s, CON(CH₃)₂); 2,33 (s, SCH₃); 1,63 und 1,50 (2s, 2C(CH₃)₂). – MS.: 244 (M⁺ – CSN(CH₃)₂, 18), 212 (22), 199 (19), 196 (8), 187 (17), 171 (32), 130 (28), 114 (100), 98 (20), 86 (40), 72 (30), 69 (32).

C ₁₄ H ₂₈ N ₄ O ₂	Ber. C 50,56	H 8,48	N 16,84	S 19,28%
(332,53)	Gef. ,, 50,70	,, 8,73	,, 16,69	,, 19,51%

4.8. Umsetzung von **25** mit Schwefelwasserstoff zu *N,N'*-Bis-(1-dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl)-thioharnstoff (**30**). 300 mg (1 mmol) **25** wurden in 5 ml Äther gelöst und in diese Lösung 3 Min. bei RT. getrockneter Schwefelwasserstoff eingeleitet (2 Blasen/s; Überschuss). Nach 16 Std. Stehen bei RT. wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert; Smp. 155,6–156,3° (*). Die Ausbeute an **30** betrug 307 mg (92%). – IR.: 3450, 3290 (NH), 1530, 1510 (C–N), 1270, 1160, 1138 (C=S); (CHCl₃): 3400, 3310 (NH), 1540, 1505, 1485 (C–N), 1152, 1136 (C=S), 1050, 1032, 1012. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 6,73 (br.s, NH); 3,47 (s, N(CH₃)₂); 1,73 (s, C(CH₃)₂); (DMSO-d₆): 3,77 (s, N(CH₃)₂); 2,03 (s, C(CH₃)₂). – MS.: 334 (M⁺, 3), 289 (M⁺ – NH(CH₃)₂, 4), 213 (289 – CS₂, 19), 212 (19), 201 (289 – CSN(CH₃)₂, 100), 130 (50), 100 (42), 98 (31), 88 (CSN(CH₃)₂⁺, 47), 86 (42), 85 (50), 83 (64), 58 (50), 44 (78), 42 (58).

C ₁₃ H ₂₆ N ₄ S ₃	Ber. C 46,67	H 7,83	N 16,75	S 28,75%
(334,57)	Gef. ,, 46,94	,, 7,82	,, 16,99	,, 28,45%

4.9. Thermolyse und Hydrolyse von **30**. 4.9.1. 334 mg (1,0 mmol) **30** wurden in 3 ml Kerosen 5 Min. auf 220–230° erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden gelben Kristalle wurden abgenutscht und aus Äther/Pentan umkristallisiert. Ausbeute an 2-(1-Dimethylthiocarbamoyl-1-methyl-äthyl-amino)-4,4-dimethyl-2-thiazolin-5-thion (**31**) 68,2 mg (23,6%); Smp. 153,4–154,5° (*). Das Produkt war IR.-spektroskopisch mit dem unter 3.1.2 beschriebenen Material identisch; aufgrund des ¹H-NMR.-Spektrums (CDCl₃) liegt hier jedoch nur *ein* Tautomeres vor: 3,52 (s, N(CH₃)₂); 1,85 (s, C(CH₃)₂); 1,46 (s, C(CH₃)₂).

C ₁₁ H ₁₉ N ₃ S ₃	Ber. C 45,64	H 6,62	N 14,52	S 33,22%
(289,49)	Gef. ,, 45,75	,, 6,82	,, 14,71	,, 33,00%

4.9.2. Das Produkt **31** wurde auch bei der Hydrolyse von 334 mg (1,0 mmol) **30** mit 3,0 ml 1 N Salzsäure bei RT. erhalten. Nach 2 Std. wurde mit ges. Natriumcarbonat-Lösung alkalisch gestellt, mit Methylenchlorid extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Nach Umkristallisation aus Äther/Pentan erhielt man 72,7 mg (24,8%) **31**, das mit dem oben beschriebenen Material identisch war (IR., Misch-Smp.).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Vittorelli, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Hoet & L. Ghosez, *Tetrahedron* **30**, 3737 (1974); B. P. Chandrasekhar, U. Schmid, R. Schmid, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv.* **58**, 1191 (1975).
- [2] M. Rens & L. Ghosez, *Tetrahedron Letters* **1970**, 3765.
- [3] E. Schaumann, E. Kausch & W. Walter, *Chem. Ber.* **107**, 3574 (1974).
- [4] U. Schmid, H. Heimgartner, H. Schmid, P. Schönholzer, H. Link & K. Bernauer, *Helv.* **58**, 2222 (1975).
- [5] W. Walter, H.-W. Lücke & J. Voss, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1808, und dort zitierte Literatur.
- [6] G. C. Levy & G. L. Nelson, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance', Wiley Interscience, New York 1972.
- [7] J. T. Clerc, E. Pretsch & S. Sternhell, «¹³C-Kernresonanzspektroskopie», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1973.
- [8] V. Nair & K. H. Kim, *J. org. Chemistry* **40**, 1348 (1975).
- [9] A. C. Davis & A. L. Levy, *J. chem. Soc.* **1951**, 2419.
- [10] W. Walter & P. M. Hell, *Angew. Chem.* **77**, 720 (1965).

- [11] *L. J. Bellamy*, 'The Infrared Spectra of Complex Molecules', Chapman and Hall, London 1975.
- [12] *E. Ware*, Chem. Reviews 46, 403 (1950).
- [13] *H. Giezendanner*, *H. Heimgartner*, *B. Jackson*, *T. Winkler*, *H.-J. Hansen* & *H. Schmid*, Helv. 56, 2611 (1973); *N. Gakis*, *H. Heimgartner* & *H. Schmid*, Helv. 58, 748 (1975).
- [14] *H.-O. Kalinowski* & *H. Kessler*, Angew. Chem. 86, 43 (1974).
- [15] *R. Granger*, *H. Orzalesi* & *Y. Robbe*, Trav. Soc. Pharmac. Montpellier 25, 305 (1965); 28, 47 (1968); Chem. Abstr. 66, 18687b (1967); 70, 24392 (1969).
- [16] *G. L'abbé*, Bull. Soc. chim. France 1975, 1127.
- [17] *H. P. Kaufmann* & *F. Kögler*, Ber. deutsch. chem. Ges. 58, 1553 (1925); *H. Lecher* & *F. Graf*, ibid. 59, 2601 (1926).
- [18] *P. Gilgen*, *H.-J. Hansen*, *H. Heimgartner*, *W. Sieber*, *P. Uebelhart*, *H. Schmid*, *P. Schönholzer* & *W. E. Oberhänsli*, Helv. 58, 1739 (1975).
- [19] *G. Germain*, *P. Main* & *M. M. Woolfson*, Acta crystallogr. A27, 368 (1971).
- [20] *W. J. Le Noble*, 'Highlights of Organic Chemistry', S. 393, Marcel Dekker Inc., New York 1974.
- [21] a) *R. Huisgen*, *W. Scheer* & *H. Huber*, J. Amer. chem. Soc. 89, 1753 (1967); *H. Hermann*, *R. Huisgen* & *H. Mäder*, ibid. 93, 1779 (1971); *R. Huisgen*, XXIIIrd Internat. Congress of Pure and Appl. Chemistry, Boston USA 1971, Vol. 1, p. 175, Butterworths, London 1971; b) *T. Do Minh* & *A. M. Trozzolo*, J. Amer. chem. Soc. 92, 6997 (1970); 94, 4046 (1972); *A. M. Trozzolo* & *T. Do Minh*, XXIIIrd Internat. Congress of Pure and Appl. Chemistry, Boston USA 1971, Vol. 2, p. 251, Butterworths, London 1971; c) *A. Padwa* & *E. Glazer*, J. org. Chemistry 38, 284 (1973).
- [22] *W. Stegmann*, *P. Gilgen*, *H. Heimgartner* & *H. Schmid*, Helv. 59, 1018 (1976), und dort zitierte Literatur.
- [23] *K. J. Niklas*, Dissertation Universität, München 1975.
- [24] *R. Huisgen*, *E. Funke*, *F. C. Schaefer* & *R. Knorr*, Angew. Chem. 79, 321 (1967); *E. Funke* & *R. Huisgen*, Chem. Ber. 104, 3222 (1971); *F. Texier* & *O. Yebdvi*, Tetrahedron Letters 1975, 855.
- [25] *M. Ohta* & *H. Kato* in *J. P. Snyder's* 'Nonbenzenoid Aromatics', Vol. I, p. 117, Academic Press, New York 1969; *W. D. Ollis* & *C. A. Ramsden*, Adv. heterocycl. Chemistry 19, 3 (1976).
- [26] *K. Hoegerle*, Helv. 41, 548 (1958); *M. Hashimoto* & *M. Ohta*, Bull. chem. Soc. Japan 34, 668 (1961); *I. R. Dunkin*, *M. Poliakoff*, *J. J. Turner*, *N. Harrit* & *A. Holm*, Tetrahedron Letters 1976, 873; *R. Grashey*, *M. Baumann* & *W.-D. Lubos*, ibid. 1968, 5877.
- [27] *R. M. Moriarty*, *R. Mukherjee*, *O. L. Chapman* & *D. R. Eckroth*, Tetrahedron Letters 1971, 397; *R. Mukherjee* & *R. M. Moriarty*, Tetrahedron 32, 661 (1976); *A. Holm*, *N. Harrit*, *K. Bechgaard*, *O. Buchardt* & *S. E. Harnung*, Chem. Commun. 1972, 1125; *A. Holm*, *N. H. Toubro* & *N. Harrit*, Tetrahedron Letters 1976, 1909.
- [28] *R. Schug* & *R. Huisgen*, Chem. Commun. 1975, 60; *I. Karle*, *J. Flippen*, *R. Huisgen* & *R. Schug*, J. Amer. chem. Soc. 97, 5285 (1975).
- [29] *U. Schmid*, *H. Heimgartner*, *H. Schmid* & *P. Schönholzer*, in Vorbereitung.
- [30] *N. S. Narasimhan*, *H. Heimgartner*, *H.-J. Hansen* & *H. Schmid*, Helv. 56, 1351 (1973).
- [31] *M. Kotake*, 'Constants of Organic Compounds', The Asakura Publ. Co., Tokyo 1963.
- [32] *J. Horaček*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 26, 772 (1961).
-