

## 19. Additionsreaktion von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen und Inaminen; Bildung von Thioamiden und Thioketonen<sup>1)</sup>

von Christjohannes Jenny<sup>2)</sup> und Heinz Heimgartner\*

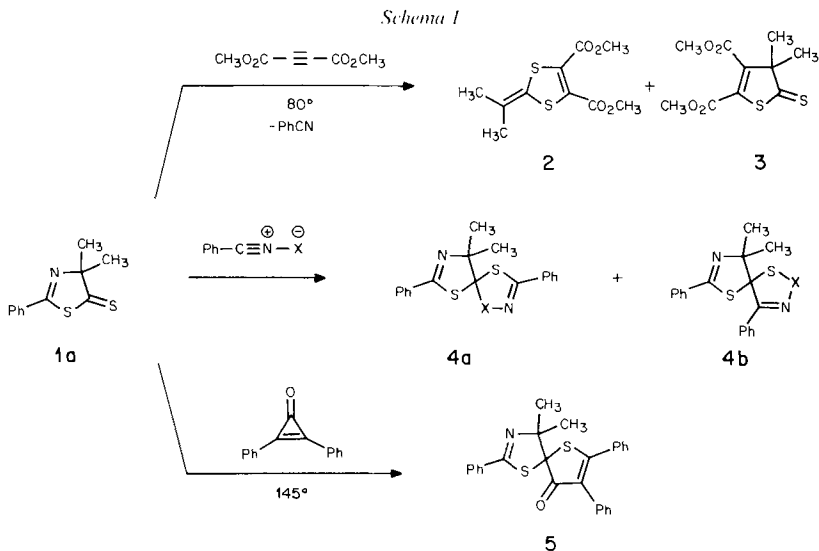
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(7.X.85)

### Addition Reaction of 1,3-Thiazole-5(4*H*)-thiones and Ynamines; Formation of Thioamides and Thioketones

Ynamines and 1,3-thiazole-5(4*H*)-thiones of type **1** undergo an addition reaction on heating in toluene yielding mainly  $\alpha,\beta$ -unsaturated 2-(4,5-dihydro-1,3-thiazol-5-ylidene)thioamides of type **7** (Scheme 2 and Table). In some cases, 1-diethylamino-1-(4,5-dihydro-1,3-thiazol-5-ylidene)-2-alkanethiones **8** have been isolated as minor products. In analogy to other reactions of ynamines with C=O and C=S bonds, a [2 + 2] cycloaddition to thiete intermediates, followed by an electrocyclic ring opening is suggested as reaction mechanism.

**1. Einleitung.** – Nachdem uns vor einiger Zeit eine einfache Synthese von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen (= 2-Thiazolin-5-thionen) **1** gelungen ist [1] [2], haben wir einige Reaktionen dieser kaum bekannten S-Heterocyclen studiert (vgl. [3]). Bisher ist über Umsetzungen von **1** mit elektronenarmen Acetylenen [4], mit 1,3-Dipolen vom Typ der Benzonitrium-betaene [2] [5] und mit Diphenylcyclopropenon [6] berichtet worden (Scheme 1). So



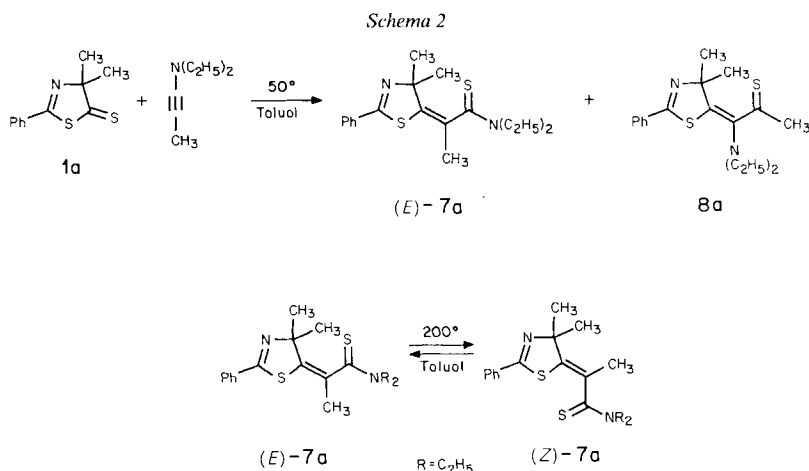
<sup>1)</sup> Auszugsweise präsentiert am 'Eleventh Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur' in Lindau/BRD, September 1984.

<sup>2)</sup> Teil der geplanten Dissertation von Ch. J., Universität Zürich.

reagiert z. B. das 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thion **1a** beim Erhitzen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester über eine Cyclosubstitution (vgl. dazu [7]) zum 1,3-Dithiafulven **2** und Benzotrinitil. Mit überschüssigem Acetylendicarbonsäure-dimethylester bildet sich als Sekundärprodukt das Dihydrothiophenthion **3**. Die Umsetzung von **1a** mit Benzotrinitiliumbetainen liefert *via* eine 1,3-dipolare Cycloaddition an die (C=S)-Bindung 1,6-Dithia-3,8-diazaspiro[4.4]nonadiene vom Typ **4a** und **4b**; mit Diphenylcyclopropenon setzt sich **1a** zum Spiroheterocyclus **5** um.

Die interessante Cyclosubstitution zu **2** tritt nur mit elektronenarmen Acetylenen ein. Die Umsetzung mit Diphenylacetylen (Tolan), für die Temperaturen um 300° erforderlich sind, liefert dagegen als einziges isolierbares Produkt 2,3,4,5-Tetraphenylthiophen [4]. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Reaktionen von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit Inaminen [8], d. h. mit elektronenreichen Acetylenen beschrieben.

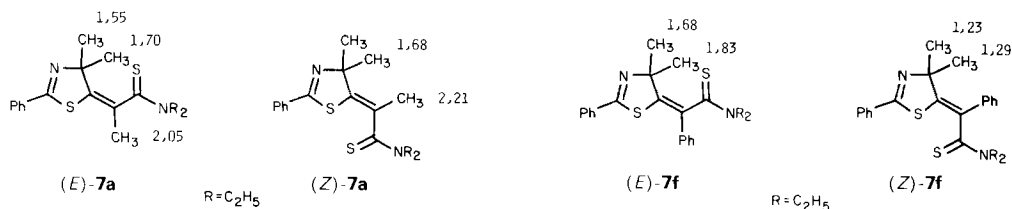
**2. Reaktion von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit Inaminen.** – Eine *ca.* 0,4*M* Lösung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1a**) und *ca.* 1,25 Mol-Äquiv. *N,N*-Diethyl(1-propinyl)amin (**6a**) in Toluol wurden in einer Glasbombe 2 h auf 50° erwärmt. Dabei fielen die beiden (1:1)-Addukte (*E*)-**7a** (gelbe Kristalle) und **8a** (rotes Öl) in Ausbeuten von 86,5 bzw. 6,5% an (*Schema 2*). Beim Erhitzen von (*E*)-**7a** in Toluol auf



200° bildete sich ein (1:1)-Gemisch der Isomeren (*E*)- und (*Z*)-**7a** (Ausbeute je 50%). Das gleiche Isomerengemisch lag nach analoger Behandlung von (*Z*)-**7a** vor. Das Isomere **8a** trat dagegen in beiden Fällen nicht auf. Die Strukturbestimmung der drei erhaltenen Isomeren erfolgte mit Hilfe der spektroskopischen Daten.

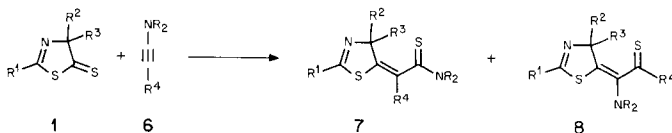
In den sehr ähnlichen MS von (*E*)- und (*Z*)-**7a** treten neben einem intensiven Molekel-Ionenpik bei *m/z* 332 u. a. intensive Pike bei *m/z* 229, 214, 200, 145 und 104 auf. Für diese Pike sind die Fragment-Ionen  $M^+ - PhCN$ ,  $229 - CH_3$ ,  $229 - CH_2CH_3$ ,  $PhCNC(CH_3)_2^+$  bzw.  $PhCNH^+$  plausibel. Das MS von **8a** unterscheidet sich deutlich von letzteren. So ist z. B. der Molekel-Ionenpik sehr schwach. Charakteristisch ist der Pik bei *m/z* 299 ( $M^+ - SH$ ). Die UV-Spektren (EtOH) von (*E*)- und (*Z*)-**7a** zeigen intensive Absorptionsmaxima bei 280 und 242 nm bzw. bei 278 und 240 nm sowie eine langwellige Bande bei 372 bzw. 384 nm ( $\epsilon \approx 450$ ). Dasjenige von **8a** zeichnet sich dagegen durch die intensive Bande bei 450 nm ( $\epsilon = 10\,300$ ) aus; die übrigen Absorptionen liegen bei 357, 316 (sh)

und 230 (sh) nm. Auch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren weisen charakteristische Unterschiede auf: Während die Thioamid-C-Atome von (*E*)- und (*Z*)-**7a** bei 198,6 bzw. 201,0 ppm absorbieren, erscheint bei **8a** ein *s* bei 205,4 ppm. Im Falle der Thioamide **7a** sind die beiden *N*-Ethylgruppen sowohl im  $^{13}\text{C}$ - als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht äquivalent, im Gegensatz zu **8a**. Die Zuordnung der (*E*)- bzw. (*Z*)-Konfiguration der exocyclischen Doppelbindung erfolgte vor allem aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: In (*E*)-**7a** absorbieren die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Dihydrothiazol-Ringes als *2s* bei 1,70 und 1,55 ppm, was mit der Nachbarschaft der Thioamidgruppe erklärt werden kann. In (*Z*)-**7a** erscheinen die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen dagegen als ein *s* bei 1,68 ppm. In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung stehen auch die chemischen Verschiebungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in der Seitenkette, die in (*E*)-**7a** 2,05 ppm, in (*Z*)-**7a** jedoch 2,21 ppm beträgt.



In analoger Weise wurden die Thiazol-5(4*H*)-thione **1b** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^3 = \text{CH}_3$ ), **1c** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ) und **1d** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ) mit Inaminen umgesetzt. Die Ergebnisse der Reaktionen sind in der *Tabelle* zusammengestellt. In allen Fällen wurden

Tabelle. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit Inaminen **6**



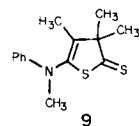
1	6	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	$\text{R}_2\text{N}$	Reaktionsbedingungen	Ausbeuten [%]	
								7	8
<b>1a</b>	<b>6a</b>	Ph	Me	Me	Me	$\text{Et}_2\text{N}$	50°/2 h	<b>7a</b> (86,8) <sup>a)</sup>	<b>8a</b> (6,5)
<b>1b</b>	<b>6a</b>	Ph	Ph	Me	Me	$\text{Et}_2\text{N}$	70°/2 h	<b>7b</b> (86)	<b>8b</b> (Spuren)
<b>1c</b>	<b>6a</b>	Ph	Ph	Ph	Me	$\text{Et}_2\text{N}$	90°/3 h	<b>7c</b> (64)	<b>8c</b> (Spuren)
<b>1a</b>	<b>6b</b>	Ph	Me	Me	<i>i</i> -Pr	$\text{Et}_2\text{N}$	R.T./40 h	<b>7d</b> (74)	<b>8d</b> (25)
<b>1c</b>	<b>6b</b>	Ph	Ph	Ph	<i>i</i> -Pr	$\text{Et}_2\text{N}$	110°/5 h	<b>7e</b> (60)	–
<b>1a</b>	<b>6c</b>	Ph	Me	Me	<i>t</i> -Bu	$\text{Et}_2\text{N}$	200°/72 h	keine Reaktion	
<b>1a</b>	<b>6d</b>	Ph	Me	Me	Ph	$\text{Et}_2\text{N}$	110°/14 h	<b>7f</b> (76) <sup>b)</sup>	–
<b>1a</b>	<b>6e</b>	Ph	Me	Me	$\text{Me}_3\text{Si}$	$\text{Et}_2\text{N}$	160°/3 h	<b>7g</b> (45) <sup>c)</sup>	–
<b>1a</b>	<b>6f</b>	Ph	Me	Me	PhS	$\text{Et}_2\text{N}$	200°/14 h	<b>7h</b> (50)	–
<b>1a</b>	<b>6g</b>	Ph	Me	Me	Me	MePhN	200°/14 h	<b>7i</b> (60) <sup>d)</sup>	–
<b>1d</b>	<b>6f</b>	Me	Me	Me	PhS	$\text{Et}_2\text{N}$	200°/14 h	<b>7k</b> (50)	–
<b>1d</b>	<b>6g</b>	Me	Me	Me	Me	MePhN	200°/14 h	<b>7l</b> (47) <sup>d)</sup>	–

<sup>a)</sup> Bei 200° wurde ein (1:1)-Gemisch von (*E*)- und (*Z*)-**7a** erhalten.

<sup>b)</sup> (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch; Umsatz 78%.

<sup>c)</sup> (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch; Umsatz 54%.

<sup>d)</sup> Bei den Umsetzungen mit *N*-Methyl-*N*-(1-propinyl)anilin wurde in beiden Fällen die Bildung des gleichen Nebenproduktes (*ca.* 7%) beobachtet, bei welchem es sich aufgrund der spektralen Daten um **9** handeln könnte.

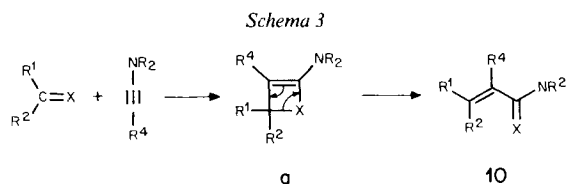


Thioamide vom Typ **7** als Hauptprodukte isoliert. Das als (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch anfallende **7f** wurde mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt, die nur mittels HPLC trennbaren Isomeren (*E*)- und (*Z*)-**7g** wurden dagegen als Gemisch charakterisiert. Bemerkenswert ist der Befund, wonach sich die Verbindungen **8** nur bei den unter milden Bedingungen verlaufenden Umsetzungen bildeten. So lieferte z. B. die Reaktion von **1a** mit *N,N*-Diethyl(3-methyl-1-butinyl)amin (**6b**) in Toluol bei RT. in fast quantitativer Ausbeute **7d** und **8d** im Verhältnis von 3:1<sup>3</sup>). Das entsprechende *tert*-Butylinamin **6c** (*N,N*-Diethyl(3,3-dimethyl-1-butinyl)amin) reagierte dagegen auch bei 200° nicht mehr mit **1a**.

Im Falle der Umsetzungen von **1a** mit dem Ph- und Me<sub>3</sub>Si-substituierten Inamin **6d** bzw. **6e**, bei der sich (*E*)/(*Z*)-Isomerengemische von **7f** bzw. **7g** bildeten, wurden nach 14 h bei 110° bzw. 3 h bei 160° noch 22% bzw. 46% des Thiazol-5(4*H*)-thions **1a** zurückisoliert.

Die Zuordnung der Konfigurationen der in reiner Form erhaltenen Isomeren (*E*)-**7f** und (*Z*)-**7f** erfolgte wiederum aufgrund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums: im (*E*)-Isomeren absorbieren die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen des Dihydrothiazol-Ringes bei 1,83 und 1,68 ppm, in (*Z*)-**7f** dagegen bei 1,29 und 1,23 ppm. Die bei (*Z*)-**7f** beobachtete Verschiebung der Absorption nach hohem Feld kann mit dem Anisotropieeffekt der benachbarten Ph-Gruppe erklärt werden.

**3. Diskussion.** – Elektronenreiche Acetylene vom Typ der Inamine haben in der organischen Synthese einige Bedeutung erlangt [9] [10]. Für zahlreiche Umsetzungen mit (C=C)- und (C=X)-Bindungen ist dabei ein Reaktionsmechanismus *via* eine [2 + 2]-Cycloaddition wahrscheinlich. So reagieren z. B. Ketone, Thioketone und Imine mit Inaminen **6** zu  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Amidinen, Thioamidinen bzw. Amidinen **10** (Schema 3; vgl. z. B.

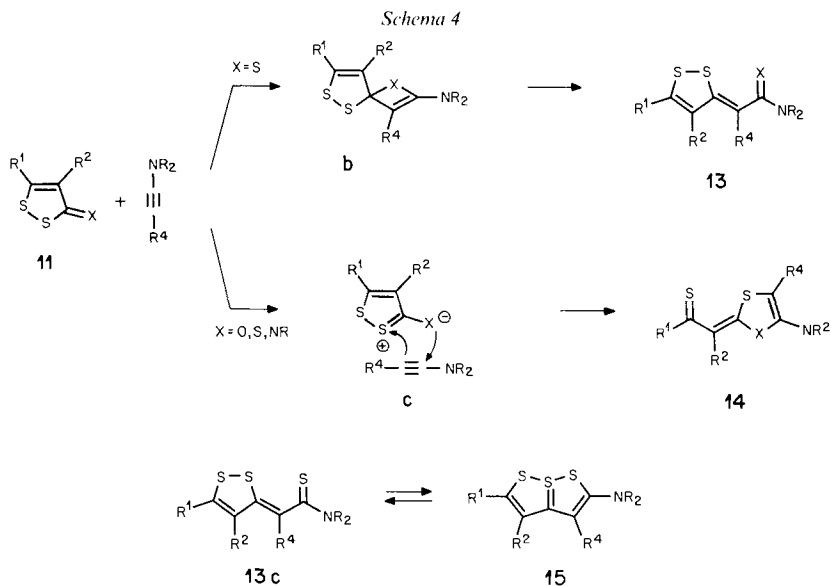


[10–12]). Analoge Reaktionen sind für die Umsetzung von *N,N*-Diethyl(1-propinyl)amin (**6a**) mit Aryldithioestern beschrieben worden [13]. Die Oxetene, Thietene bzw. Azetine vom Typ **a** sind für die Bildung der gefundenen Produkte plausible Zwischenstufen<sup>4</sup>), die *via* eine electrocyclische Ringöffnung zu **10** führen. Isolierbar sind die primär gebildeten [2 + 2]-Cycloaddukte der Reaktion von Inaminen mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen [14]. Dabei handelt es sich um Cyclobutenderivate, d. h. die Cycloaddition erfolgt selektiv mit der (C=C)-Bindung.

Im Zusammenhang mit den in Kap. 2 beschriebenen Reaktionen sind vor allem die Umsetzungen von Inaminen mit den Schwefelheterocyclen vom Typ **11** und **12** von Interesse. Während die 1,2-Dithiolone und -imine **11** (X = O bzw. NPh) mit Inaminen *via*

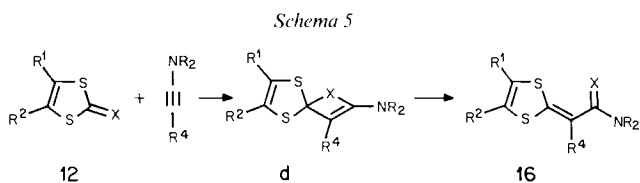
<sup>3</sup>) 4-Isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion setzte sich mit **6b** erst bei Temperaturen um 220° um. Nach 3 Wochen waren ca. 50% **6b** umgesetzt. Laut NMR-Spektrum lagen die Produkte vom Typ **7** und **8** im Verhältnis von ca. 1:3 vor.

<sup>4</sup>) Aufgrund der ausgeprägten Lösungsmittelleffekte auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist für die Bildung von **a** ein zweistufiger Mechanismus *via* eine dipolare Spezies formuliert worden [13] (vgl. auch [12]).



eine [3 + 2]-Cyclosubstitution zu den Thiocarbonylverbindungen **14** reagieren, werden bei der Umsetzung von 1,2-Dithiolthionen **11** (X = S) sowohl Verbindungen vom Typ **14** als auch Thioamide vom Typ **13** bzw. 1,6,6a $\lambda^4$ -Trithiapentalene **15** gebildet [15] (Schema 4)<sup>5</sup>). Da unter den Reaktionsbedingungen die Verbindungen **13** und **14** (X = S) stabil sind<sup>6</sup>), wurde eine direkte Bildung von **13** via [2 + 2]-Cycloaddition des Inamins an die (C=S)-Bindung zur Spiroverbindung **b** vorgeschlagen [15] (s. auch [16] [19]).

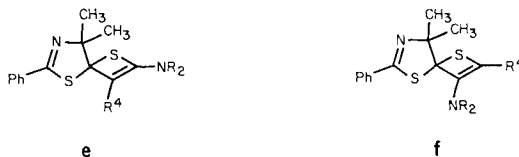
Die Reaktion von 1,3-Dithiol-2-onen und -thionen **12** (X = O bzw. S) mit Inaminen führt zu Amiden bzw. Thioamiden vom Typ **16** [17] (Schema 5), wobei **d** ein plausibles Zwischenprodukt ist.



In Analogie zu den in den Schemata 4 und 5 formulierten Reaktionen schlagen wir für die Bildung der Produkte vom Typ **7** und **8** (Schema 2 und Tabelle) eine [2 + 2]-Cycloaddition zu den Thietenen vom Typ **e** und **f** vor, gefolgt von einer electrocyclischen

<sup>5</sup>) Die gleichen Reaktionstypen sind bei Umsetzungen von 4-Methyl-5-phenyl-1,2-dithiol-3-thion mit Acetylenen beobachtet worden. So bildeten sich z. B. sowohl beim Erhitzen als auch bei der Bestrahlung in Gegenwart von Tolan 4,5-Diphenyl-2-(1-thiobenzoylthylen)-1,3-dithiol und 3-Methyl-2,4,5-triphenyl-1,6,6a $\lambda^4$ -trithiapentalen [16].

<sup>6</sup>) Die bei höheren Temperaturen (besonders in Gegenwart von Schwefel oder Thioacetamid) beobachtete Isomerisierung **14** → **13** → **15** [15] (vgl. auch [17] [18]) tritt unter den Reaktionsbedingungen nicht ein. Die Thioketone **14** (X = S) liegen jedoch als (E)/(Z)-Gemisch vor.



Ringöffnung. Dabei entspricht e den Erwartungen, erfolgt die Cycloaddition doch mit der gleichen Regioselektivität, wie sie bei der Reaktion von Inaminen mit Carbonyl- und Thiocarbonylderivaten gefunden worden ist. Erstmals bei einer Reaktion von Inaminen und Thiocarbonylverbindungen wurde dagegen eine mit 'falscher Regioselektivität' verlaufende [2 + 2]-Cycloaddition beobachtet. Auf diesem Wege, nämlich *via* die Bildung von f, muss das Auftreten der Thioketone vom Typ 8 erklärt werden. Bemerkenswert ist im übrigen, dass der grösste Anteil an Thioketon bei der Umsetzung mit dem Isopropylinamin (6b, R<sup>4</sup> = i-Pr) gebildet wird. Dies könnte auf sterische Wechselwirkungen der (i-Pr)-Gruppe mit den geminalen Me-Gruppen an C(4) des 1,3-Thiazol-5(4H)-thions bei der Bildung von e zurückzuführen sein. Zudem ist aus den Studien der 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Nitrilium-betainen bekannt, dass die Regioselektivität der Addition an die (C=S)-Bindung der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione sehr empfindlich auf Variationen der Substituenten im Dipol anspricht [5] [20].

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Elementaranalysen und für die Aufnahme von Spektren, insbesondere Herrn Dr. R. W. Kunz für <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Für finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel. Ch. J. dankt dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie zur Unterstützung von Doktoranden auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* S. [2] [21]. Die verwendeten Inamine wurden nach den entsprechenden Literaturangaben synthetisiert; Synthese und Charakterisierung der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione 1b-d werden in einer späteren Arbeit ausführlich beschrieben [22]. UV-Spektren in 95% EtOH; IR-Spektren in CHCl<sub>3</sub>; <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>.

1. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1a) mit N,N-Diethyl(1-propinyl)amin (6a). Eine Lsg. von 174 mg (0,79 mmol) 1a und 110 mg (0,99 mmol) 6a [23] in 2 ml Toluol wurde bei ca. 18 Torr in ein Glasrohr eingeschmolzen und unter Schütteln 2 h auf 50° erwärmt. Danach wurde die Lsg. i. RV. eingengt und der Rückstand mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 an SiO<sub>2</sub> chromatographiert. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurden 227 mg (86,5%) (E)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethylthiopropionamid ((E)-7a) als gelbe Kristalle vom Schmp. 125–128° und 17 mg (6,5%) 1-(Diethylamino)-1-(4',5'-dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-2-propanthion (8a) als rotes Öl erhalten.

(E)-7a. UV: 372 (sh, 480), 280 (12200), 242 (24000); min. 270 (11500). IR: 2975s, 2940m, 1630m, 1610m, 1582m, 1490s, 1460m, 1447s, 1425m, 1382m, 1360m, 1310m, 1180m, 1140s, 1075m, 960s, 910m, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,85–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 4,6–4,15 (sext.-artiges m, J ≈ 6, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 4,1–3,15 (2 sext.-artige m, J ≈ 6, 3 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,05 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,70, 1,55 (2s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4')); 1,33, 1,26 (2t, J = 6, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 198,6 (s, C=S); 162,0 (s, C(2')); 141,0, 130,9, 128,3, 127,6 (6 arom. C); 132,8 (s, C(5')); 126,9 (s, C(2)); 81,0 (s, C(4')); 47,6, 44,0 (2t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 27,3, 25,8, 25,7 (3q, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'), CH<sub>3</sub>-C(2)); 13,3, 10,5 (2q, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 332 (24, M<sup>+</sup>), 229 (94), 215 (16), 214 (31), 200 (100), 196 (24), 178 (19), 167 (14), 155 (12), 145 (70), 125 (12), 121 (12), 104 (45), 103 (20), 84 (11), 81 (16), 79 (10), 77 (18), 76 (10), 71 (11), 59 (20). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (332,54): C 65,02, H 7,27, N 8,42, S 19,28; gef.: C 64,73, H 7,49, N 8,27, S 19,01.

8a. UV: 450 (10300), 357 (15200), 316 (sh, 9400), 230 (sh, 6400); min. 394 (2900), 262 (2900). IR: 2975m, 2930m, 1640w, 1562s, 1555s, 1460m, 1447m, 1373m, 1350s, 1320s, 1065s, 940w, 910w, 692w. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz):

7,6–7,15 (*m*, 5 arom. H); 3,15 (*q*, *J* = 6, 4 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,25 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,70 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 0,85 (*t*, *J* = 6, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 205,4 (C=S); 167,9 (C(2')); 145,8, 131,7, 128,1, 127,6 (6 arom. C); 126,8 (C(5')); 119,8 (C(1)); 80,7 (C(4')); 44,7 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 29,7, 28,2 (Intensitätsverhältnis *ca.* 1:2, CH<sub>3</sub>–C(2), 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 13,1 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 332 (3, *M*<sup>+</sup>), 299 (6), 205 (17), 149 (100), 135 (10), 121 (12), 104 (11), 97 (10), 95 (10), 83 (10), 81 (11), 61 (13), 59 (14).

2. (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung von **7a**. Eine Lsg. von 50 mg (*E*)-**7a** in 2 ml Toluol wurde im abgeschmolzenen Glasrohr 16 h auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. und Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1) wurden 25 mg (50%) (*E*)-**7a** und 25 mg (50%) (*Z*)-**7a** vom Schmp. 117–120° erhalten.

(*Z*)-**7a**. UV: 384 (450), 278 (12 300), 240 (23 300); min. 266 (10 700). IR: 2975<sub>s</sub>, 2938<sub>m</sub>, 2870<sub>w</sub>, 1615<sub>m</sub> (br.), 1582<sub>w</sub>, 1490<sub>s</sub>, 1460<sub>m</sub>, 1447<sub>m</sub>, 1430<sub>m</sub>, 1385<sub>m</sub>, 1360<sub>m</sub>, 1312<sub>m</sub>, 1177<sub>m</sub>, 1141<sub>m</sub>, 950<sub>s</sub>, 910<sub>w</sub>, 690<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 7,85–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,35 (*m*, 3 arom. H); 4,4–4,15 (*sext.*-artige *m*, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 4,0–3,3 (*m*, 3 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,21 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,68 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 1,34, 1,28 (2*t*, *J* = 6, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 201,0 (C=S); 160,7 (C(2')); 139,9, 131,2, 128,4, 127,9 (6 arom. C); 132,6 (C(5')); 128,4 (C(2)); 81,5 (C(4')); 46,7, 45,0 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 27,1, 26,0, 19,1 (2 CH<sub>3</sub>–C(4'), CH<sub>3</sub>–C(2)); 13,7, 10,9 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 332 (41, *M*<sup>+</sup>), 229 (92), 214 (27), 200 (100), 196 (22), 178 (22), 167 (10), 155 (15), 145 (66), 125 (12), 121 (13), 104 (35), 81 (26), 79 (10), 77 (14), 72 (14), 60 (13), 59 (25), 56 (13).

Nach dem Erhitzen von 10 mg (*Z*)-**7a** in Toluol auf 200° und chromatographischer Aufarbeitung wurden 5 mg (50%) (*E*)-**7a** und 5 mg (50%) (*Z*)-**7a** erhalten.

3. Umsetzung von 4-Methyl-2,4-diphenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1b**) mit **6a**. Eine Lsg. von 100 mg (0,35 mmol) **1b** und 50 mg (0,45 mmol) **6a** in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 2 h auf 70° erhitzt. Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1 lieferte 120 mg (86%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4'-methyl-2',4'-diphenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethylthiopropionamid ((*E*)-**7b**) vom Schmp. 166,5–167° und *ca.* 1 mg (< 1%) 1-(Diethylamino)-1-(4',5'-dihydro-4'-methyl-2',4'-diphenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-2-propanthion (**8b**) als rotes Öl.

(*E*)-**7b**. UV: 380 (sh, 760), 330 (sh, 2000), 280 (sh, 9600), 246 (20 500). IR: 2978<sub>m</sub>, 2920<sub>w</sub>, 1608<sub>m</sub>, 1580<sub>w</sub>, 1492<sub>s</sub>, 1460<sub>m</sub>, 1450<sub>m</sub>, 1430<sub>m</sub>, 1382<sub>w</sub>, 1370<sub>w</sub>, 1312<sub>m</sub>, 1137<sub>m</sub>, 962<sub>m</sub>, 952<sub>m</sub>, 690<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 8,0–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,6–7,15 (*m*, 8 arom. H); 3,8–2,9 (3 überlagerte *sext.*-artige *m*, 3 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,2–1,5 (*m*, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,20, 2,00 (2*s*, CH<sub>3</sub>–C(2), CH<sub>3</sub>–C(4')); 1,07, 0,90 (2*t*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 196,7 (C=S); 160,3 (C(2')); 141,7, 140,0, 132,7, 131,1, 128,3, 127,9, 127,5 (12 arom. C); 131,4 (C(5')); 126,4 (C(2)); 85,3 (C(4')); 47,6, 45,1 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 26,6, 23,9 (CH<sub>3</sub>–C(4'), CH<sub>3</sub>–C(2)); 13,4, 11,4 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 394 (21, *M*<sup>+</sup>), 291 (42), 285 (10), 262 (28), 207 (100), 206 (21), 166 (17), 148 (10), 143 (12), 128 (12), 121 (18), 115 (31), 104 (37), 103 (22), 98 (10), 86 (22), 84 (30), 78 (24), 77 (20), 60 (14), 59 (27), 57 (14). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (394,60): C 70,00, H 6,64, N 7,10, S 16,25; gef.: C 69,76, H 6,63, N 7,20, S 16,03.

**8b**. UV: 446 (6500), 356 (8200), 296 (9200), 236 (sh, 9600); min. 393 (2400), 332 (6100). MS: 394 (20, *M*<sup>+</sup>), 362 (12), 361 (22), 335 (6), 246 (58), 231 (35), 217 (14), 208 (10), 207 (11), 176 (72), 144 (28), 143 (14), 128 (11), 121 (100), 112 (24), 104 (13), 103 (12), 88 (10), 77 (25), 72 (31), 71 (12), 60 (13), 59 (23), 56 (28).

4. Umsetzung von 2,4,4-Triphenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1c**) mit **6a**. Eine Lsg. von 100 mg (0,29 mmol) **1c** und 40 mg (0,36 mmol) **6a** in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 3 h auf 90° erhitzt. Beim Abdampfen des Lsgm. kristallisierten 54 mg (41%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-2',4',4'-triphenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethylthiopropionamid ((*E*)-**7c**) vom Schmp. 214,5–215,5° aus. Chromatographie der Mutterlauge an SiO<sub>2</sub> (Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1) lieferte nochmals 31 mg (23%) (*E*)-**7c** (Gesamtausbeute 64%) neben 3 mg (*ca.* 2%) 1-(Diethylamino)-1-(4',5'-dihydro-2',4',4'-triphenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-2-propanthion (**8c**) vom Schmp. 190–191° (rote Kristalle).

(*E*)-**7c**. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 380 (sh, 200), 326 (sh, 1400), 292 (sh, 8100), 252 (23 200). IR: 2970<sub>m</sub> (br.), 2940<sub>m</sub>, 1602<sub>m</sub>, 1580<sub>w</sub>, 1487<sub>s</sub>, 1445<sub>s</sub>, 1422<sub>s</sub>, 1311<sub>m</sub>, 1140<sub>m</sub>, 988<sub>m</sub>, 953<sub>m</sub>, 690<sub>m</sub>. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,6 (*m*, 4 arom. H); 7,5–7,1 (*m*, 11 arom. H); 4,0–2,7 (3 *sext.*-artige *m* mit Zentren bei 3,71, 3,25, 2,87, 3 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,2–1,65 (*sext.*-artiges *m*, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,15 (*s*, CH<sub>3</sub>–C(2)); 1,02, 0,95 (2*t*, *J* = 6, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 196,5 (*s*, C=S); 160,6 (*s*, C(2')); 142,1, 139,7, 136,8, 131,0, 129,8, 129,7, 128,2, 128,0, 127,8, 127,0, 126,9 (18 arom. C); 132,7 (*s*, C(5')); 131,7 (*s*, C(2)); 92,1 (*s*, C(4')); 48,1, 45,3 (2*t*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 26,8 (*q*, C(3)); 13,7, 11,7 (2*q*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 456 (25, *M*<sup>+</sup>), 353 (11), 347 (23), 275 (10), 269 (100), 166 (54), 165 (71), 115 (11), 111 (10), 107 (20), 97 (16), 95 (10), 91 (18), 85 (17), 83 (17), 81 (20), 79 (14), 77 (13), 73 (14), 72 (13), 71 (27), 70 (14), 69 (35), 67 (18), 60 (18), 59 (16), 57 (65). Anal. ber. für C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (456,68): C 73,64, H 6,18, N 6,13, S 14,04; gef.: C 73,70, H 6,19, N 6,07, S 13,85.

**8c**. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 456 (13 500), 378 (11 600), 328 (10 500), 250 (sh, 13 900), 230 (15 600); min. 406 (5 500), 352 (7 800), 294 (7 200). MS: 456 (1, *M*<sup>+</sup>), 424 (73), 395 (71), 351 (7), 338 (7), 333 (7), 288 (8), 246 (72), 231 (76), 217 (35), 210 (42), 205 (25), 203 (22), 202 (16), 178 (14), 166 (11), 165 (40), 121 (100), 104 (25), 91 (12), 88 (15), 77 (31), 72 (14), 64 (22), 59 (99).

5. *Umsetzung von 1a mit N,N-Diethyl(3-methyl-1-butinyl)amin (6b)*. Eine Lsg. von 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 100 mg (0,72 mmol) **6b** [24] in 2 ml Toluol wurde 40 h bei RT. geschüttelt, dann zur Trockene eingedampft und an SiO<sub>2</sub> (Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1) chromatographiert: 121 mg (74%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-3-methylbutanthioamid ((*E*)-**7d**) als gelbliches Öl (dest. bei 160°/0,02 Torr) und 42 mg (25%) 1-(Diethylamino-1-(4',5'-dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-3-methyl-2-butanthion (**8d**) als rote Kristalle vom Schmp. 98,5–100,5°. Eine analoge Umsetzung bei 100° (2,5 h) lieferte 145 mg (89%) (*E*)-**7d** und 18 mg (11%) **8d**.

(*E*)-**7d**. UV: 392 (sh, 150), 328 (sh, 1200), 282 (11800), 244 (24000); min. 270 (11500). IR: 2970s, 2935m, 2875m, 1615m, 1598m, 1580m, 1480s, 1460m, 1447s, 1420m, 1383m, 1375m, 1360m, 1310m, 1275s, 1261s, 1179m, 1143s, 1078m, 960s, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,95–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,3 (*m*, 3 arom. H); 4,3–3,4 (*m*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,55 (*sept.*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,63, 1,60 (2s, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 1,5–1,0 (*m* mit *d* bei 1,06, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 196,7 (*s*, C=S); 159,6 (*s*, C(2')); 139,4, 130,8, 128,2, 127,5 (6 arom. C); 136,4 (*s*, C(2)); 132,9 (*s*, C(5')); 81,3 (*s*, C(4')); 48,3 43,6 (2*t*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 37,5 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 27,3, 25,7 (2*q*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 22,2, 19,9 (2*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 12,9, 10,7 (2*q*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 360 (23, M<sup>+</sup>), 345 (14), 228 (15), 224 (12), 183 (34), 178 (17), 145 (100), 121 (12), 104 (34), 72 (10), 57 (12). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (360,61): C 66,62, H 7,82, N 7,77, S 17,78; gef.: C 66,48, H 7,92, N 7,48, S 18,07.

**8d**. UV: 456 (13800), 366 (17300), 308 (11700), 236 (11400); min. 400 (5800), 328 (9900), 262 (7100). IR: 2970m, 2940w, 1538s (br.), 1442m, 1425m, 1375m, 1350s, 1330s, 1312m, 1300m, 1110m, 1063m, 1040m, 965w. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,7–7,1 (*m*, 5 arom. H); 2,99 (*q*-artiges *m*, 5 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,70 (*s*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 1,43 (*d*, *J* = 7, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 0,74 (*t*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 222,9 (*s*, C(2)); 168,6 (*s*, C(2')); 146,3, 131,4, 128,0, 127,0 (6 arom. C); 131,4 (*s*, C(5')); 128,9 (*s*, C(1)); 81,1 (*s*, C(4')); 44,8 (*t*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 28,1 (*q*, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 25,7 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 19,1 (*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 12,8 (*q*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 360 (17, M<sup>+</sup>), 345 (8), 328 (11), 327 (48), 257 (29), 228 (28), 224 (23), 195 (9), 121 (100), 91 (16), 77 (13), 72 (14). Anal. ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (360,61): C 66,62, H 7,82, N 7,77, S 17,78; gef.: C 66,51, H 7,90, N 7,39, S 17,70.

6. *Umsetzung von 1c mit 6b*. Eine Lsg. von 100 mg (0,29 mmol) **1c** und 100 mg (0,72 mmol) **6b** in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 5 h auf 110° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. und Chromatographie an SiO<sub>2</sub> (Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1) wurden 84 mg (60%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-2',4',4'-triphenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-3-methylbutanthioamid ((*E*)-**7e**) vom Schmp. 223–227° erhalten. UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 386 (sh, 200), 332 (sh, 1000), 292 (sh, 9200), 253 (25800). IR: 2970m, 2935m, 2875w, 1608m, 1578m, 1483s, 1445s, 1420m, 1382m, 1362m, 1309m, 1138s, 1102m, 1080m, 1016m, 974m, 952m, 920w, 905w, 850m, 690m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,95–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,7–7,45 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,0 (*m*, 11 arom. H); 4,02, 3,28 (2 *sext.*-artige *m*, 2 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 3,0–2,2 (*m*, *ca.* 2 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,8–1,25 (*m* mit *d* bei 1,57, *ca.* 4 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1,25–0,7 (*m*, 9 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 193,8 (*s*, C=S); 161,1 (*s*, C(2')); 142,7, 141,0, 140,6, 131,1, 130,3, 129,7, 128,3, 128,2, 127,9, 127,1 (18 arom. C); 135,5 (*s*, C(2)); 133,0 (*s*, C(5')); 92,3 (*s*, C(4')); 48,4, 45,4 (2*t*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 38,1 (*d*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 22,5, 19,3 (2*q*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 13,3, 12,0 (2*q*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 484 (7, M<sup>+</sup>), 375 (17), 269 (100), 166 (41), 165 (47), 121 (5), 91 (3), 77 (3). Anal. ber. für C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (484,73): C 74,34, H 6,65, N 5,78, S 13,30; gef.: C 74,21, H 6,63, N 5,91, S 13,37.

7. *Umsetzung von 1a mit N,N-Diethyl(2-phenylethinyl)amin (6d)*. Eine Lsg. von 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 100 mg (0,58 mmol) **6d** [24] in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 14 h auf 110° erwärmt. Beim Abdampfen des Lsgm. kristallisierten 50 mg (28%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-2-(phenyl)thioacetamid ((*E*)-**7f**) vom Schmp. 166,0–166,5° aus. Die Kristalle wurden mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1 gewaschen und die eingedampfte Mutterlauge mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 7:1 an SiO<sub>2</sub> chromatographiert: 22 mg **1a**, 13 mg (7%) (*E*)-**7f** und 73 mg (41%) (*Z*)-**7f** vom Schmp. 142–145°.

(*E*)-**7f**. UV: 380 (sh, 500), 280 (sh, 14000), 241 (19400). IR: 2980m, 2940m, 1617m, 1598m, 1580m (br.), 1490s, 1460m, 1448m, 1425m, 1380w, 1349m, 1180m, 1180m, 1147m, 1116m, 961s, 948m, 918m, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,55 (*m*, 4 arom. H); 7,55–7,1 (*m*, 6 arom. H); 4,6–3,9 (*m*, 2 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 3,8–3,1 (*m*, 2 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1,83, 1,68 (2s, 2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 1,26, 0,72 (2*t*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 195,2 (C=S); 159,2 (C(2')); 145,4, 139,9, 130,7, 128,2, 128,1, 128,0, 127,8, 127,4 (12 arom. C); 132,6, 132,2 (C(2), C(5')); 81,5 C(4')); 47,9, 44,3 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 28,1, 25,6 (2 CH<sub>3</sub>–C(4')); 12,4, 10,1 ((CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 394 (12, M<sup>+</sup>), 291 (100), 258 (53), 217 (9), 187 (19), 145 (43), 143 (17), 128 (10), 121 (18), 104 (31), 103 (17), 72 (21). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (394,60): C 70,01, H 6,64, N 7,10, S 16,25; gef.: C 70,27, H 6,59, N 6,90, S 16,20.

(*Z*)-**7f**. UV: 448 (sh, 230), 360 (sh, 700), 282 (sh, 11100), 236 (26500). IR: 2970s, 2918m, 2870m, 1620m, 1605m, 1580w, 1485s, 1460m, 1440m, 1425m, 1380m, 1360m, 1342m, 1178m, 1157m, 1111m, 1075m, 958s, 942m, 920m, 890w, 832w, 685w (br.). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,5 (*m*, 4 arom. H); 7,5–7,15 (*m*, 6 arom. H); 4,4–3,3 (*m*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1,8–1,0 (*m*, *ca.* 12 H, 2 CH<sub>3</sub>–C(4'), (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 198,7 (*s*, C=S); 159,1 (*s*,



C(2'')); 144,0, 135,7, 131,0, 130,5, 128,3, 128,0, 127,8, 127,8, 127,5 (12 arom. C); 133,1, 132,7 (2s, C(2), C(5'')); 82,2 (s, C(4'')); 46,7, 44,7 (2t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 29,5, 26,6 (2q, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 13,6, 10,6 (2q, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 394 (13, M<sup>+</sup>), 291 (100), 258 (51), 217 (10), 187 (18), 145 (48), 143 (18), 128 (11), 121 (20), 104 (34), 103 (17), 84 (14), 77 (12), 72 (22), 71 (11), 57 (19).

Bei einer analogen Umsetzung von 100 mg **1a** und 140 mg **6d** bei 160°/2,5 h wurden neben 10 mg **1a** 95 mg (60%) (*E*)-**7f** isoliert; beim Erhitzen von 50 mg **1a** und 100 mg **6d** während 14 h auf 160° bildeten sich 23 mg (*E*)- und 36 mg (*Z*)-**7f**.

8. *Umsetzung von 1a mit N,N-Diethyl[2-(trimethylsilyl)ethinyl]amin (6e)*. Eine Lsg. von 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 100 mg (0,59 mmol) **6e** [25] in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. I* beschrieben 2,5 h auf 160° erhitzt und das Gemisch chromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Et<sub>2</sub>O 8:1) aufgearbeitet. Neben 46 mg **1a** wurden 85 mg (89% bzgl. umgesetzten **1a**) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-2-(trimethylsilyl)thioacetamid ((*E*)/(*Z*)-**7g**) isoliert. HPLC: (*E*)/(*Z*)-Verhältnis ca. 3:1. Die folgenden spektralen Daten stammen vom Isomergemisch. UV: 384 (sh, 300), 264 (sh, 17200), 242 (23500). IR: 2960s (br. mit sh bei 2940, 2910 und 2880), 1610m, 1548m, 1480s, 1446m, 1420m, 1375m, 1358m, 1307m, 1175m, 1148m, 1109s, 1000w, 958s, 918m, 880m, 860s, 840s, 686m. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,55 (m, 2 arom. H); 7,55–7,2 (m, 3 arom. H); 4,4–3,2 (m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1,72, 1,60 (2s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 1,28 (q, J = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 0,31 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). Signale des zweiten Isomeren bei 1,70, 1,57 und 0,36. <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 201,7, 198,5 (2s, ca. 1:4, C=S); 159,5, 159,1 (2s, ca. 1:4, C(2'')); 155,8, 151,4 (2s, ca. 1:3, 1 arom. C); 136,4, 135,3 (2s, ca. 1:3, C(2)); 132,5, 132,4 (2s, ca. 3:1, C(5'')); 130,7, 128,0, 127,3 (arom. C); 84,4, 81,1 (2s, ca. 4:1, C(4'')); 47,4, 46,5, 44,4, 43,5 (4t, ca. 3:1:1:3, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 28,9, 27,4, 26,7, 25,1 (4q, ca. 1:3:1:3, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 12,7, 12,4, 10,8, 10,5 (4q, ca. 1:3:3:1, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,2 und -1,7 (2q, ca. 1:3, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si). MS: 393 (22, M<sup>+</sup>), 287 (13), 272 (20), 258 (9), 254 (9), 213 (15), 197 (10), 184 (11), 178 (25), 145 (87), 121 (16), 104 (50), 100 (27), 91 (14), 77 (17), 76 (13), 73 (100), 59 (17).

9. *Umsetzung von 1a mit N,N-Diethyl[2-(phenylthio)ethinyl]amin (6f)*. Eine Lsg. von 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 120 mg (0,58 mmol) **6f** [26] in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. I* beschrieben 14 h auf 200° erhitzt. Die beim Abdampfen des Lsgm. gebildeten Kristalle wurden abfiltriert, in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit Pentan ausgefällt: 96 mg (50%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-2-(phenylthio)thioacetamid ((*E*)-**7h**) vom Schmp. 130–131°. UV: 392 (sh, 440), 298 (sh, 7300), 270 (sh, 11300), 242 (17600). IR: 2980s, 2938m, 1612m, 1580m, 1570m, 1480s, 1466m, 1448m, 1440m, 1422m, 1380m, 1360m, 1310m, 1178s, 1152m, 1125s, 1100m, 1075m, 1023m, 958s, 945m, 920m, 688s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,6 (m, 4 arom. H); 7,6–7,1 (m, 6 arom. H); 4,5–3,2 (m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1,80, 1,63 (2s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 1,30, 1,27 (2t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>1</sup>H-NMR ((D<sub>6</sub>)DMSO, 200 MHz, 60°): 7,8–7,15 (m, 10 arom. H); 4,25–4,05 (sext.-artiges m, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 4,0–3,65 (2 überlagerte sext.-artige m, 2 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 3,65–3,4 (sext.-artiges m, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 1,71, 1,60 (2s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 1,24, 1,20 (2t, J = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). Beim längeren Erwärmen treten zusätzliche Signale bei 1,89, 1,73 (2s) und 1,12, 0,98 (2t) auf, die (*Z*)-**7h** zugeschrieben werden können. <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 194,0 (s, C=S); 159,3 (s, C(2'')); 158,6 (s, 1 arom. C); 132,8 (s, C(2)); 132,4, 131,0, 128,9, 128,7, 128,3, 127,5, 126,7 (11 arom. C); 119,1 (s, C(5'')); 81,0 (s, C(4'')); 47,8, 44,3 (2t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 27,0, 25,1 (2q, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 13,1, 10,4 (2q, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). MS: 426 (81, M<sup>+</sup>), 411 (14), 323 (23), 317 (10), 294 (22), 290 (14), 270 (19), 259 (12), 246 (10), 218 (20), 214 (29), 182 (11), 145 (99), 144 (38), 143 (24), 140 (10), 121 (17), 116 (10), 110 (10), 109 (13), 104 (100), 99 (11), 88 (10), 85 (19), 84 (13), 83 (15), 77 (29), 72 (45), 71 (10), 69 (17), 65 (12).

10. *Umsetzung von 1a mit N-Methyl-N-(1-propinyl)anilin (6g)*. Eine Lsg. von 100 mg (0,45 mmol) **1a** und 130 mg (0,90 mmol) **6g** [23] in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. I* beschrieben 14 h auf 200° erhitzt. Nach dem Abtrennen der Nebenprodukte durch Chromatographie an Alox (Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) wurde mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 4:1 eluiert: 100 mg (60%) (*E*)-2-(4',5'-Dihydro-4',4'-dimethyl-2'-phenyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N-methylthiopropionanilid ((*E*)-**7i**) als gelbes Öl (dest. bei 200°/0,02 Torr) und 20 mg (17%) 3,3,4-Trimethyl-5-(N-methylanilino)thiophen-2(3H)-thion (**9**) als rotes Öl.

(*E*)-**7i**. UV: 388 (sh, 450), 284 (12200), 238 (20500); min. 266 (9900). IR: 2975s, 2935m, 1613m, 1605m, 1598m, 1492s, 1462m, 1448s, 1437s, 1375s, 1205m, 1178m, 1110s, 1020m, 985s, 908m, 690s. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,9–7,6 (m, 2 arom. H); 7,5–7,0 (m, 8 arom. H); 3,70 (s, CH<sub>3</sub>N); 1,92 (s, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,6–1,0 (br. s, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 203,7 (s, C=S); 158,9 (s, C(2'')); 144,7, 132,5, 130,8, 128,6, 128,1, 127,6, 124,1 (10 arom. C); 129,5, 125,6 (2s, C(5'), C(2)); 81,3 (s, C(4'')); 43,8 (q, CH<sub>3</sub>N); 25,7 (q, 2 CH<sub>3</sub>-C(4'')); 19, 2 (q, CH<sub>3</sub>-C(2)). MS: 366 (1, M<sup>+</sup>), 263 (20), 174 (23), 141 (14), 126 (14), 105 (100), 77 (48), 72 (43), 69 (85). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (366,55): C 68,81, H 6,05, N 7,64, S 17,50; gef.: C 68,95, H 6,32, N 7,94, S 17,27.

9. IR: 2940m (br.), 1590w, 1495s, 1450m (br.), 1383s, 1368s, 1345s, 1090s, 1025m, 1000w, 980m, 690w. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,55–7,15 (m, 5 arom. H); 3,61 (s, CH<sub>3</sub>N); 1,67 (s, 2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 1,56 (s, CH<sub>3</sub>-C(4)). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 225,1 (C=S); 145,6, 129,5, 127,6, 125,8 (6 arom. C); 122,8 (C(5)); 113,9 (C(4)); 65,6 (C(3));

46,0 (CH<sub>3</sub>N); 30,7 (2 CH<sub>3</sub>-C(3)); 16,9 (CH<sub>3</sub>-C(4)). MS: 263 (100, M<sup>+</sup>), 262 (20), 248 (17), 230 (78), 174 (10), 150 (12), 120 (15), 106 (10), 91 (65), 85 (10), 79 (10), 77 (55), 71 (11), 65 (14), 59 (26).

11. *Umsetzung von 2,4,4-Trimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1d) mit 6f.* Eine Lsg. von 100 mg (0,63 mmol) **1d** und 150 mg (0,73 mmol) **6f** in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 14 h auf 200° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O chromatographiert: 115 mg (50%) (*E*)-(*4'*,*5'*-Dihydro-2',*4'*,*4'*-trimethyl-1',3'-thiazol-5'-yliden)-N,N-diethyl-2-(phenylthio)thioacetamid ((*E*)-**7k**). <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,8–7,5 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,15 (*m*, 3 arom. H); 4,5–4,0 (*sext.*-artiges *m*, 1 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 4,0–3,2 (3 überlagerte *sext.*-artige *m*, 3 H, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 2,14 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2')); 1,67, 1,51 (2*s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4')); 1,27, 1,24 (2*t*, *J* = 6,5, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 194,1 (*s*, C=S); 159,7 (*s*, C(2')); 158,5 (*s*, 1 arom. C); 132,9 (*s*, C(2)); 128,9, 128,6, 126,7 (5 arom. C); 118,7 (*s*, C(5')); 80,5 (*s*, C(4')); 47,8, 44,3 (2*t*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N); 26,8, 25,0 (2*q*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4')); 13,2, 10,4 (2*q*, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N).

12. *Umsetzung von 1d mit 6g.* Eine Lsg. von 100 mg (0,63 mmol) **1d** und 150 mg (1,03 mmol) **6g** in 2 ml Toluol wurde wie in *Exper. 1* beschrieben 14 h auf 200° erhitzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1) wurden 91 mg (47%) (*E*)-2-(*4'*,*5'*-Dihydro-2',*4'*,*4'*-trimethyl-2'-thiazol-5'-yliden)-N-methylthiopropionanilid ((*E*)-**7l**) als gelbes Öl (dest. bei 160°/0,02 Torr) und 15 mg (9%) **9** erhalten.

(*E*)-**7l**. IR: 2960*s*, 2935*s*, 2860*w*, 1643*s*, 1620*m*, 1596*m*, 1491*s*, 1460–1430*s* (br.), 1374*s*, 1178*m*, 1152*m*, 1105*s*, 1018*m*, 890*s*, 692*w*. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz): 7,36 (br. *s*, 5 arom. H); 3,68 (*s*, CH<sub>3</sub>N); 2,16 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2')); 1,88 (*s*, CH<sub>3</sub>-C(2)); 1,5–1,0 (br. *s*, 2 CH<sub>3</sub>-C(4')). <sup>13</sup>C-NMR (25,2 MHz): 204,0 (C=S); 158,3 (C(2')); 144,9, 128,9, 128,3, 124,5 (6 arom. C); 129,8, 125,9 (C(5'), C(2)); 81,0 (C(4')); 44,1 (CH<sub>3</sub>N); 25,7 (2 CH<sub>3</sub>-C(4')); 20,2, 19,3 (CH<sub>3</sub>-C(2), CH<sub>3</sub>-C(2')). MS: 304 (14, M<sup>+</sup>), 263 (100), 262 (20), 248 (35), 230 (33), 157 (13), 106 (12), 104 (10), 91 (18), 83 (27), 81 (15), 79 (12), 77 (41), 65 (10), 59 (24). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (304,48): C 63,12, H 6,62, N 9,20, S 21,06; gef.: C 63,13, H 6,34, N 9,44, S 20,95.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Obrecht, H. Heimgartner, *Chimia* **1982**, *36*, 78.
- [2] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825.
- [3] H. Heimgartner, *Croatica Chem. Acta*, im Druck.
- [4] Ch. Jenny, D. Obrecht, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2583.
- [5] Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 534.
- [6] Ch. Jenny, D. Obrecht, H. Heimgartner, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3059.
- [7] V. N. Drozd, N. S. Zefirov, *Sulfur Reports* **1981**, *1*, 271.
- [8] H. G. Viehe, in 'Chemistry of Acetylenes', Ed. H. G. Viehe, M. Dekker, New York, 1969, S. 861.
- [9] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 744.
- [10] J. Ficini, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1449.
- [11] R. Fuks, R. Buijle, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 594; R. Fuks, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 564 und 573.
- [12] A. C. Brouwer, H. J. T. Bos, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 209.
- [13] V. H. M. Elferink, R. G. Visser, H. J. T. Bos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1981**, *100*, 414.
- [14] J. Ficini, A.-M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2093; J. Ficini, J. Besseyre, A. Krief, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 987; J. Ficini, D. Desmaele, A.-M. Touzin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1025 und dort zit. Lit.
- [15] A. Dibo, M. Stavaux, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1980**, II-530.
- [16] V. N. Drozd, Yu. M. Udachin, G. S. Bogomolova, V. V. Sergeichuk, *J. Org. Chem. USSR* **1980**, *16*, 775 und dort zit. Lit.
- [17] A. Dibo, M. Stavaux, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, II-277.
- [18] N. Lozac'h, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1971**, *13*, 191.
- [19] H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg, R. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1428; H. Davy, M. Demuynck, D. Paquer, A. Rouessac, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 1150 und **1968**, 2057.
- [20] P. Wipf, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984; P. Wipf, H. Heimgartner, *Chimia* **1984**, *38*, 357.
- [21] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [22] Ch. Jenny, H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [23] J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 2787.
- [24] R. Buijle, A. Halleux, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 593.
- [25] G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 370.
- [26] T. Nakai, K. Tanaka, H. Setoi, N. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3069.