

218. Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen

von Peter Tromm¹⁾ und Heinz Heimgartner*

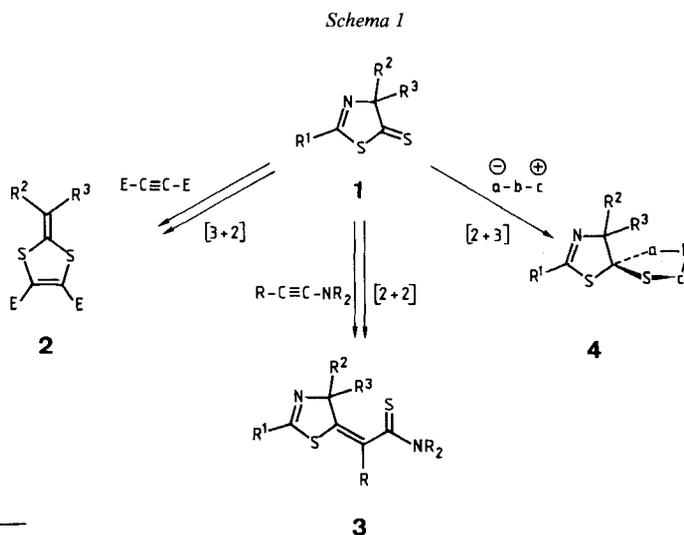
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(7.X.88)

Hetero-Diels-Alder Reaction with 1,3-Thiazol-5(4H)-thiones

On heating in toluene to 180° and on treatment with $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 at room temperature, 1,3-dienes react with the C=S group of 1,3-thiazol-5(4H)-thiones **1** in a reversible *Diels-Alder* reaction to give spiro[4.5]-heterocycles of type **6**. A 1:1 mixture of two regioisomeric cycloadducts is formed in the thermal reaction with 2-methylbuta-1,3-diene (isoprene, **5b**). In contrast, the formation of one regioisomer is strongly preferred in the BF_3 -catalyzed reaction. Frontier-orbital control as well as steric factors seem to be responsible for the observed regioselectivity. BF_3 -Catalyzed, cyclic 1,3-dienes and **1** also undergo a smooth *Diels-Alder* reaction. Whereas cyclohexa-1,3-diene (**5c**) reacts with **1a** and **1b** to give a single isomer (presumably the 'exo'-adduct), cyclopenta-1,3-diene (**5d**) leads to a ca. 3:1 mixture of 'exo'- and 'endo'-isomer.

1. Einleitung. – In jüngster Zeit haben wir verschiedentlich über Additionsreaktionen mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen **1** berichtet [1–9] (vgl. auch [10])²⁾ und dargelegt, dass die (C=S)-Bindung sowohl bei Cycloadditionen als auch bei Reaktionen mit metallorganischen Verbindungen die reaktive Gruppierung der Molekel ist. Die Umsetzungen mit elektronenarmen Acetylenen [6], mit Inaminen [5] und mit Nitrilium-betainen [1–3]



¹⁾ Teil der geplanten Dissertation von P. T.

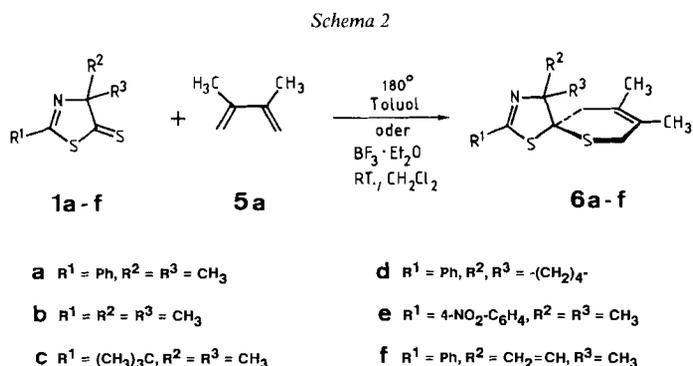
²⁾ Zur Synthese von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen s. [11].

fürten zu den Produkten **2–4** (*Schema 1*), deren Bildung *via* [3 + 2]-, [2 + 2]- bzw. [2 + 3]-Cycloaddition unter Beteiligung der (C=S)-Bindung formuliert werden muss.

Neben 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit (C=S)-Dipolarophilen (s. z. B. [12]) haben in den letzten Jahren insbesondere Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen mit Thiocarbonyl-Verbindungen als Dienophil präparative Bedeutung erlangt (s. [13] und dort zit. Lit.). Offensichtlich reagieren nahezu alle Typen von Thiocarbonyl-Verbindungen als Heterodienophile: So sind neben *Diels-Alder*-Reaktionen mit wenig beständigen, hochreaktiven Thioaldehyden vor allem solche mit leichter zugänglichen Thioketonen untersucht worden, wobei der Regioselektivität der [4 + 2]-Cycloaddition besonderes Interesse zukam. Aber auch mit der (C=S)-Gruppe von Thio-estern, Dithio-estern, Thio-amiden und -imiden sind [4 + 2]-Cycloadditionen bekannt. Dabei haben sich in der Regel die Thiocarbonyl-Verbindungen als reaktivere Dienophile als die entsprechenden Carbonyl-Derivate erwiesen.

Da die exocyclische (C=S)-Bindung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** wie erwähnt 1,3-dipolare Cycloadditionen eingeht, haben wir uns auch für ihre Reaktivität in Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen interessiert. Im folgenden sind die Umsetzungen mit 1,3-Dienen beschrieben, die zu 1,6-Dithia-3-azaspiro[4.5]deca-2,8-dienen **6** führen.

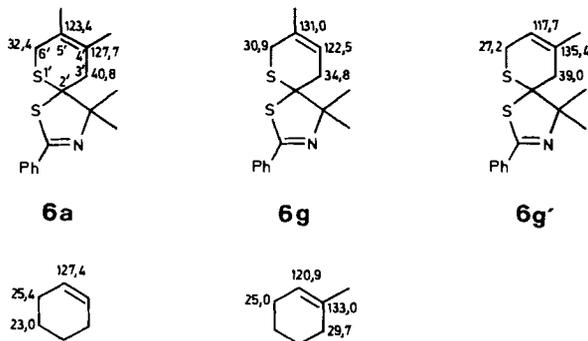
2. Reaktionen von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen (1**) mit acyclischen Dienen.** – Die Umsetzungen von **1** mit 1,3-Dienen erfolgten entweder in Toluol bei 180° im entgasten Bombenrohr (*Methode A*) oder in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur in Gegenwart von BF₃·Et₂O (*Methode B*). Mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1a**) und 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**5a**) wurde dabei das Cycloaddukt **6a** (*Schema 2*) nach chromatographischer Aufarbeitung in 73% (*Methode A*) bzw. 60% Ausbeute (*Methode B*)



Tab. 1. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**5a**)

1	R ¹	R ²	R ³	<i>Methode</i>	Produkt	Ausbeute [%]
1a	Ph	CH ₃	CH ₃	<i>A</i>	6a	73
				<i>B</i>	6a	60
1b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	<i>A</i>	6b	75
1c	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	<i>A</i>	6c	71
1d	Ph	-(CH ₂) ₄ -		<i>A</i>	6d	87
1e	4-NO ₂ -Ph	CH ₃	CH ₃	<i>A</i>	6e	75
1f	Ph	CH ₂ =CH	CH ₃	<i>B</i>	6f/6f'	71

Die einzigen bedeutenden Unterschiede zwischen den regioisomeren Cycloaddukten traten im ^{13}C -NMR-Spektrum auf: $\text{C}(3')$ von **6g** absorbiert bei höherem Feld als dasjenige von **6g'** (34,8 bzw. 39,0 ppm); umgekehrt liegen die Verhältnisse bei $\text{C}(6')$ (30,9 bzw. 27,2 ppm). Von ähnlicher Grösse sind die Unterschiede für die CH_3 -substituierten $\text{C}(5')$ von **6g** (131,0 ppm) und $\text{C}(4')$ von **6g'** (135,4 ppm) sowie für $\text{C}(4')$ von **6g** (122,5 ppm) und $\text{C}(5')$ von **6g'** (117,7 ppm). Diese Daten stehen in guter Übereinstimmung mit berechneten Werten (nach [18] [20]), insbesondere die im Vergleich mit **6g** grössere Differenz der chemischen Verschiebungen zwischen den beiden CH_2 -Gruppen und zwischen den olefinischen C-Atomen in **6g'**. Diese Werte sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den in [19] für analoge Spiro-Verbindungen wiedergegebenen Daten.



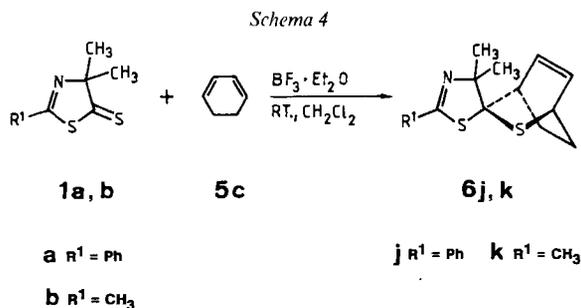
Bei der getroffenen Zuordnung der Strukturen (**6g** = Hauptprodukt, **6g'** = Nebenprodukt) stimmen die chemischen Verschiebungen von $\text{C}(6')$ in **6g** und **6g'** sehr gut mit denjenigen von $\text{C}(6)$ bzw. $\text{C}(3)$ von 1-Methylcyclohexen [18] überein. Demgegenüber sind $\text{C}(3')$ von **6g** und **6g'** um 9,8 bzw. 9,3 ppm nach tieferem Feld verschoben, was auf die Disubstitution von $\text{C}(2')$ zurückgeführt werden kann. Das S-Atom bewirkt keine Verschiebung (vgl. z. B. Cyclohexan und Tetrahydrothiopyran [18]). In analoger Weise beträgt $\Delta\delta$ von $\text{C}(5'), \text{C}(4')$ in **6g** 131,0–122,5 = 8,5 ppm, von $\text{C}(4'), \text{C}(5')$ in **6g'** dagegen 135,4–117,7 = 17,7 ppm. Diese Werte sind mit $\Delta\delta$ von $\text{C}(1), \text{C}(2)$ in 1-Methylcyclohexen zu vergleichen: 133,0–120,9 = 12,1 ppm. Die Verkleinerung von $\Delta\delta$ in **6g** und die Vergrößerung in **6g'** (im Vergleich mit 1-Methylcyclohexen) ist wiederum mit einer durch die Disubstitution an $\text{C}(2')$ bewirkten Verschiebung des näheren Olefin-C-Atoms nach tieferem Feld (ca. 4–5 ppm) erklärbar.

Kontrollversuche mit **6a** und mit **6g/6g'** haben ergeben, dass bei der BF_3 -katalysierten Reaktion die Produkt-Bildung irreversibel erfolgt, während in verdünnter Lösung bei 180° die Retro-Diels-Alder-Reaktion zum Thiazolthion **1a** eintritt.

3. Reaktion von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen 1 mit cyclischen Dienen. – Das Thiazolthion **1a** ging mit Cyclohexa-1,3-dien (**5c**) unter BF_3 -Katalyse bei Raumtemperatur (Methode B) ebenfalls eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion ein, wobei nur ein Addukt in 60% Ausbeute gebildet wurde (Schema 4, Tab. 3). Diesem Produkt schreiben wir die Struktur **6j**, d. h. diejenige mit 'exo'-Konfiguration zu⁶). Auch die BF_3 -katalysierte Umsetzung von **1b** mit **5c** ergab nur das 'exo'-Addukt, nämlich **6k**. Im Gegensatz zur katalysierten Reaktion verlief die thermische Umsetzung von **1a** und **5c** bei 180° uneinheitlich. Aus dem Produktgemisch konnte in etwa 30% Ausbeute ebenfalls **6j** isoliert werden.

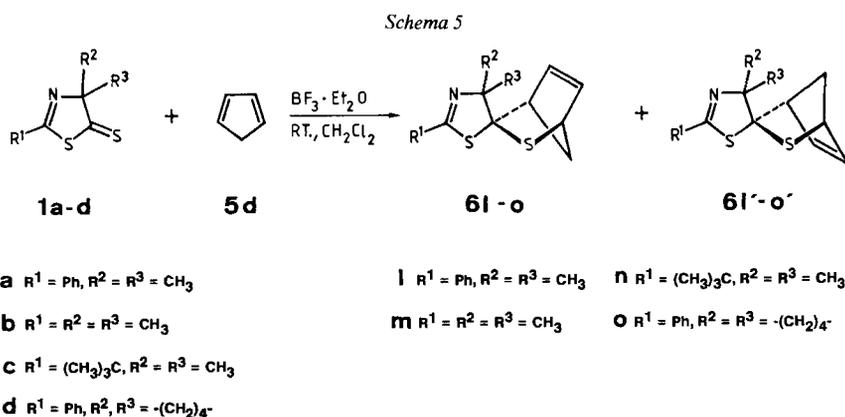
In einem Kontrollversuch wurde eine verdünnte Lösung von **6j** in Toluol im Bombenrohr auf ca. 190° erhitzt. Aus diesem Ansatz wurde in einer Ausbeute von > 90% **1a** isoliert. Bei 180 – 200° verläuft somit auch die Diels-Alder-Reaktion von **1a** und **5c** reversibel.

⁶) Die Begriffe 'exo' und 'endo' beziehen sich auf die Lage des Thiazol-S-Atoms bezüglich der (C=C)-Bindung im Thiabicyclo[2.2.2]octen (im 'exo'-Isomeren ist $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4')$ benachbart zur (C=C)-Bindung).


 Tab. 3. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen **1** mit Cyclohexa-1,3-dien (**5c**) und Cyclopenta-1,3-dien (**5d**)

1	R ¹	R ²	R ³	Dien 5	Methode	Produkt	Ausbeute [%] (Isomerenverhältnis)
1a	Ph	CH ₃	CH ₃	5c	<i>B</i>	6j	60
1b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5c	<i>B</i>	6k	42
1a	Ph	CH ₃	CH ₃	5d	<i>B</i>	6l/6l'	84 (4:1)
1b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	5d	<i>B</i>	6m/6m'	60 (5:1)
1c	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	5d	<i>B</i>	6n/6n'	38 (6:1)
1d	Ph	-(CH ₂) ₄ -		5d	<i>B</i>	6o/6o'	55 (4:1)

Alle Versuche, Thiazolthione **1** mit Cyclopentadien (**5d**) thermisch umzusetzen, schlugen fehl; in keinem Falle konnten Cycloaddukte isoliert werden⁷⁾. Erfolgreich verliefen dagegen die mit BF₃-katalysierten Umsetzungen (Schema 5, Tab. 3): Die Reaktionen mit **1a–d** führten in Ausbeuten von 38–84% zu Isomerengemischen, in welchen jeweils das 'exo'-Isomere dominierte. Die kleinere Selektivität gegenüber den Reaktionen mit **5c** kann mit der geringeren sterischen Hinderung zwischen der Methano-Brücke und den beiden CH₃-Gruppen von **6l'–o'** im Vergleich zu derjenigen zwischen der Ethano-Brücke und den CH₃-Gruppen von **6j'** und **6k'** erklärt werden.

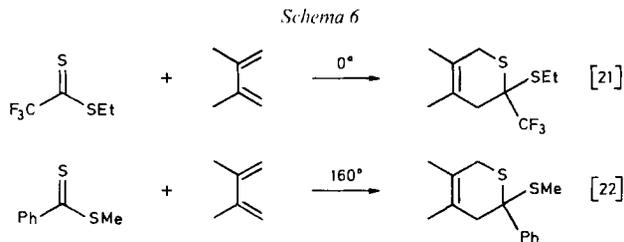


⁷⁾ Ursache für das Misslingen der Reaktion ist wahrscheinlich die rasche Dimerisierung von Cyclopentadien bei den für die Hetero-Diels-Alder-Reaktion erforderlichen Temperaturen (um 180°) oder eine thermische Instabilität der Cycloaddukte (Retro-Diels-Alder-Reaktion).

Die Zuordnung der 'exo'- bzw. 'endo'-Konfiguration der Cycloaddukte **6l-o** bzw. **6l'-o'** beruht auf ^1H - und ^{13}C -NMR-Argumenten: Die chemischen Verschiebungen der beiden Protonen der (C=C)-Bindung unterscheiden sich z. B. in **6l** stärker als in **6l'** ($\Delta\delta$ ca. 0,5 bzw. 0,2 ppm) und die Signale für die CH_3 -Gruppen an C(4') erscheinen bei 1,43 und 1,40 (**6l**) bzw. bei 1,62 und 1,60 ppm (**6l'**). Betrachtungen an *Dreidung*-Modellen zeigen, dass im 'exo'-Isomeren **6l** nur ein olefinisches H-Atom sehr nahe zur $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe zu liegen kommt; im 'endo'-Isomeren **6l'** ist dagegen keine wesentliche Differenzierung zwischen den Olefin-H-Atomen zu erkennen. Andererseits unterscheiden sich die beiden Protonen der Methano-Brücke im Isomeren **6l'** viel deutlicher als in **6l** (*AB*-System bei 1,96 und 1,74 ppm bzw. *t*-artiges *m* bei 2,02 ppm), was wiederum mit der sterischen Wechselwirkung mit der $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ -Gruppe vereinbar ist. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum treten entsprechende Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Olefin-C-Atome auf: Die olefinischen C(5)/C(6) des Hauptproduktes **6l** absorbieren bei 140,4 und 131,3 ppm, die entsprechenden Signale des Nebenproduktes **6l'** erscheinen bei 138,3 und 136,7 ppm ($\Delta\delta = 9,1$ bzw. 1,6 ppm). Die ausgeprägte Differenzierung (Hochfeld-Verschiebung von C(6)) im Isomeren **6l** führen wir wiederum auf die Nachbarschaft der $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4')$ -Gruppe zurück. In Übereinstimmung damit absorbiert C(7) von **6l** bei 55,7 ppm, während C(7) von **6l'**, welches in räumlicher Nachbarschaft von $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4')$ liegt, bei 50,7 ppm erscheint.

Die Zuordnung der Konfiguration von **6j**, das aus der katalysierten Reaktion isomerenrein erhalten wurde, erwies sich als schwieriger. So beträgt $\Delta\delta$ der Olefin-H-Atome ca. 0,3 ppm und liegt damit zwischen den Werten von **6l** und **6l'**. Während im ^1H -NMR die Signale von $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4')$ von **6j** bei 1,44 und 1,45 ppm erscheinen, d. h. vergleichbar mit denjenigen von **6l**, absorbieren im ^{13}C -NMR C(5) und C(6) bei 134,8 und 132,4 ppm, was besser mit den Werten von **6l'** übereinstimmt. In Analogie zu den Reaktionen mit Cyclopenta-1,3-dien (**5d**) nehmen wir an, dass es sich beim isolierten Produkt der Umsetzung mit **5c** ebenfalls um das 'exo'-Isomere, nämlich **6j**, handelt.

4. Diskussion. – Die Umsetzungen mit 1,3-Dienen zeigen, dass die exocyclische (C=S)-Gruppe der 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1** sich auch als Hetero-Dienophil an Cycloadditionsreaktionen beteiligen kann. Dabei werden thermisch in einer reversiblen *Diels-Alder*-Reaktion Spiro[4.5]heterocyclen vom Typ **6** gebildet. Erwartungsgemäss vermögen weder die (C=N)-Gruppe der 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1** noch die Vinyl-Gruppe von **1f** als Dienophile zu konkurrieren. Die beobachteten Reaktionen sind mit Hetero-*Diels-Alder*-Reaktionen von Dithio-estern und Dithio-lactonen zu vergleichen. Diese verlaufen mit Akzeptor-substituierten Vertretern schon bei 0° oder Raumtemperatur, während z. B. Methyl-dithiobenzoat und -acetat hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten erfordern [13]. Typisch sind die beiden in *Schema 6* aufgeführten Beispiele. Die Thiazolthione **1** sind bezüglich ihrer Reaktivität als Dienophile am ehesten mit den einfachen Dithio-estern zu vergleichen.



Die für die *Diels-Alder*-Reaktionen mit **1** notwendigen hohen Temperaturen liessen sich durch Zugabe von BF_3 markant erniedrigen. Unseres Wissens ist dies das bisher einzige Beispiel für eine *Lewis*-Säure-katalysierte Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion mit einer (C=S)-Gruppe als Dienophil. Die beobachtete Beschleunigung der Reaktion mit BF_3 kann aufgrund von Grenzorbital-Betrachtungen (vgl. dazu z. B. [23]) befriedigend erklärt werden (*Fig. 1*): Aufgrund der mit dem Programm AMPAC (AM1-Hamilton) [24]

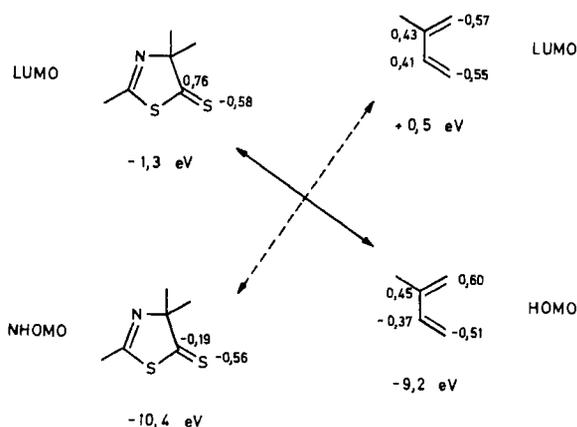


Fig. 1. Energien und Koeffizienten der Grenzorbitale für die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen **1** und Isopren (**5b**)

berechneten Grenzorbital-Energien⁸⁾ verläuft die nicht-katalysierte Reaktion von **1** und den verwendeten 1,3-Dienen **5** ($\text{HOMO}_{(\text{Dien})} - \text{LUMO}_{(\text{Dienophil})}$)-kontrolliert. Durch Komplexierung von **1** mit einer Lewis-Säure wird u. a. die Energie des LUMO's abgesenkt (vgl. dazu [25]), was zur beobachteten Reaktionsbeschleunigung führt⁹⁾.

Besonderer Erwähnung bedarf die Regioselektivität der Cycloaddition bei der Umsetzung von **1** mit dem unsymmetrischen Dien Isopren (**5b**). Bei der nicht-katalysierten Reaktion von **1a** und **5b** bei 180° wurde keine Selektivität festgestellt (Tab. 2). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Umsetzungen von reaktionsträgen Dithio-estern, die ebenfalls bei hohen Temperaturen durchgeführt werden [22]. Bei Raumtemperatur (BF_3 -Katalyse) wurde dagegen ein (3:1)-Gemisch der regioisomeren Cycloaddukte **6g** und **6g'** erhalten. Eine ähnlich geringe Selektivität ist auch für die Umsetzungen von Thioacetophenon [14] und *N*-Methyldithiophthalimid [19] mit **5b** beschrieben worden, wobei jeweils als Hauptprodukt das **6g** entsprechende Isomere entstand¹⁰⁾. Für die Selektivität der Reaktion sind u. a. die Koeffizienten der π -Grenzorbitale massgebend (vgl. Fig. 1 und [25]). Danach müsste für die nicht-katalysierte Reaktion der Übergangszustand **A** (Fig. 2), der zu **6g'** führt, energetisch bevorzugt sein. Dass trotzdem **6g'** nur als Nebenprodukt entsteht, und das *via* **B** gebildete **6g** als Hauptprodukt, kann auf zusätzliche sterische Wechselwirkungen zwischen der CH_3 -Gruppe des Isoprens und dem Thiazol-Ring zurückgeführt werden. In Analogie zu den Substituenteneffekten auf das LUMO von Thioaldehyden, in welchen mit Donatoren an der Thiocarbonyl-Gruppe das C-Atom, mit Akzeptoren dagegen das S-Atom den grösseren Koeffizienten aufweist [25], nehmen wir an, dass durch Komplexierung mit BF_3 die Koeffizien-

⁸⁾ Beim HOMO von **1** handelt es sich um ein n-Orbital des exocyclischen S-Atoms. Für Cycloadditionen muss deshalb das nächste tieferliegende MO (NHOMO) in Betracht gezogen werden [9].

⁹⁾ Anhand der vorliegenden Experimente kann nicht entschieden werden, ob die katalytische Wirkung von BF_3 auf eine Komplexierung an einem S- oder am N-Atom von **1** zurückzuführen ist. In beiden Fällen ist – bedingt durch die konjugative Wechselwirkung – mit einer Beschleunigung der Reaktion zu rechnen.

¹⁰⁾ Allerdings sind auch davon abweichende Beispiele bekannt. Insbesondere scheint die Substitution der Thiocarbonyl-Komponente einen entscheidenden Einfluss auf die Regioselektivität der Cycloaddition auszuüben (vgl. [14–17] [22] [25] [26]).

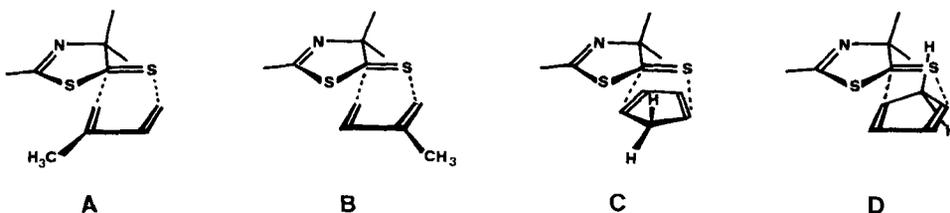


Fig. 2. Regioisomere Übergangszustände der Diels-Alder-Reaktionen mit Isopren (**5b**) und Cyclopenta-1,3-dien (**5d**)

ten im LUMO von **1** in ähnlicher Weise wie bei der Substitution mit Akzeptoren verändert werden⁹⁾. Dadurch könnte der Übergangszustand **B** gegenüber **A** günstiger werden. Allerdings lässt sich auch ins Feld führen, dass durch die Komplexierung – sofern sie an einem S-Atom erfolgt – die sterischen Wechselwirkungen verstärkt werden und diese das Produktverhältnis bestimmen.

Ein zweites Problem stellt die 'exo'/'endo'-Selektivität bei der Addition mit den cyclischen Dienen **5c** und **5d** dar. Wie Kirby *et al.* [27] gezeigt haben, werden bei Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Thioaldehyden und Cyclopenta-1,3-dien Gemische von 'exo'- und 'endo'-Addukt erhalten, wobei letzteres bei kinetisch kontrollierter Reaktion durchwegs überwiegt. Bei der thermischen Isomerisierung in Toluol liegt das Gleichgewicht dagegen auf der Seite des 'exo'-Addukts. Auch im Falle der BF₃-katalysierten Umsetzung von **1** mit **5d** wird bevorzugt ein Isomeres gebildet, mit **5c** sogar ausschliesslich (Tab. 3). Aufgrund von NMR-Argumenten schreiben wir dem Hauptprodukt die *via* den Übergangszustand **C** gebildete 'exo'-Struktur zu. Im Vergleich mit dem alternativen Übergangszustand **D** sollte **C** eine etwas geringere sterische Wechselwirkung zwischen den C(4)-Substituenten des Thiazolthions und der CH₂- bzw. CH₂CH₂-Gruppe des cyclischen Diens aufweisen.

Einige wenige Diels-Alder-Reaktionen mit (C=S)-Dienophilen, die zu Spiro[4.5]-heterocyclen führen, sind schon früher beschrieben worden. So setzt sich 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**5a**) mit Hexafluordithiobutyrolacton schon bei 0° zu **7** [21] und mit *N*-Methyldithiophthalimid bei Raumtemperatur zu **8** um [19]. Ebenfalls spirocyclische 3,6-Dihydro-2*H*-thiopyrane entstehen aus cyclischen Thioketonen und 1,3-Dienen [28], während die Reaktionen mit cyclischen Sulfinen und Thion-*S*-imiden zu entsprechenden spirocyclischen Sulfoxiden bzw. Sulfimiden führen [29] [30].



Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Instituts für Elementaranalysen und die Aufnahme von Spektren, insbesondere den Herren M. Hofer, M. Vöhler und Dr. R. W. Kunz für NMR- und Frau Dr. A. Lorenzi für Massenspektren. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1] [31]. IR-Spektren in CHCl_3 ; ^1H - (200 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektren (50,4 MHz) in CDCl_3 . Die Bombenrohre (Pyrex) wurden mit 2N NaOH gewaschen, mit bidest. H_2O gespült und i. V. getrocknet.

1. Synthese der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione 1. – 1.1. 2-(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1c**)¹¹⁾. 1.1.1. N-[1-(N,N-Dimethylthiocarbamoyl)-1-methylethyl]pivalamid. Zu einer Lsg. von 240 mg (2,0 mmol) Thiopivalinsäure in 10 ml abs. CH_3CN wurden 230 mg (2,1 mmol) 3-(Dimethylamino)-2,2-dimethyl-2H-azirin gegeben. Nach 2 h wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand aus CH_3CN /Hexan umkristallisiert: 372 mg (81%) Pivalamid. Schmp. 143,7–144,3°. IR: 3430w, 3230m, 2950m, 1642s, 1491s, 1375m, 1135m, 1034w, 976w, 921m. ^1H -NMR (90 MHz): 8,26 (s, NH); 3,51 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,79 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,23 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). MS: 230 (3, M^+), 173 (2), 143 (7), 142 (77), 88 (22), 86 (7), 85 (40), 58 (64), 57 (100), 44 (11), 42 (19), 41 (20).

1.1.2. **1c**: Eine Lsg. von 280 mg (1,2 mmol) Pivalamid (*Exper. 1.1.1*) in 20 ml abs. Toluol wurde mit 260 mg (0,65 mmol) Lawesson-Reagenz versetzt und 4 h auf 80° erwärmt, dann wurde während 10 min getrocknetes HCl-Gas durch die Lsg. geleitet. Durch Zugabe von 40 ml Et_2O wurde das überschüssige Lawesson-Reagenz ausgefällt und abfiltriert. Chromatographie an SiO_2 mit Pentan/ Et_2O 25:1 lieferte 160 mg (65%) **1c** als rote Flüssigkeit. IR: 2962s, 2935m, 2860w, 1624m, 1460m, 1368w, 1120s, 1047w, 999s, 978m, 908s. ^1H -NMR (90 MHz): 1,51 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,32 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). MS: 201 (6, M^+), 126 (12), 125 (100), 117 (10), 110 (17), 103 (5), 89 (5), 85 (10), 74 (17), 71 (6), 70 (7), 69 (90), 68 (5), 59 (8), 57 (19), 45 (7), 42 (33), 41 (33).

1.2. 2'-Phenylspiro[cyclopentan-1,4'-[1,3]thiazol]-5'(4'H)-thion (**1d**). 1.2.1. N,N-Dimethylcyclopentancarboxamid. Ein Gemisch von 52,5 g (0,46 mol) Cyclopentancarbonsäure und 75 g (0,63 mol) SOCl_2 wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das nach der Destillation bei 47°/15 Torr erhaltene Säure-chlorid (54 g, 88,5%) wurde in 200 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 35,5 g (0,45 mol) Pyridin versetzt. In die eisgekühlte Lsg. wurden unter Rühren 20,25 g (0,45 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ eingeleitet. Nach 4 h wurde mit 1N HCl ausgeschüttelt, getrocknet (Na_2SO_4) und bei 103°/15 Torr destilliert: 54 g (93%) Cyclopentancarboxamid. ^1H -NMR (90 MHz): 3,05 (br. s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, H-C(2)); 1,95–1,55 (m, 4 CH_2).

1.2.2. 3-(Dimethylamino)spiro[2H-azirin-2,1'-cyclopentan]. Eine Lsg. von 21,15 g (0,15 mol) Cyclopentancarboxamid (*Exper. 1.2.1*) in 200 ml CH_2Cl_2 wurde mit 15 ml (0,22 mol) Phosgen versetzt und 1 Woche bei RT. stehen gelassen. Dann wurde das überschüssige Phosgen zusammen mit 100 ml CH_2Cl_2 abdestilliert. Nach Zugabe von 18 g (0,16 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) in 100 ml CH_2Cl_2 wurde 18 h gerührt, das Lsgm. abdestilliert, durch Zugabe von Hexan das Hydrochlorid (DABCO·HCl) ausgefällt und unter Luftausschluss abfiltriert. Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde das gebildete Chlorenamin in Et_2O gelöst, mit 13 g (0,2 mol) NaN_3 versetzt und eine Woche bei RT. stehen gelassen. Die Destillation¹²⁾ bei 92°/15 Torr ergab 7,55 g (36%) Produkt. IR: 2960s, 2870m, 2805w, 1780s, 1625m, 1570w, 1480w, 1450m, 1440m, 1430m, 1410m, 1335m, 1235m, 1205m, 1050s, 1010w, 950w, 880w, 660s. ^1H -NMR: 3,1–2,85 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2,0–1,4 (m, 4 CH_2). ^{13}C -NMR: 162,9 (s, C=N); 50,0 (s, C(2)); 38,9 (br. q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 34,6, 25,9 (2t, 4 CH_2). MS: 138 (21, M^+), 137 (14), 124 (9), 123 (98), 110 (22), 109 (10), 100 (16), 96 (12), 95 (13), 94 (6), 93 (5), 85 (5), 82 (6), 81 (5), 72 (11), 71 (19), 70 (9), 69 (54), 68 (12), 67 (100), 66 (12), 65 (11), 57 (61). Anal. ber. für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$ (138,21): C 69,52, H 10,21, N 20,27; gef.: C 69,24, H 10,33, N 20,01.

1.2.3. **1d**: Zu einer Suspension von 3 g (22 mmol) 3-(Dimethylamino)spiro[2H-azirin-2,1'-cyclopentan] in 50 ml Et_2O wurden unter Eiskühlung 4,2 g (30 mmol) Thiobenzoesäure in 25 ml Et_2O getropft. Nach 3 h Rühren wurden 50 ml Pentan zugegeben, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und in 50 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 4,9 g (12 mmol) Lawesson-Reagenz wurde 15 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lsg. rot färbte. Nach Filtration über eine kurze SiO_2 -Säule mit Et_2O wurde mit Pentan/ Et_2O 60:1 chromatographiert: 3,9 g (87%) **1d**. Schmp. 55–56°. IR: 3080w, 3060w, 2970s, 2870m, 1955w, 1890w, 1805w, 1610s, 1580m, 1490w, 1450s, 1315m, 1260m, 1140s, 1000s, 950s, 835m, 690s, 665m, 615m. ^1H -NMR: 7,9–7,75 (m, 2 arom. H); 7,6–7,4 (m, 3 arom. H); 2,4–1,95 (m, 4 CH_2). ^{13}C -NMR: 250,2 (s, C=S); 161,1 (s, C=N); 132,0 (s, 1 arom. C); 131,8, 128,9, 128,2 (3d, 5 arom. C); 107,0 (s, C(4')); 45,0, 26,7 (2t, 4 CH_2). MS: 247 (3, M^+), 172 (14), 171 (100), 170 (36), 156 (6), 143 (10), 121 (7), 111 (7), 104 (45), 103 (9), 100 (6), 77 (14), 71 (8), 68 (9), 67 (21), 58 (6), 51 (8). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NS}_2$ (247,38) C 63,12, H 5,30, N 5,66, S 25,92; gef.: C 63,22, H 5,07, N 5,49, S 25,71.

¹¹⁾ Diese Verbindung wurde erstmals von A. Bartsch synthetisiert [32].

¹²⁾ Die Destillation des auf diese Weise hergestellten rohen Azirins muss mit grösster Vorsicht erfolgen. Bei zwei analogen Ansätzen explodierte das Rohprodukt nach leichtem Erwärmen sehr heftig (vgl. [33]).

2. Umsetzungen der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione 1 mit Dienen. – *Allgemeine Arbeitsvorschriften. Methode A.* Eine Lsg. von 1,0 mmol **1** und 1,5 mmol Dien in 3 ml Toluol wurde in einem Bombenrohr mit flüssigem N₂ ausgefroren und entgast. Das Bombenrohr wurde i. V. abgeschmolzen und in einem Bombenrohrföfen auf die angegebene Temp. erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Lsgm. abgedampft und der Rückstand an SiO₂ mit Hexan/Et₂O chromatographiert.

Methode B. Zu einer Lsg. von 1 mmol **1** und 1,5 mmol BF₃·Et₂O in 5 ml CH₂Cl₂ wurden unter N₂-Atmosphäre 1,5 mmol Dien in 2 ml CH₂Cl₂ zugetropft und bei RT. gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde mit H₂O ausgeschüttelt, getrocknet (Na₂SO₄), eingengt und an SiO₂ chromatographiert.

2.1. Umsetzungen mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (5a). – 2.1.1. *4,4',4'',5'-Tetramethyl-2-phenylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran] (6a).* a) Nach *Methode A* wurden 221 mg (1 mmol) **1a** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** 7 h auf 180° erhitzt. Chromatographie mit Hexan/Et₂O 30:1 ergab 220 mg (73%) **6a** als hellgelbes Öl. IR: 3060w, 2980s, 2930m, 2875m, 2810w, 1955w, 1890w, 1805w, 1595m, 1575m, 1490m, 1465m, 1450s, 1415w, 1410w, 1385m, 1360m, 1315w, 1300w, 1260s, 1240m, 1185m, 1175m, 1110m, 1075w, 1030w, 1000w, 960s, 940m, 920w, 850w, 690s, 660m, 615m. ¹H-NMR: 7,9–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,35 (m, 3 arom. H); 3,63, 2,97 (AB, J = 17, CH₂(6'')); 2,74, 2,47 (AB, J = 17, CH₂(3'')); 1,78, 1,74 (2s, CH₃–C(4'), CH₃–C(5'')); 1,62, 1,35 (2s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 164,8 (s, C=N); 133,8 (s, 1 arom. C); 131,0, 128,3, 128,0 (3d, 5 arom. C); 127,7, 123,4 (2s, C(4'), C(5'')); 80,0 (s, (CH₃)₂C); 76,2 (s, C(5)); 40,8 (t, C(3'')); 32,4 (t, C(6'')); 23,1, 21,7 (2q, (CH₃)₂C); 20,5, 19,1 (2q, CH₃–C(4'), CH₃–C(5')). MS: 303 (7, M⁺), 146 (12), 145 (100), 104 (22), 77 (5). Anal. ber. für C₁₇H₂₁NS₂ (303,49): C 67,28, H 6,98, N 4,62, S 21,30; gef.: C 67,02, H 7,14, N 4,49, S 21,16.

b) Nach *Methode B* wurden 221 mg (1 mmol) **1a** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** während 3 h gerührt; Chromatographie mit Hexan/Et₂O 30:1: 180 mg (60%) **6a**.

2.1.2. *2,4,4',4'',5'-Pentamethylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran] (6b).* Nach *Methode A* wurden 160 mg (1 mmol) **1b** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** 7 h auf 180° erhitzt; Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1: 180 mg (75%) **6b** als hellgelbes Öl. IR: 2980s, 2940s, 2880m, 2810w, 1625s, 1470w, 1450m, 1430m, 1420w, 1410w, 1385m, 1375m, 1365m, 1230m, 1190m, 1145m, 1110w, 890w, 855w, 665w, 640w, 620w. ¹H-NMR: 3,54, 2,94 (AB, J = 17, CH₂(6'')); 2,65, 2,38 (AB, J = 17, CH₂(3'')); 2,19 (s, CH₃–C(2)); 1,74, 1,70 (2s, CH₃–C(4'), CH₃–C(5'')); 1,50, 1,24 (2s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 163,7 (s, C=N); 127,7, 123,3 (2s, C(4'), C(5'')); 79,4 (s, (CH₃)₂C); 77,3 (s, C(5)); 40,8 (t, C(3'')); 32,4 (t, C(6'')); 22,9, 21,8 (2q, (CH₃)₂C); 21,2 (q, CH₃–C(2)); 20,5, 19,1 (2q, CH₃–C(4'), CH₃–C(5')). MS: 241 (31, M⁺), 200 (6), 167 (5), 84 (5), 83 (100), 59 (5).

2.1.3. *2-(tert-Butyl)-4,4',4'',5'-tetramethylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran] (6c).* Nach *Methode A* wurden 201 mg (1 mmol) **1c** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** 6 h auf 180° erwärmt; Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1: 200 mg (71%) **6c** als hellgelbes Öl. IR: 2975s, 2935m, 2880m, 1610s, 1480w, 1460m, 1445w, 1415w, 1410w, 1395w, 1385m, 1365s, 1265w, 1240w, 1205w, 1185w, 1110w, 1045m, 1010w, 995m, 940w, 860w, 660m. ¹H-NMR: 3,54, 2,92 (AB, J = 17, CH₂(6'')); 2,64, 2,35 (AB, J = 17, CH₂(3'')); 1,75, 1,70 (2s, CH₃–C(4'), CH₃–C(5'')); 1,49, 1,23 (2s, (CH₃)₂C); 1,20 (s, (CH₃)₃C). ¹³C-NMR: 176,5 (s, C=N); 127,8, 123,4 (2s, C(4'), C(5'')); 79,1 (s, C(4)); 75,5 (s, C(5)); 40,7 (t, C(3'')); 37,8 (s, (CH₃)₃C); 32,3 (t, C(6'')); 28,9 (q, (CH₃)₃C); 22,9, 21,7 (2q, (CH₃)₂C); 20,5, 19,1 (2q, CH₃–C(4'), CH₃–C(5')). MS: 283 (14, M⁺), 200 (24), 167 (11), 153 (6), 126 (14), 125 (100), 110 (15), 69 (40), 57 (5). Anal. ber. für C₁₅H₂₅NS₂ (283,50): C 63,55, H 8,89, N 4,94, S 22,62; gef.: C 63,64, H 8,64, N 4,91, S 22,36.

2.1.4. *4'',5''-Dimethyl-2'-phenylspiro[cyclopentan-1,4'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol-5',2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran] (6d).* Nach *Methode A* wurden 248 mg (1 mmol) **1d** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** 6 h auf 180° erwärmt. Chromatographie mit Hexan/Et₂O 10:1 und Umkristallisation aus Hexan/Et₂O lieferte 280 mg (87%) **6d** als farblose Kristalle vom Schmp. 122–123°. IR: 3060w, 2970s, 2920m, 2880m, 1595m, 1575m, 1490w, 1450s, 1420w, 1410w, 1385w, 1325m, 1315w, 1255s, 1240m, 1205m, 1175w, 1130w, 1075w, 1030w, 1000m, 955s, 930m, 695s, 665m, 610m. ¹H-NMR: 7,85–7,8 (m, 2 arom. H); 7,45–7,3 (m, 3 arom. H); 3,63, 2,93 (AB, J = 17, CH₂(6'')); 2,71, 2,51 (AB, J = 17, CH₂(3'')); 2,25–1,65 (m, 4 CH₂); 1,78, 1,74 (2s, CH₃–C(4'), CH₃–C(5'')). ¹³C-NMR: 164,1 (s, C=N); 134,1 (s, 1 arom. C); 130,9, 128,3, 128,1 (3d, 5 arom. C); 127,5, 123,6 (2s, C(4'), C(5'')); 91,7 (s, C(1)); 74,6 (s, C(5'')); 41,0 (t, C(3'')); 34,1, 33,4 (2t, C(2), C(5)); 32,3 (t, C(6'')); 24,2, 23,9 (2t, C(3), C(4)); 20,6, 19,2 (2q, CH₃–C(4'), CH₃–C(5'')). MS: 329 (10, M⁺), 172 (14), 171 (100), 170 (20), 156 (6), 111 (5), 104 (14), 91 (8), 77 (6), 67 (9), 57 (6), 55 (5). Anal. ber. für C₁₉H₂₃NS₂ (329,53): C 69,25, H 7,04, N 4,25, S 22,62; gef.: C 69,04, H 6,82, N 4,14, S 22,39.

2.1.5. *4,4',4'',5'-Tetramethyl-2-(4-nitrophenyl)spiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran] (6e).* Nach *Methode A* wurden 266 mg (1 mmol) **1e** und 123 mg (1,5 mmol) **5a** 6 h auf 180° erwärmt. Chromatographie mit Hexan/Et₂O 10:1 und Umkristallisation aus Hexan/Et₂O lieferte 261 mg (75%) **6e** als gelbliche Kristalle vom Schmp. 78–79°. IR: 3010w, 2980m, 2920m, 2880w, 1590m, 1525s, 1490w, 1465w, 1455w, 1450w, 1410w, 1385w, 1365m, 1350s, 1315w, 1260m, 1110w, 960m, 860m. ¹H-NMR: 8,24, 7,97 (AA'BB', J = 8, 4 arom. H); 3,61,

2,99 (*AB*, $J = 17$, $\text{CH}_2(6')$); 2,75, 2,49 (*AB*, $J = 17$, $\text{CH}_2(3')$); 1,79, 1,75 (2*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$); 1,64, 1,36 (2*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). MS: 348 (7, M^+), 191 (10), 190 (86), 166 (6), 149 (23), 103 (6), 91 (5), 57 (6), 55 (11), 41 (100).

2.1.6. *4,4',5'-Trimethyl-2-phenyl-4-vinylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran]* (**6f/6f'**). Nach *Methode B* wurden 234 mg (1 mmol) **1f** mit 123 mg (1,5 mmol) **5a** umgesetzt. Chromatographie mit Hexan/Et₂O 5:1 lieferte 223 mg (71%) hellgelbes Öl, das sich laut ¹H-NMR als ca. (1:1)-Gemisch von **6f/6f'** erwies. IR: 3010*m*, 2985*m*, 2940*m*, 2880*w*, 1595*m*, 1575*m*, 1490*w*, 1450*m*, 1405*w*, 1385*m*, 1370*w*, 1335*w*, 1315*w*, 1260*m*, 1205*w*, 1175*w*, 1135*m*, 1090*m*, 1055*s*, 1030*m*, 1005*w*, 995*w*, 960*s*, 930*m*, 890*m*, 690*m*. ¹H-NMR: 7,9–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,35 (*m*, 3 arom. H); 6,15–5,75, 5,45–5,2 (2*m*, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 3,7–3,5 (*t*-artiges *m*, 1 H von $\text{CH}_2(6')$ von **6f/6f'**); 3,05–2,35 (*m*, 1 H von $\text{CH}_2(6')$, $\text{CH}_2(3')$ von **6f/6f'**); 1,764, 1,757, 1,751, 1,748, 1,69, 1,41 (6*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$). ¹³C-NMR (ca. (1:1)-Gemisch von **6f/6f'**): 165,5 (*s*, C=N); 137,3, 137,1 (2*d*, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 133,8, 133,5 (2*s*, je 1 arom. C); 131,3, 131,2, 128,4, 128,3, 128,13, 128,08 (6*d*, je 5 arom. C); 128,0, 127,4 (2*s*, C(4')); 123,7, 123,3 (2*s*, C(5')); 116,5, 115,5 (2*t*, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 84,0, 83,5, (2*s*, C(4)); 75,8, 75,1 (2*s*, C(5)); 42,0, 40,6 (2*t*, C(3')); 32,44, 32,38 (2*t*, C(6')); 20,53, 20,47, 19,7, 19,2, 19,1 (5*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4)$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$). CI-MS: 316 ($[M + 1]^+$). MS: 315 (0,5, M^+), 232 (5), 189 (6), 158 (13), 157 (100), 156 (22), 121 (10), 117 (20), 116 (7), 110 (6), 109 (11), 90 (8), 68 (6), 66 (6).

2.2. Umsetzungen mit 2-Methylbuta-1,3-dien (= Isopren, **5b**). – 2.2.1. *4,4',5'-Trimethyl- und 4,4,4'-Trimethyl-2-phenylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran]* (**6g/6g'**). a) Nach *Methode A* wurden 221 mg (1 mmol) **1a** mit 102 mg (1,5 mmol) **5b** 7 h auf 180° erwärmt. Chromatographie mit Hexan/Et₂O 30:1 ergab 200 mg (70%) **6g/6g'**; hellgelbes Öl; Isomerenmischung (1:1). IR: 3060*w*, 2980*s*, 2940*m*, 2920*w*, 2880*w*, 2860*w*, 1595*m*, 1580*m*, 1490*w*, 1465*w*, 1450*m*, 1415*w*, 1410*w*, 1385*m*, 1365*m*, 1315*w*, 1300*w*, 1260*s*, 1200*m*, 1185*m*, 1110*w*, 1075*w*, 1005*w*, 960*s*, 950*s*, 920*w*, 690*s*, 660*w*, 615*m*. ¹H-NMR: 7,85–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,3 (*m*, 3 arom. H); 5,7–5,65 (*m*, H–C(4'), H–C(5') von **6g/6g'**); 3,63, 2,96 (*AB*, $J = 17$, $\text{CH}_2(6')$); 2,75–2,65 (*m*, $\text{CH}_2(3')$); 1,81 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ von **6g/6g'**); 1,64, 1,63, 1,36, 1,32 (4*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ von **6g/6g'**). ¹³C-NMR: 164,7 (*s*, C=N); 135,5, 131,2 (2*s*, C(4') von **6g'**, C(5') von **6g**); 133,8 (*s*, 1 arom. C); 131,1, 128,4, 128,0, (3*d*, 5 arom. C); 122,6, 117,8 (2*d*, C(4') von **6g**, C(5') von **6g'**); 80,2, 80,0 (2*s*, C(4) von **6g/6g'**); 75,6, 75,2 (2*s*, C(5) von **6g/6g'**); 39,2, 34,9 (2*t*, C(3') von **6g'/6g**); 31,0, 27,3 (2*t*, C(6') von **6g/6g'**); 24,7, 23,8 (2*q*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}(4')$ von **6g'**, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}(5')$ von **6g**); 23,0, 21,6 (2*q*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ von **6g/6g'**). MS: 289 (7, M^+), 146 (9), 145 (100), 104 (23), 77 (5). Anal. ber. für C₁₆H₁₉NS₂ (289,46): C 66,39, H 6,62, N 4,84, S 22,15; gef.: C 66,51, H 6,61, N 4,91, S 22,08.

b) Nach *Methode B* wurden 221 mg (1 mmol) **1a** mit 102 mg (1,5 mmol) **5b** umgesetzt (3 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 30:1 lieferte 160 mg (55%) (3:1)-Gemisch **6g/6g'** (GC, ¹³C-NMR). ¹³C-NMR: 164,6 (*s*, C=N); 135,4 (*s*, C(4') von **6g'**); 133,6 (*s*, 1 arom. C); 131,0 (*s*, C(5') von **6g**); 130,9, 128,2, 127,9 (3*d*, 5 arom. C); 122,5 (*d*, C(4') von **6g**); 117,7 (*d*, C(5') von **6g'**); 80,0 (*s*, C(4) von **6g'**); 79,8 (*s*, C(4) von **6g**); 75,5 (*s*, C(5) von **6g'**); 75,0 (*s*, C(5) von **6g'**); 39,0 (*t*, C(3') von **6g'**); 34,8 (*t*, C(3') von **6g**); 30,9 (*t*, C(6') von **6g**); 27,2 (*t*, C(6') von **6g'**); 24,6 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ von **6g'**); 23,7 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$ von **6g**); 22,9, 21,5 (2*q*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$).

2.2.2. *2,4,4,5'-Tetramethyl- und 2,4,4,4'-Tetramethylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran]* (**6h/6h'**). Nach *Methode B* wurden 160 mg (1 mmol) **1b** mit 102 mg (1,5 mmol) **5b** umgesetzt (2 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1 lieferte 100 mg (44%) (4:1)-Gemisch **6h/6h'** (¹³C-NMR); hellgelbes Öl. IR: 3040*w*, 2980*s*, 2940*m*, 2880*m*, 1630*s*, 1505*w*, 1470*m*, 1450*m*, 1430*m*, 1420*w*, 1410*w*, 1385*m*, 1375*m*, 1365*m*, 1280*w*, 1225*m*, 1190*m*, 1140*m*, 1045*w*, 1005*w*, 910*m*, 880*w*, 865*m*, 820*w*, 795*m*. ¹H-NMR: 5,65–5,6 (*m*, H–C(4'), H–C(5') von **6h/6h'**); 3,54, 2,94 (*AB*, $J = 17$, $\text{CH}_2(6')$); 2,75–2,45 (*m*, $\text{CH}_2(3')$); 2,214, 2,210 (2*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$ von **6h/6h'**); 1,78 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ von **6h/6h'**); 1,53, 1,51, 1,26, 1,22 (4*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ von **6h/6h'**). ¹³C-NMR: 164,1 (*s*, C=N); 135,4 (*s*, C(4') von **6h'**); 131,0 (*s*, C(5') von **6h**); 122,4 (*d*, C(4') von **6h**); 117,7 (*d*, C(5') von **6h'**); 79,4 (*s*, C(4) von **6h'**); 79,1 (*s*, C(4) von **6h**); 76,6 (*s*, C(5) von **6h'**); 76,1 (*s*, C(5) von **6h**); 39,0 (*t*, C(3') von **6h'**); 34,8 (*t*, C(3') von **6h**); 30,8 (*t*, C(6') von **6h'**); 27,1 (*t*, C(6') von **6h'**); 24,6 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ von **6h'**); 23,7 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$ von **6h**); 22,7, 21,6 (2*q*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 21,0 (*q*, $\text{CH}_3\text{-C}(2)$). CI-MS: 228 ($[M + 1]^+$).

2.2.3. *2-(tert-Butyl)-4,4,5'-trimethyl- und 2-(tert-Butyl)-4,4,4'-trimethylspiro[4,5-dihydro-1,3-thiazol-5,2'-[3,6]dihydro-2H-thiopyran]* (**6i/6i'**). Nach *Methode B* wurden 210 mg (1 mmol) **1c** mit 102 mg (1,5 mmol) **5b** umgesetzt (3 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 15:1 lieferte 146 mg (54%) (3:1)-Gemisch (¹³C-NMR) **6i/6i'**; hellgelbes Öl. IR: 2965*s*, 2930*m*, 2910*m*, 2880*m*, 1605*m*, 1475*m*, 1460*m*, 1445*m*, 1415*w*, 1405*w*, 1390*w*, 1380*m*, 1360*m*, 1260*m*, 1230*m*, 1180*m*, 1140*w*, 1040*m*, 1010*m*, 995*m*, 970*w*, 915*w*, 865*w*. ¹H-NMR: 5,65–5,6 (*m* H–C(4'), H–C(5') von **6i/6i'**); 3,56, 2,90 (*AB*, $J = 18$, $\text{CH}_2(6')$); 2,75–2,4 (*m*, $\text{CH}_2(3')$); 1,775, 1,772 (2*s*, $\text{CH}_3\text{-C}(5')$, $\text{CH}_3\text{-C}(4')$ von **6i/6i'**); 1,51, 1,50, 1,23, 1,22 (4*s*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ von **6i/6i'**); 1,209, 1,205 (2*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ von **6i/6i'**). ¹³C-NMR: 175,7 (*s*, C=N); 135,0 (*s*, C(4') von **6i'**); 130,5 (*s*, C(5') von **6i**); 122,2 (*d*, C(4') von **6i**); 117,4 (*d*, C(5') von **6i'**); 78,7 (*s*, C(4) von **6i'**); 78,5 (*s*, C(4) von **6i**); 74,5 (*s*, C(5) von **6i'**); 74,0 (*s*, C(5) von **6i**); 38,7 (*t*, C(3') von **6i'**); 37,3 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ von **6i**); 34,4 (*t*, C(3') von **6i**); 33,1 (*s*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ von **6i'**); 30,5 (*t*, C(6') von **6i**); 28,4 (*q*, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 26,7 (*t*,

C(6') von 6i'); 24,4 (*q*, CH₃-C(4') von 6i'); 23,5 (*q*, CH₃-C(5') von 6i); 22,4, 21,2 (2*q*, (CH₃)₂C). CI-MS: 270 ([*M* + 1]⁺).

2.3. Umsetzungen mit Cyclohexa-1,3-dien (5c). – 2.3.1. 'exo'-4',4'-Dimethyl-2'-phenylspiro[2-thiacyclo[2.2.2]oct-5-en-3,5'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol] (6j). Nach Methode B wurden 221 mg (1 mmol) **1a** mit 130 mg (1,5 mmol) **5c** umgesetzt (5 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1 ergab 180 mg (60%) **6j**; farblose Kristalle vom Schmp. 66–67°. IR: 3060w, 2980s, 2940s, 2900m, 2865m, 1955w, 1890w, 1810w, 1595m, 1575m, 1490m, 1460m, 1450m, 1380m, 1360m, 1315m, 1295w, 1260s, 1240m, 1205m, 1175m, 1070m, 1030w, 1000m, 960s, 890m, 875m, 690s. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,35 (*m*, 3 arom. H); 6,6–6,5 (*m*, H-C(6)); 6,35–6,25 (*m*, H-C(5)); 3,65–3,6 (*m*, H-C(1)); 3,4–3,35 (*m*, H-C(4)); 2,35–2,25, 1,8–1,5 (2*m*, CH₂(7), CH₂(8)); 1,45, 1,44 (2*s*, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 163,7 (*s*, C=N); 134,8, 132,4 (2*d*, C(5), C(6)); 133,6 (*s*, 1 arom. C); 130,9, 128,2, 127,8 (3*d*, 5 arom. C); 87,0 (*s*, C(4')); 81,0 (*s*, C(3)); 37,6, 36,0 (2*d*, C(4), C(1)); 28,5, 25,9 (2*t*, C(7), C(8)); 25,3, 24,0 (2*q*, (CH₃)₂C). MS: 301 (5, *M*⁺), 146 (11), 145 (100), 121 (5), 104 (30), 79 (8), 77 (8).

2.3.2. 'exo'-2',4',4'-Trimethylspiro[2-thiacyclo[2.2.2]oct-5-en-3,5'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol] (6k). Nach Methode B wurden 160 mg (1 mmol) **1b** mit 130 mg (1,5 mmol) **5c** umgesetzt (5 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 5:1 lieferte 100 mg (42%) **6k**; hellgelbes Öl. IR: 3030w, 2990w, 2970s, 2930m, 2860m, 1625m, 1455m, 1440w, 1430w, 1380m, 1370m, 1360m, 1215m, 1175m, 1140m, 905w, 885m, 835w, 825w, 800w. ¹H-NMR: 6,6–6,5 (*m*, H-C(6)); 6,3–6,2 (*m*, H-C(5)); 3,65–3,55 (*m*, H-C(1)); 3,35–3,3 (*m*, H-C(4)); 2,3–1,95 (*m*, CH₂(7)); 2,17 (*s*, CH₃-C(2')); 1,85–1,4 (*m*, CH₂(8)); 1,35, 1,33 (2*s*, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 162,9 (*s*, C=N); 135,1, 132,2 (2*d*, C(5), C(6)); 88,5 (*s*, C(4')); 80,5 (*s*, C(3)); 37,7, 37,1 (2*d*, C(4), C(1)); 28,7, 26,1 (2*t*, C(7), C(8)); 25,6, 24,0 (2*q*, (CH₃)₂C); 21,1 (*q*, CH₃-C(2')). CI-MS: 240 ([*M* + 1]⁺).

2.4. Umsetzungen mit Cyclopenta-1,3-dien (5d). 2.4.1. 'exo'/'endo'-4',4'-Dimethyl-2'-phenylspiro[2-thiacyclo[2.2.1]hept-5-en-3,5'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol] (6l/6l'). Nach Methode B wurden 221 mg (1 mmol) **1a** mit 168 mg (2,5 mmol) **5d** umgesetzt (5 d). Nach Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1 wurden 240 mg (84%) eines (4:1)-Gemisches (NMR) von **6l/6l'** als farblose Kristalle vom Schmp. 81–82° erhalten. IR: 3065w, 2980s, 2940m, 2865w, 1950w, 1890w, 1810w, 1595m, 1575m, 1490m, 1460m, 1450m, 1380m, 1360m, 1330m, 1315w, 1300w, 1260s, 1245m, 1205m, 1175m, 1165m, 1150w, 1110m, 1075w, 1025w, 1000w, 960s, 920w, 910m, 900m, 850m, 690s, 665m, 615m. ¹H-NMR: 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,45–7,35 (*m*, 3 arom. H); 6,6–6,5 (*m*, 0,8 H, H-C(6) von **6l**); 6,55–6,5 (*m*, 0,2 H, H-C(6) von **6l'**); 6,35–6,3 (*m*, 0,2 H, H-C(5) von **6l'**); 6,05–6,0 (*m*, 0,8 H, H-C(5) von **6l**); 4,2 (schmales *m*, 0,8 H, H-C(1) von **6l**); 4,15 (schmales *m*, 0,2 H, H-C(1) von **6l'**); 3,85–3,8 (*m*, 0,8 H, H-C(4) von **6l**); 3,55–3,5 (*m*, 0,2 H, H-C(4) von **6l'**); 2,05–2,0 (*m*, 1,6 H, CH₂(7)); 2,0–1,7 (*m*, 0,4 H, CH₂(7) von **6l'**); 1,62, 1,60 (2*s*, 1,2 H, (CH₃)₂C von **6l'**); 1,43, 1,40 (2*s*, 4,8 H, (CH₃)₂C von **6l**). ¹³C-NMR: 162,9 (*s*, C=N); 140,4, 131,3 (2*d*, C(5), C(6) von **6l**); 138,3, 136,7 (2*d*, C(5), C(6) von **6l'**); 133,6 (*s*, 1 arom. C); 131,0, 128,4, 128,0 (3*d*, 5 arom. C); 91,8 (*s*, C(4')); 80,4 (*s*, C(3) von **6l'**); 80,0 (*s*, C(3) von **6l**); 55,7 (*t*, C(7) von **6l**); 55,6 (*d*, C(4) von **6l**); 53,1 (*d*, C(1) von **6l**); 52,9 (*d*, C(4) von **6l'**); 51,8 (*d*, C(1) von **6l'**); 50,7 (*t*, C(7) von **6l'**); 27,2, 24,0 (2*q*, (CH₃)₂C von **6l**); 26,6, 23,0 (2*q*, (CH₃)₂C von **6l'**). MS: 287 (2, *M*⁺), 184 (5), 146 (11), 145 (100), 121 (5), 104 (39), 103 (6), 77 (8), 74 (5), 66 (19), 65 (8). Anal. ber. für C₁₆H₁₇NS₂ (287,45): C 66,86, H 5,96, N 4,87, S 22,31; gef.: C 66,81, H 5,69, N 5,07, S 22,18.

2.4.2. 'exo'/'endo'-2',4',4'-Trimethylspiro[2-thiacyclo[2.2.1]hept-5-en-3,5'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol] (6m/6m'). Nach Methode B wurden 160 mg (1 mmol) **1b** mit 168 mg (2,5 mmol) **5d** umgesetzt (3 d). Nach Chromatographie mit Hexan/Et₂O 2:1 wurden 135 mg (60%) eines (5:1)-Gemisches (NMR) von **6m/6m'** als farblose Kristalle vom Schmp. 77–78° erhalten. IR: 3070w, 2980s, 2940m, 2870w, 1650s, 1460m, 1450m, 1430w, 1380m, 1370m, 1360m, 1330m, 1265m, 1245m, 1220m, 1185m, 1170m, 1155m, 1140m, 1110w, 1020w, 970w, 910m, 900m, 880w, 850s. ¹H-NMR: 6,55–6,5 (*m*, 0,85 H, H-C(6) von **6m**); 6,5–6,45 (*m*, 0,15 H, H-C(6) von **6m'**); 6,3–6,2 (*m*, 0,15 H, H-C(5) von **6m'**); 6,0–5,95 (*m*, 0,85 H, H-C(5) von **6m**); 4,16 (schmales *m*, 0,85 H, H-C(1) von **6m**); 4,14 (schmales *m*, 0,15 H, H-C(1) von **6m'**); 3,75–3,7 (*m*, 0,85 H, H-C(4) von **6m**); 3,6–3,55 (*m*, 0,15 H, H-C(4) von **6m'**); 2,19 (*s*, 2,55 H, CH₃-C(2') von **6m**); 2,15 (*s*, 0,45 H, CH₃-C(2') von **6m'**); 2,0–1,85 (*m*, 1,7 H, CH₂(7) von **6m**); 1,75–1,65 (*m*, 0,3 H, CH₂(7) von **6m'**); 1,50, 1,49 (2*s*, 0,9 H, (CH₃)₂C von **6m'**); 1,33, 1,28 (2*s*, 5,1 H, (CH₃)₂C von **6m**). ¹³C-NMR: 161,8 (*s*, C=N); 140,4, 131,3 (2*d*, C(5), C(6) von **6m**); 138,3, 136,4 (2*d*, C(5), C(6) von **6m'**); 92,9 (*s*, C(4')); 79,9 (*s*, C(3) von **6m'**); 79,5 (*s*, C(3) von **6m**); 55,64 (*t*, C(7) von **6m**); 55,57 (*d*, C(4) von **6m**); 53,1 (*d*, C(1) von **6m**); 52,9 (*d*, C(4) von **6m'**); 51,8 (*d*, C(1) von **6m'**); 50,5 (*t*, C(7) von **6m'**); 27,1, 24,0 (2*q*, (CH₃)₂C von **6m**); 26,9, 22,9 (2*q*, (CH₃)₂C von **6m'**); 20,9 (*q*, CH₃-C(2')). MS: 225 (5, *M*⁺), 184 (11), 86 (5), 84 (6), 83 (100), 66 (14), 65 (8), 59 (8). Anal. ber. für C₁₁H₁₅NS₂ (225,38): C 58,62, H 6,71, N 6,21, S 28,45; gef.: C 58,89, H 6,65, N 6,47, S 28,17.

2.4.3. 'exo'/'endo'-2'-(tert-Butyl)-4',4'-dimethylspiro[2-thiacyclo[2.2.1]hept-5-en-3,5'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol] (6n/6n'). Nach Methode B wurden 201 mg (1 mmol) **1c** mit 168 mg (2,5 mmol) **5d** umgesetzt (3 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 10:1 ergab 102 mg (38%) eines (6:1)-Gemisches (NMR) von **6n/6n'** als

hellgelbes Öl. IR: 3040w, 2970s, 2940m, 2900m, 2865m, 1610m, 1475m, 1460m, 1450m, 1395w, 1380m, 1365m, 1330m, 1245w, 1220m, 1170m, 1110m, 1045m, 1020w, 1010m, 995m, 970m, 910m, 900m, 855m, 785m. ¹H-NMR: 6,55–6,48 (m, 0,85 H, H–C(6) von **6n**); 6,48–6,4 (m, 0,15 H, H–C(6) von **6n'**); 6,3–6,2 (m, 0,15 H, H–C(5) von **6n'**); 6,05–5,95 (m, 0,85 H, H–C(5) von **6n**); 4,15 (schmales m, 0,85 H, H–C(1) von **6n**); 4,13 (schmales m, 0,15 H, H–C(1) von **6n'**); 3,7–3,65 (m, 0,85 H, H–C(4) von **6n**); 3,55–3,5 (m, 0,15 H, H–C(4) von **6n'**); 1,95 (schmales m, 1,7 H, CH₂(7) von **6n**); 1,75–1,65 (m, 0,3 H, CH₂(7) von **6n'**); 1,48 (s, 0,9 H, (CH₃)₂C von **6n'**); 1,30, 1,27 (2s, 5,1 H, (CH₃)₂C von **6n**); 1,21 (s, 7,65 H, (CH₃)₃C von **6n**); 1,19 (s, 1,35 H, (CH₃)₃C von **6n'**). ¹³C-NMR: 174,1 (s, C=N); 140,0, 131,3 (2d, C(5), C(6) von **6n**); 137,9, 136,5 (2d, C(5), C(6) von **6n'**); 91,2 (s, C(4)); 79,5 (s, C(3) von **6n'**); 79,1 (s, C(3) von **6n**); 55,5 (t, C(7) von **6n**); 55,4 (d, C(4) von **6n**); 52,9 (d, C(1) von **6n**); 52,89 (d, C(4) von **6n'**); 51,4 (d, C(1) von **6n'**); 51,0 (t, C(7) von **6n'**); 37,7 (s, (CH₃)₃C); 28,8 (q, (CH₃)₃C von **6n**); 28,7 (q, (CH₃)₃C von **6n'**); 27,1, 23,9 (2q, (CH₃)₂C von **6n**); 26,6, 22,8 (2q, (CH₃)₂C von **6n'**). CI-MS: 268 ([M + 1]⁺).

2.4.4. 'exo'/endo'-2'-Phenylidspiro[cyclopentan-1,4'-[4,5]dihydro-1,3-thiazol-5',3'-[2]thiabicyclo[2.2.1]hept-5-en] (**6o/6o'**). Nach Methode B wurden 248 mg (1 mmol) **1d** mit 168 mg (2,5 mmol) **5d** umgesetzt (4 d). Chromatographie mit Hexan/Et₂O 20:1 lieferte 170 mg (55%) eines (4:1)-Gemisches von **6o/6o'**; hellgelbes Öl. IR: 3070w, 3040w, 2970s, 2950s, 2870m, 1595m, 1550m, 1490w, 1450s, 1325w, 1245m, 1220w, 1175w, 1140w, 1105w, 1075w, 1025w, 1000m, 975m, 965m, 955m, 910m, 850m. ¹H-NMR: 7,85–7,75 (m, 2 arom. H); 7,5–7,35 (m, 3 arom. H); 6,55–6,5 (m, 1 H, H–C(6') von **6o/6o'**); 6,35–6,3 (m, 0,2 H, H–C(5') von **6o'**); 6,05–6,0 (m, 0,8 H, H–C(5') von **6o**); 4,15 (schmales m, 1 H, H–C(1') von **6o/6o'**); 3,75–3,7 (m, 0,8 H, H–C(4') von **6o**); 3,65–3,6 (m, 0,2 H, H–C(4') von **6o'**); 2,2–1,55 (m, 4 CH₂). ¹³C-NMR: 163,4 (s, C=N); 139,6, 131,5 (2d, C(5'), C(6') von **6o**); 138,1, 136,8 (2d, C(5'), C(6') von **6o'**); 133,9 (s, 1 arom. C); 130,9, 128,3, 128,0 (3d, 5 arom. C); 91,0 (s, C(1)); 89,4 (s, C(5')); 56,7 (d, C(4') von **6o**); 55,5 (t, C(7') von **6o**); 53,3 (d, C(4') von **6o'**); 52,9 (d, C(1') von **6o**); 52,4 (d, C(1') von **6o'**); 50,2 (t, C(7') von **6o'**); 39,2, 33,1 (2t, C(2), C(5) von **6o'**); 38,8, 35,7 (2t, C(2), C(5) von **6o**); 24,7, 23,4 (2t, C(3), C(4) von **6o**); 24,4, 22,8 (2t, C(3), C(4) von **6o'**). CI-MS: 314 ([M + 1]⁺).

2.5. Kontrollversuche. 2.5.1. Eine Lsg. von 151 mg (0,5 mmol) **6a** in ca. 3 ml CH₂Cl₂ wurde in Gegenwart von BF₃·Et₂O bei RT. (Bedingungen von Methode B) 7 d gerührt. Mittels DC konnten danach keine Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Nach üblicher Aufarbeitung wurden > 95% **6a** zurückisoliert (NMR, IR).

2.5.2. Eine blässgelbe Lsg. von 10 mg (0,035 mmol) **6g/6g'** ((3:1)-Gemisch) in 3 ml Toluol wurde in einer Glasbombe 12 h auf 190° erhitzt. Danach war die Lsg. rot gefärbt; laut DC lag als einziges Produkt **1a** vor.

2.5.3. In analoger Weise wurde eine Lsg. von 8 mg (0,027 mmol) **6j** in 3 ml Toluol auf 190° erhitzt. Nach 12 h lag eine rote Lsg. vor. Übliche Aufarbeitung lieferte als einziges Produkt **1a** (80–90%); **6j** konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. Obrecht, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 1825.
- [2] Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 534.
- [3] P. Wipf, H. Heimgartner, *Chimia* **1984**, *38*, 357; P. Wipf, R. Prewo, J. H. Bieri, G. Germain, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1177.
- [4] Ch. Jenny, D. Obrecht, H. Heimgartner, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3059.
- [5] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 174.
- [6] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 419.
- [7] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 773.
- [8] Ch. Jenny, P. Wipf, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1837.
- [9] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [10] H. Heimgartner, *Croatica Chem. Acta* **1986**, *59*, 237.
- [11] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374; P. Wipf, Ch. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1987**, *70*, 1001.
- [12] A. Padwa, Ed., '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', J. Wiley & Sons, New York, 1984; E. Vedejs, D. A. Perry, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 573; R. Huisgen, E. Langhals, G. Mloston, T. Oshima, J. Rapp, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, *9*, Sl.
- [13] S. M. Weinreb, R. R. Staib, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3087; D. L. Boger, S. M. Weinreb, 'Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis', 'Organic Chemistry', Ed. H. H. Wasserman, Academic Press, New York, 1987, Vol. 47, S. 120.
- [14] A. Ohno, Y. Ohnishi, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 871.

- [15] D. M. Vyas, G. W. Hay, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 3755; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 180.
- [16] E. Vedejs, M. J. Arnost, J. M. Dolphin, J. Eustache, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2601.
- [17] E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. J. Mazur, C. K. McClure, D. A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J. S. Stults, D. L. Varie, R. G. Wilde, S. Wittenberger, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1556.
- [18] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme, Stuttgart, 1984.
- [19] Y. Tamura, H. Satomi, O. Kitao, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2561.
- [20] E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl, W. Simon, 'Strukturaufklärung organischer Verbindungen', Springer Verlag, 1981.
- [21] W. J. Middleton, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1390.
- [22] P. Beslin, P. Metzner, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4657.
- [23] I. Fleming, 'Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen', Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- [24] M. J. S. Dewar, QCPE 506.
- [25] E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6999.
- [26] E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. L. Varie, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1445.
- [27] G. W. Kirby, A. W. Lochead, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1325; G. W. Kirby, A. W. Lochead, G. N. Sheldrake, *ibid.* **1984**, 922, 1469.
- [28] W. J. Linn, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3111; A. Schönberg, B. König, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 725; J. F. Biellmann, J. B. Ducep, J. J. Vicens, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 1801; M. S. Raasch, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 632; M. V. Lakshmikantham, M. Levinson, M. Menachery, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 412.
- [29] J. Strating, L. Thijs, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 641; B. G. Lenz, R. C. Haltiwanger, B. Zwanenburg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 502; B. G. Lenz, H. Regeling, H. M. L. van Rozendaal, B. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2930; I. W. J. Still, F. J. Ablenas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 524.
- [30] T. Saito, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2493.
- [31] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262.
- [32] A. Bärtsch, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1984.
- [33] P. Wipf, Dissertation, Universität Zürich, 1987.