

### 183. *N*-(1,3-Thiazol-5(4*H*)-yliden)amine aus 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Aziden mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen

von Sare Pekcan<sup>1)</sup> und Heinz Heimgartner\*

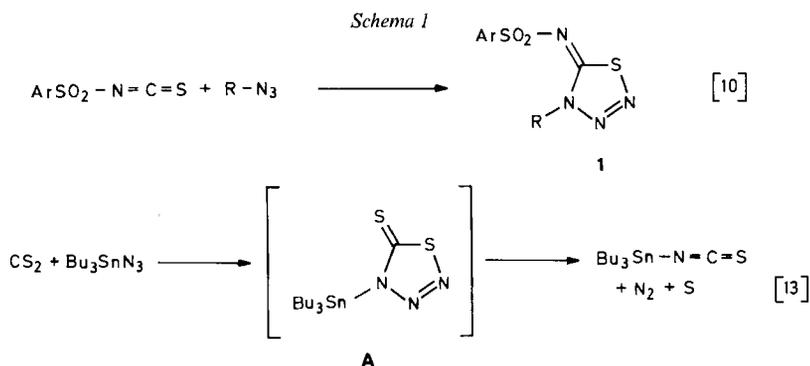
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(31.VIII.88)

#### *N*-(1,3-Thiazol-5(4*H*)-ylidene)amines via 1,3-Dipolar Cycloaddition of Azides and 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thiones

Organic azides **5** and 4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thione (**2**) in toluene at 90° react to give the corresponding *N*-(1,3-thiazol-5(4*H*)-ylidene)amines (= 1,3-thiazol-5(4*H*)-imines) **6** in good yield (Table). A reaction mechanism for the formation of these scarcely investigated thiazole derivatives is formulated in Scheme 3: 1,3-Dipolar azide cycloaddition onto the C=S group of **2** leads to the 1:1 adduct **C**. Successive elimination of N<sub>2</sub> and S yields **6**, probably via an intermediate thiaziridine **E**.

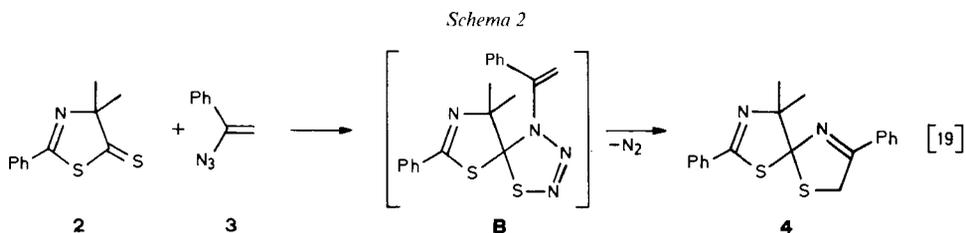
**1. Einleitung.** – Bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Aziden handelt es sich um seit langem bekannte und im allgemeinen gut untersuchte Reaktionen (vgl. dazu [1]). Neben der grossen Zahl von Umsetzungen mit (C=C)- und (C≡C)-Dipolarophilen ist auch eine Reihe von Additionen an Hetero-Mehrfachbindungen (C=O, C=N, C≡N) beschrieben worden. In jüngster Zeit wurde u. a. über die Bildung von Cycloaddukten bzw. deren Folgeprodukte mit Nitrilen [2], Nitrilium-Salzen [3], Cyanaten [4] und Nitroso-Verbindungen [5], aber auch über Cycloadditionen von Aziden an (C=B)- [6], (C=P)- [7], (C≡P)- [8] und (C=Ge)-Gruppen [9] berichtet. Erstaunlicherweise sind jedoch 1,3-dipolare Cycloadditionen von Aziden an (C=S)-Gruppen kaum bekannt. Die einzigen Beispiele sind unseres Wissens die von *L'abbé et al.* beschriebenen Umsetzungen von Butyl- und Benzyl-azid mit Arylsulfonyl-isothiocyanaten zu *N*-(1,2,3,4-Thiazol-5(4*H*)-yliden)sulfonamiden vom Typ **1** [10–12] (Scheme 1) sowie einige Reaktionen von Orga-



<sup>1)</sup> Teil der Diplomarbeit von S. P., Universität Zürich, 1988.

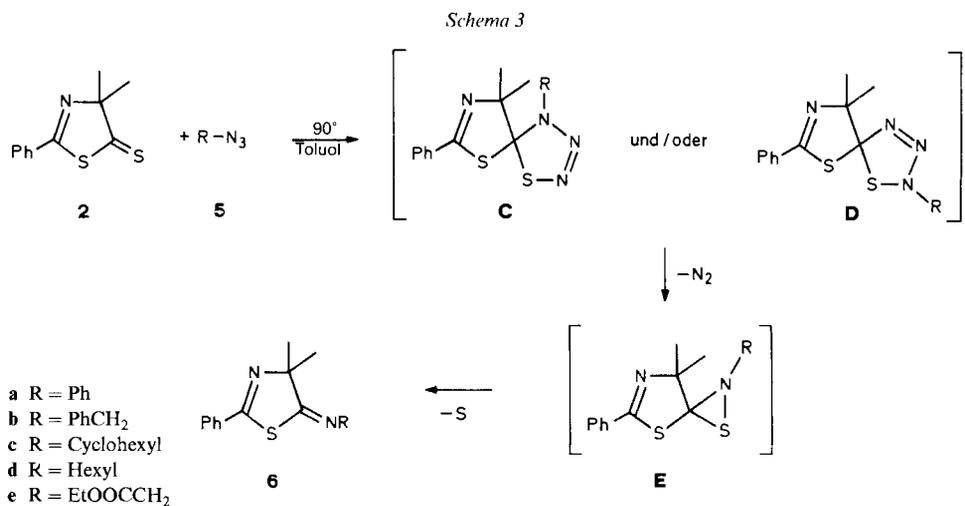
nozinn-aziden [13] und Azido-Metallkomplexen mit  $\text{CS}_2$  [14] [15]<sup>2)</sup>, die *via* ein Cycloaddukt vom Typ A zu Isothiocyanaten,  $\text{N}_2$  und S führen.

Wie in vorangehenden Arbeiten gezeigt worden ist [18–21], weist die exocyclische (C=S)-Gruppe von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen vom Typ 2 eine hohe Reaktivität gegenüber 1,3-Dipolen aus der Klasse der Nitrilium-betaine auf. So führten die 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Benzonitril-yliden, -iminen und -oxiden in guten Ausbeuten zu heterocyclischen Spiro[4.4]nonadienen. Auch die Umsetzung von  $\alpha$ -Azidostyrol (3) mit 2 lieferte eine spirocyclische Verbindung 4, deren Bildung wir *via* eine primäre Azid-Addition zu B (Schema 2) beschrieben [19]. Aufgrund dieses Resultats haben wir die im folgenden beschriebenen Reaktionen von 2 mit Phenyl- und Alkyl-aziden untersucht.



## 2. Umsetzungen von Aziden mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (2). –

Die Umsetzungen von 2 wurden in Toluol mit einem Überschuss an Azid 5 bei *ca.* 90° durchgeführt, obwohl mittels DC schon bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion zu 6 beobachtet wurde (Schema 3). Ausser der Geschwindigkeit der Reaktion konnte aber



<sup>2)</sup> Die Umsetzungen von Organozinn-aziden und Azido-Metallkomplexen mit Isothiocyanaten führen dagegen *via* Cycloaddition an die (C=N)-Gruppe zu 1,4-Dihydrötetrazol-5-thion-Derivaten [13–15]. 1,4-Dihydrötetrazol-5-thione werden auch aus der Reaktion von Isothiocyanaten mit  $\text{NaN}_3$  erhalten (s. z. B. [16]), während mit  $\text{HN}_3$  5-Amino-1,2,3,4-thiatriazole entstehen [17]. Bei den letzten beiden Reaktionen handelt es sich um mehrstufige Prozesse.

Tabelle. Umsetzung von **2** mit Aziden **5** (s. Schema 3)

Azid	R	Molverhältnis 5/2	Reaktionszeit [h]	Ausbeute an <b>6</b> [%]
<b>5a</b>	Ph	3	144	76
<b>5b</b>	PhCH <sub>2</sub>	1,5	98	85
<b>5c</b>	Cyclohexyl	4	166	80
<b>5d</b>	Hexyl	4	89	83
<b>5e</b>	EtOOCCH <sub>2</sub>	3	116	85

kein Unterschied beobachtet werden. Chromatographische Aufarbeitung und Sublimation oder Destillation lieferten die Produkte **6** in guten Ausbeuten (s. Tab.).

Aufgrund der spektroskopischen Daten handelt es sich bei **6** jeweils um eine einheitliche Verbindung, d. h. es wurden keine *cis/trans*-Isomeren der Imin-Gruppe beobachtet. Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen legen nahe, dass infolge sterischer Wechselwirkungen mit (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4) das *cis*-Isomere (R *cis*-ständig zu S(1)) vorliegen dürfte.

Als Nebenprodukt der Umsetzung von **2** und **5a** wurden bei der Chromatographie 28 mg elementarer Schwefel isoliert, was einer Ausbeute von 88% bzgl. des eingesetzten **2** entspricht<sup>3)</sup>. Dagegen konnte kein (1:1)-Addukt von **2** und **5a** nachgewiesen werden<sup>4)</sup>.

Charakteristisch für die gebildeten *N*-(1,3-Thiazol-5(4*H*)-yliden)amine **6** ist eine IR-Bande bei 1662–1650 cm<sup>-1</sup> für die exocyclische (C=N)-Gruppe. Im MS weisen **6a–e** *m/z* 145 als Basispik auf, was dem Fragment PhCNC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> entspricht. Ebenso treten in allen Fällen neben *M*<sup>+</sup> Pike bei *M*<sup>+</sup> – 103 und *m/z* 103 (PhCN<sup>+</sup>) auf. Die C-Atome des Thiazol-Rings absorbieren im <sup>13</sup>C-NMR bei 179,9–170,8 (C(5)), 160,1–158,7 (C(2)) und 83,4–82,1 ppm (C(4)). Während somit im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial **2** (C(2) von **6a–e** keine Verschiebung erfährt, erscheinen C(4) und C(5) bei deutlich höherem Feld ( $\Delta\delta \approx 14$  bzw. 67 ppm). Erwartungsgemäss ist nur bei der chemischen Verschiebung von C(5) ein Einfluss des Substituenten R festzustellen: Bei höchstem Feld absorbiert C(5) des Cyclohexyl-Derivates **6c**, bei tiefstem Feld dasjenige von **6e**.

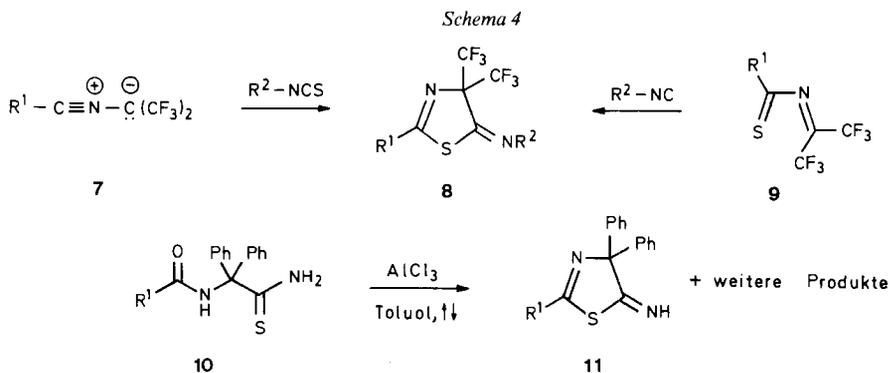
Als Reaktionsmechanismus für die Bildung der Imine **6** ist eine primäre 1,3-dipolare Cycloaddition des Azids **5** an die (C=S)-Gruppe von **2** unter Bildung des thermisch instabilen (1:1)-Adduktes **C** (und/oder **D**; Schema 3) wahrscheinlich. Unter den Reaktionsbedingungen tritt eine spontane Elimination von N<sub>2</sub> ein, wobei das Thiaziridin **E** – in Analogie zu [10] [12] – eine plausible Zwischenstufe ist, welche unter Ausstossung von S zu **6** führt. Entsprechende Mechanismen sind auch für die schon zitierten Reaktionen von Aziden mit CS<sub>2</sub> zu Isothiocyanaten, N<sub>2</sub> und S [13] [14], aber auch für die Bildung von Alkenen aus Thioketonen und Diazoalkanen wahrscheinlich [22].

**3. Diskussion.** – Die mit guten Ausbeuten verlaufenden Umsetzungen von Aziden **5** mit **2** eröffnen einen präparativ befriedigenden Zugang zu (1,3-Thiazol-5(4*H*)-yliden)aminen (= 1,3-Thiazol-5(4*H*)-imine) **6**, für die bisher nur sehr wenige Vertreter beschrieben worden sind: *Burger et al.* synthetisierten einige 4,4-Bis(trifluoromethyl)-Derivate **8**, zusammen mit den isomeren (1,3-Thiazol-5(2*H*)-yliden)aminen, *via* 1,3-dipolare Cycloaddition ([2 + 3]-Cycloaddition) des Nitril-ylids **7** an die (C=S)-Gruppe von Isothiocyanaten [23]<sup>5)</sup> sowie durch [4 + 1]-Cycloaddition von *N*-(Perfluoroisopropyliden)-thioamiden **9** und Isonitrilen [26] (Schema 4). *Nyitrai* und *Lempert* erhielten beim

<sup>3)</sup> Auch bei allen übrigen Umsetzungen fiel elementarer Schwefel an, der jedoch nicht isoliert wurde.

<sup>4)</sup> Wie erwähnt, verlief die langsame Reaktion bei Raumtemperatur analog. Insbesondere misslang auch hier der Nachweis des Primäradduktes.

<sup>5)</sup> Die entsprechende Reaktion von Benzonnitrilio-2-propanid und Phenyl-isothiocyanat lieferte regioselektiv (2,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3-thiazol-5(2*H*)-yliden)anilin [24] (s. auch [25]).



Erhitzen der  $\alpha$ -(Acylamino)-thioamide **10** und  $\text{AlCl}_3$  in Toluol in geringer Ausbeute 1,3-Thiazol-5(4H)-imine **11** (*Schema 4*) im Gemisch mit weiteren Cyclisierungsprodukten [27].

Neben Nitrilium-betainen (s. [18–21]) gehen offensichtlich auch Azide, d. h. Vertreter der Diazonium-betaine, mit der (C=S)-Gruppe von **2** 1,3-dipolare Cycloadditionen ein. Nach *Sustmann* [28] gehören Azide zu den Dipolen, die sowohl HOMO(Dipol)- als auch LUMO(Dipol)-kontrollierte Reaktionen eingehen. Dies wird für die Umsetzung von Phenyl-azid (**5a**) mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen vom Typ **2** durch den geringen Unterschied der Energiedifferenzen HOMO(Azid)-LUMO(**2**) (ca. 8,6 eV) und HOMO(**2**)-LUMO(Azid) (ca. 9,3 eV; *Fig. 1*) bestätigt.

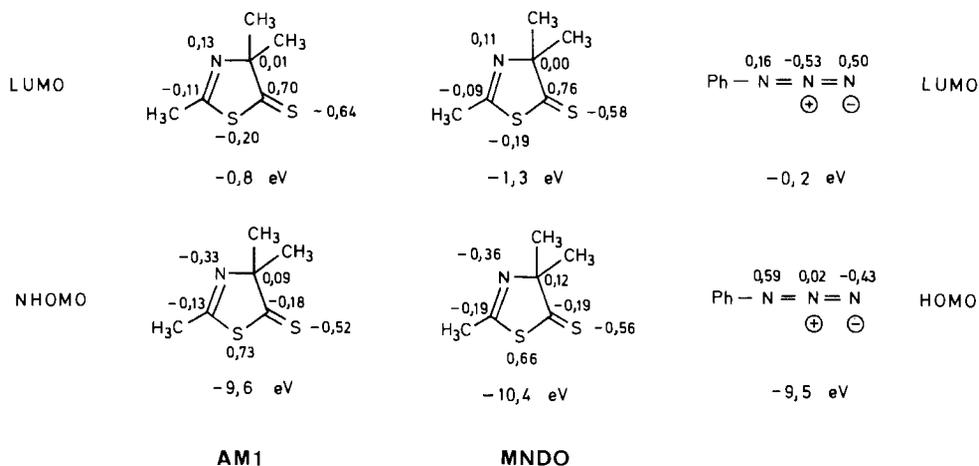


Fig. 1. AO-Koeffizienten und Energien der Grenzorbitale von 2,4,4-Trimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion<sup>6</sup>, berechnet mit dem MO-Programm AMPAC unter Verwendung des AM1- bzw. MNDO-Hamilton-Operators [30]<sup>7</sup>, und von Phenyl-azid [31]

<sup>6</sup>) Die entsprechenden Werte für das unsubstituierte 1,3-Thiazol-5(4H)-thion sowie für das 4,4-Dimethyl- und das 2-Phenyl-Derivat weichen nur unwesentlich ab.

<sup>7</sup>) Für das 1,3-Thiazol-5(4H)-thion sind die Werte für das NHOMO aufgeführt. Beim eigentlichen HOMO handelt es sich um ein 'lone pair' des exocyclischen S-Atoms mit sehr kleinem  $p_z$ -Charakter, das für eine Cycloaddition an die (C=S)-Gruppe nicht in Frage kommt.

Die etwas kleinere Energiedifferenz spricht für eine überwiegend HOMO(Azid)-LUMO(2)-kontrollierte Reaktion (s. z. B. [32]). Das LUMO von **2** weist die grössten  $p_z$ -Koeffizienten an C(5) und dem exocyclischen S-Atom auf, was für die Ausbildung bindender Wechselwirkungen an diesen beiden Atomen spricht. Demgegenüber ist der  $p_z$ -Koeffizient von C(5) im HOMO von **2** klein, was einer konzertierten Bindungsbildung an C(5) und dem exocyclischen S-Atom entgegensteht. Deshalb verlaufen 1,3-dipolare Cycloadditionen von **2** leicht mit Dipolen, die ein energetisch hoch liegendes HOMO besitzen (HOMO(Dipol)-kontrolliert), also z. B. mit Elektronendonator-substituierten Aziden. Anhand der AO-Koeffizienten des LUMO(2) und HOMO(Azid) lässt sich auch über die Regioselektivität der Cycloaddition (die anhand der isolierten Folgeprodukte **6** nicht bestimmt werden kann) eine Aussage treffen: Die stärkere Wechselwirkung zwischen den Atomen mit grösseren Koeffizienten muss zur bevorzugten Bildung des Cycloadduktes **C** (gegenüber **D**, *Schema 3*) führen.

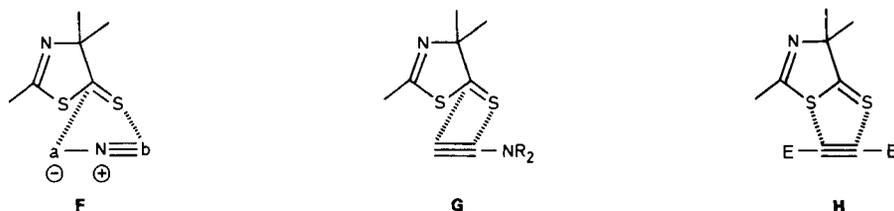


Fig. 2. Cycloadditionen von 1,3-Dipolen, Inaminen und elektronenarmen Acetylenen mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen vom Typ **2**

Mit den berechneten AO-Koeffizienten und Energien der Grenzorbitale (*Fig. 1*) lassen sich auch die übrigen bisher beobachteten Cycloadditionen von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen befriedigend erklären (*Fig. 2*). Wie bei den [2 + 3]-Cycloadditionen von elektronenreichen Dipolen (s. **F**), erfolgt auch die [2 + 2]-Cycloaddition von Inaminen mit **2** HOMO(Inamin)-LUMO(2)-kontrolliert [33], wobei die neuen Bindungsbeziehungen ebenfalls zu den Atomen mit den grössten AO-Koeffizienten, d. h. C(5)=S, ausgebildet werden (s. **G**, in *Fig. 2*). Elektronenarme Acetylene reagieren dagegen LUMO-kontrolliert mit dem HOMO(2). Dieses weist die grössten  $p_z$ -Koeffizienten an S(1) und am exocyclischen S-Atom auf, was zur Addition vom Typ **H** (*Fig. 2*) und damit zur beobachteten Cyclosubstitution führt [34].

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Analysen und Spektren, den Herren Drs. *P. Wipf* und *R. W. Kunz* für die AM1- und MNDO-Rechnungen sowie dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche & Co. AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* S. [35]. Die kristallinen Produkte wurden bei 0,01–0,001 Torr während mehrerer h getrocknet. Die verwendeten Azide wurden nach bekannten Verfahren hergestellt (**5a** [37], **5b** [38], **5c**, **5d** [39], **5e** [40]). 'Flash'-Chromatographie [36]: SiO<sub>2</sub> Merck-60 (0,040–0,063 mm). IR-Spektren: in CHCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: bei 200 bzw. 50,4 MHz in CDCl<sub>3</sub>.

1. *Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (2) mit Phenyl-azid (5a).* Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **2** in 2 ml getrocknetem Toluol wurde mit 179 mg (1,5 mmol) **5a** versetzt und 62 h bei 90° unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Dann wurden weitere 179 mg (1,5 mmol) **5a** zugegeben und 82 h bei 90° gerührt. Darauf wurde das Lsgm. abgedampft, der Rückstand (510 mg) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, über eine kurze SiO<sub>2</sub>-Säule filtriert und an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:4 chromatographiert. Es wurden 28 mg elementarer Schwefel (88% bzgl. des eingesetzten **2**, Schmp. 118°) und 233 mg weisse Kristalle isoliert, die bei 100°/2·10<sup>-2</sup> Torr sublimiert wurden: 215 mg (76%) N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)anilin (**6a**). Schmp. 108,8–109,8°. IR: 3060w, 2980m, 2930w, 1650s, 1608s, 1593s, 1490s, 1450s, 1375w, 1358w, 1315w, 1260s, 1190m, 1072w, 1028w, 1015w, 1000w, 955s, 930s, 848m, 698s, 677m, 615m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 5 arom. H); 7,3–7,1 (m, 1 arom. H); 7,05–6,95 (m, 2 arom. H); 1,69 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')). <sup>13</sup>C-NMR: 177,9 (s, C(5')); 160,1 (s, C(2')); 153,2 (s, arom. C(1)); 133,4 (s, arom. C(1')); 131,5, 129,3, 128,6, 128,1, 125,1, 119,5 (6d, 10 arom. C); 83,3 (s, C(4')); 27,6 (q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')). MS: 280 (14, M<sup>+</sup>), 177 (9), 146 (11), 145 (100), 144 (26), 121 (19), 104 (51), 103 (5), 77 (17), 74 (10), 59 (6), 51 (5), 42 (7), 41 (26), 40 (5). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S (280,40): C 72,82, H 5,75, N 9,99, S 11,43; gef.: C 73,03, H 5,49, N 10,19, S 11,42.

Der isolierte Schwefel wurde anhand seines MS identifiziert: 256 (62, M<sup>+</sup>), 192 (21), 160 (51), 128 (59), 96 (21), 64 (100).

2. *Umsetzung von 2 mit Benzyl-azid (5b).* Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **2** und 200 mg (1,5 mmol) **5b** in 2 ml getrocknetem Toluol wurde 98 h unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss bei 90° gerührt, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand (388 mg) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 an SiO<sub>2</sub> chromatographiert: 249 mg (85%) N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)benzylamin (**6b**). Schmp. 60–64,5°. IR: 3067w, 2980m, 2936w, 1660s, 1608s, 1580w, 1496w, 1450m, 1375w, 1356w, 1314w, 1260s, 1196w, 1077m, 1030m, 954s, 922m, 842w, 690s, 678w, 662w, 618w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,8 (m, 2 arom. H); 7,55–7,4 (m, 3 arom. H); 7,4–7,25 (m, 5 arom. H); 4,54 (s, PhCH<sub>2</sub>); 1,61 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')). <sup>13</sup>C-NMR: 175,9 (s, C(5')); 159,4 (s, C(2)); 138,6 (s, arom. C(1)); 133,7 (s, arom. C(1')); 131,5, 128,7, 128,5, 128,1, 127,5, 127,0 (6d, 10 arom. C); 83,0 (s, C(4')); 77,7 (t, PhCH<sub>2</sub>); 27,4 (q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')). MS: 294 (1, M<sup>+</sup>), 191 (5), 177 (5), 146 (11), 145 (100), 144 (25), 121 (14), 104 (28), 91 (8), 77 (6), 41 (7). Anal. ber. für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S (294,42): C 73,43, H 6,16, N 9,51, S 10,89; gef.: C 73,16, H 6,18, N 9,80, S 10,93.

3. *Umsetzung von 2 mit Cyclohexyl-azid (5c).* Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **2** und 376 mg (3 mmol) **5c** in 2 ml getrocknetem Toluol wurde bei 90° unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss gerührt; nach 75 h wurden weitere 125 mg (1 mmol) **5c** zugegeben und 91 h bei 90° gerührt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand (443 mg) an SiO<sub>2</sub> mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 7:3 und dann mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 8:2 chromatographiert: 267 mg dunkelgelbe Kristalle. Sublimation bei 50°/2·10<sup>-2</sup> Torr lieferte 239 mg (80%) N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)cyclohexylamin (**6c**). Schmp. 41,5–43,6°. IR: 3060w, 2980s, 2935s, 2858s, 1658s, 1607s, 1580m, 1490w, 1450s, 1370w, 1357w, 1350w, 1315w, 1262s, 1197m, 1178w, 1070w, 1030w, 1002w, 955s, 928s, 890w, 840s, 690s, 678m, 662m, 620s. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 2,75–2,55 (m, H–C(1)); 1,9–1,1 (m, 5 CH<sub>2</sub>); 1,46 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')). <sup>13</sup>C-NMR: 170,8 (s, C(5')); 159,9 (s, C(2)); 134,0 (s, arom. C(1)); 131,3 (d, arom. C(4')); 128,6, 128,1 (2d, 4 arom. C); 82,1 (s, C(4')); 71,7 (d, C(1)); 32,7 (t, C(2), C(6)); 27,4 (q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')); 25,6 (t, C(4)); 24,6 (t, C(3), C(5)). MS: 286 (6, M<sup>+</sup>), 183 (5), 146 (12), 145 (100), 144 (15), 121 (7), 104 (17), 77 (7), 55 (6), 41 (13). Anal. ber. für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>S (286,44): C 71,29, H 7,74, N 9,78, S 11,19; gef.: C 71,58, H 7,60, N 10,00, S 11,00.

4. *Umsetzung von 2 mit Hexyl-azid (5d).* Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **2** und 381 mg (3 mmol) **5d** in 2 ml Toluol wurde 44 h unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss bei 90° gerührt; dann wurden weitere 127 mg (1 mmol) **5d** zugegeben und 45 h bei 90° gerührt. Der nach dem Abdampfen des Lsgm. erhaltene Rückstand (412 mg) wurde an SiO<sub>2</sub> mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:6 chromatographiert und das isolierte gelbe Öl (263 mg) durch Kugelrohrdestillation bei 145°/2·10<sup>-2</sup> Torr gereinigt: 240 mg (83%) N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)hexylamin (**6d**). Farbloses Öl. IR: 3060w, 3030w, 2960s, 2930s, 2858m, 1662s, 1608s, 1582m, 1490w, 1450s, 1372w, 1353w, 1312w, 1295w, 1260s, 1200m, 1076w, 1030w, 1000w, 952s, 926m, 840m, 765s, 690s, 675s, 615s. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,8 (m, 2 arom. H); 7,55–7,35 (m, 3 arom. H); 3,32 (t, J = 7, CH<sub>2</sub>(1)); 1,85–1,6 (m, CH<sub>2</sub>(2)); 1,54 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')); 1,5–1,2 (m, 3 CH<sub>2</sub>); 0,8–1,0 (m, CH<sub>3</sub>(6)). <sup>13</sup>C-NMR: 173,5 (s, C(5')); 159,7 (s, C(2)); 133,8 (s, arom. C(1)); 131,3 (d, arom. C(4')); 128,6, 128,1 (2d, 4 arom. C); 82,3 (s, C(4')); 62,3 (t, C(1)); 31,6 (t, C(2)); 29,9 (t, C(3)); 27,3 (q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4')); 27,0 (t, C(4)); 22,6 (t, C(5)); 14,0 (q, C(6)). MS: 288 (1, M<sup>+</sup>), 185 (6), 177 (8), 146 (13), 145 (100), 144 (36), 121 (21),

104 (35), 103 (7), 77 (8), 55 (5), 43 (8), 42 (6), 41 (15). Anal. ber. für  $C_{17}H_{24}N_2S$  (288,46): C 70,79, H 8,39, N 9,71, S 11,12; gef.: C 70,79, H 8,14, N 9,47, S 11,24.

5. *Umsetzung von 2 mit Ethyl-2-azidoacetat (5e)*. Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **2** und 378 mg (3 mmol) **5e** in 2 ml Toluol wurde 116 h bei 90° unter Licht- und Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Der nach Abdampfen des Lsgm. verbliebene Rückstand (481 mg) wurde an  $SiO_2$  mit  $CH_2Cl_2/Hexan$  9:1 chromatographiert und der rohe (256 mg) N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)glycin-ethylester (**6e**) bei  $100^\circ/2,5 \cdot 10^{-2}$  Torr sublimiert: 246 mg (85%) **6e**, farblose Kristalle. Schmp. 88,5–90°. IR: 2980m, 2938w, 1747s, 1660s, 1610m, 1582w, 1490w, 1450m, 1396w, 1375w, 1358w, 1340w, 1315w, 1260s, 1190s, 1095w, 1062w, 1030w, 952s, 920w, 840m, 690s, 677s, 615m.  $^1H$ -NMR: 7,9–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,4 (m, 3 arom. H); 4,24 (q,  $J = 7$ ,  $CH_3CH_2O$ ); 4,13 (s,  $CH_2N$ ); 1,59 (s,  $(CH_3)C(4'')$ ); 1,30 (t,  $J = 7$ ,  $CH_3CH_2O$ ).  $^{13}C$ -NMR: 179,9 (s, C(5')); 168,9 (s, C=O); 158,7 (s, C(2'')); 133,4 (s, arom. C(1'')); 131,6 (d, arom. C(4'')); 128,7, 128,1 (2d, 4 arom. C); 83,4 (s, C(4'')); 61,8 (t,  $CH_2N$ ); 61,1 (t,  $CH_3CH_2O$ ); 27,2 (q,  $(CH_3)_2C(4'')$ ); 14,1 (q,  $CH_3CH_2O$ ). MS: 290 (6,  $M^+$ ), 177 (10), 146 (12), 145 (100), 144 (40), 121 (23), 104 (36), 103 (7), 77 (8), 70 (6), 42 (5), 41 (9). Anal. ber. für  $C_{15}H_{18}N_2O_2S$  (290,39): C 62,04, H 6,25, N 9,65, S 11,04; gef.: C 61,83, H 6,31, N 9,58, S 11,32.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Lwowski, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 559; s. auch G. L'abbé, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 345.
- [2] N. N. Vainberg, M. M. Krayushkin, V. M. Zhulin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1984**, 2041 (*CA*: **1985**, 102, 5370).
- [3] B. Carboni, R. Carrié, *Tetrahedron* **1984**, 40, 4115.
- [4] V. M. Zhulin, Z. G. Makarova, M. M. Krayushkin, E. B. Zhuravleva, A. M. Beskopylnyi, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1985**, 280, 917 (*CA*: **1985**, 103, 5750).
- [5] N. Kamigata, O. Kawakita, A. Izuoka, M. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 398.
- [6] P. Paetzold, Ch. von Plotho, G. Schmid, R. Boese, B. Schrader, D. Bougeard, U. Pfeiffer, R. Gleiter, W. Schäfer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 1089.
- [7] R. Appel, C. Casser, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3419; T. A. van der Knaap, T. C. Klebach, F. Visser, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* **1984**, 40, 991; Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640.
- [8] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrié, A. Muench, G. Becker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1634; W. Rösch, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 898.
- [9] N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2980.
- [10] E. Van Loock, J.-M. Vandensavel, G. L'abbé, G. Smets, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2917; G. L'abbé, E. Van Loock, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst, G. Smets, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3973.
- [11] G. L'abbé, E. Van Loock, G. Verhelst, S. Toppet, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, 12, 607; G. L'abbé, Ch.-Ch. Yu, *ibid.* **1976**, 13, 883; vgl. auch D. M. Revitt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 24.
- [12] G. L'abbé, *Tetrahedron* **1982**, 38, 3537; *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, 9, S-51.
- [13] P. Dunn, D. Oldfield, *Aust. J. Chem.* **1971**, 24, 645.
- [14] P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer, R. Mason, *Z. Naturforsch., B* **1972**, 27, 745.
- [15] P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2969.
- [16] R. Neidlein, J. Tauber, *Chem. Ber.* **1971**, 100, 736.
- [17] E. Lieber, C. N. Pillai, R. D. Hites, *Can. J. Chem.* **1957**, 35, 832.
- [18] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, 65, 1825.
- [19] Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 534.
- [20] P. Wipf, R. Prewo, J. H. Bieri, G. Germain, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1177.
- [21] H. Heimgartner, *Croat. Chem. Acta* **1986**, 59, 237.
- [22] A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 277; D. H. R. Barton, F. S. Guziec, I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794; s. auch M. Regitz, H. Heydt, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 393.
- [23] K. Burger, H. Goth, E. Daltrozzo, *Z. Naturforsch., B* **1982**, 37, 473.
- [24] B. Jackson, N. Gakis, M. Märky, H.-J. Hansen, W. v. Philipsborn, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 916.

- [25] H.-J. Hansen, H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 177.
- [26] K. Burger, J. Albanbauer, W. Foag, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 816; K. Burger, R. Ottlinger, J. Albanbauer, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2114; K. Burger, R. Ottlinger, H. Goth, J. Firl, *ibid.* **1980**, *113*, 2699.
- [27] J. Nyitrai, K. Lempert, *Acta Chim. (Budapest)* **1972**, *73*, 43 (CA: **1972**, *77*, 164600).
- [28] R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2717; R. Sustmann, H. Trill, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 887; R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *49*, 569.
- [29] R. Huisgen, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 1.
- [30] M. J. S. Dewar, QCPE 506, Indiana University.
- [31] K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301.
- [32] I. Fleming, 'Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen', Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- [33] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 174.
- [34] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 419.
- [35] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [36] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [37] R. O. Lindsay, C. F. Allen, *Org. Synth.*, Coll. Vol. 3, S. 710.
- [38] T. Curtius, G. Ehrhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 1559.
- [39] E. Lieber, T. S. Chao, C. N. R. Rao, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 238.
- [40] M. O. Forster, H. E. Fierz, *J. Chem. Soc.* **1908**, *93*, 79.