

114. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen mit Diazomethan

von Martin Kägi¹⁾, Anthony Linden und Heinz Heimgartner*

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

und Grzegorz Mlostoń

Institut für Chemie der Universität Łódź, Narutowicza 68, PL-90-136 Łódź

Herrn Professor Rolf Huisgen zum 73. Geburtstag gewidmet

(29.III.93)

Reaction of 1,3-Thiazole-5(4H)-thiones and Diazomethane

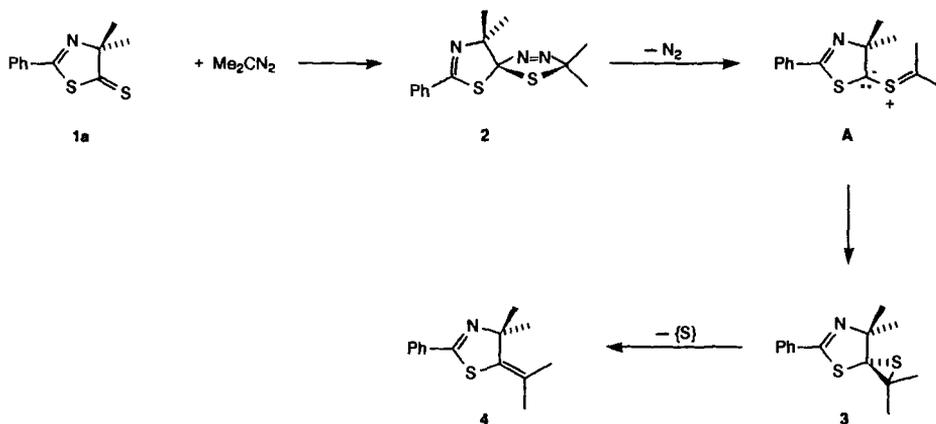
Reaction of 4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thiones **1** with diazomethane in Et₂O at -78° or 0° leads to a mixture of the corresponding 1,4-dithiane **10**, 1,3-dithiole **11**, thiirane **12**, 4,5-dihydro-5-methylidene-1,3-thiazole **13**, and 1,3-thiazol-5(4H)-one **14** (Scheme 3). The structures of **10a**, **11a**, and **11b** have been established by X-ray crystallography. The formation of the products can be explained *via* an intermediate thiocarbonyl ylide of type **E** (Scheme 4), generated by the 1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane with the exocyclic C=S bond of **1** and elimination of N₂. Head-to-head dimerization of **E** yields **10**, 1,3-dipolar cycloaddition of **E** and **1** gives the 'Schönberg product' **11**, and cyclization of **E** leads to **12**, which undergoes a desulfurization to give **13**. The thiazolone **14** is formed by hydrolysis of **E**. The similarity of the ratio of the products at -78° and at 0° shows that, in contrast to the reaction of **1** and 2-diazopropane, the elimination of N₂ in the primary cycloadduct already occurs at -78° .

1. Einleitung. – Im Rahmen unserer Untersuchung über 1,3-dipolare Cycloadditionen an die (C=S)-Bindung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen **1** (vgl. z. B. [1–3]) haben wir auch Umsetzungen mit Diazo-Verbindungen untersucht. Vor kurzem wurden die Ergebnisse der Reaktionen mit 2-Diazopropan veröffentlicht, die *via* 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole **2**, Thiocarbonyl-ylide **A** und Thiirane **3** zu 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-1,3-thiazolen **4** führen [4] (Schema 1). Mit reaktiven Dipolarophilen, wie Thiobenzophenon und Fumarodinitril, ist es gelungen, das Thiocarbonyl-ylid **A** unter Bildung von [3 + 2]-Cycloaddukten abzufangen. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Reaktionen von **1** mit Diazomethan vorgestellt.

Umsetzung von Thioketonen mit Diazo-Verbindungen, die zu Thiiranen oder 1,3-Dithiolanen führen, sind zum ersten Mal 1920 von Staudinger und Siegwart [5] und später von Bergmann *et al.* [6] und Schönberg *et al.* [7] beschrieben worden (s. a. [8]). Erst viel später wurde durch Studien im Münchner Arbeitskreis der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt, für die von Mlostoń und Huisgen 1985 die Bezeichnung Schönberg-Reaktion eingeführt worden ist [9]. Die Bildung von 1,3-Dithiolanen bei der Umsetzung von Thionen mit aliphatischen Diazo-Verbindungen verläuft über 1,3-dipolare Cycloadditio-

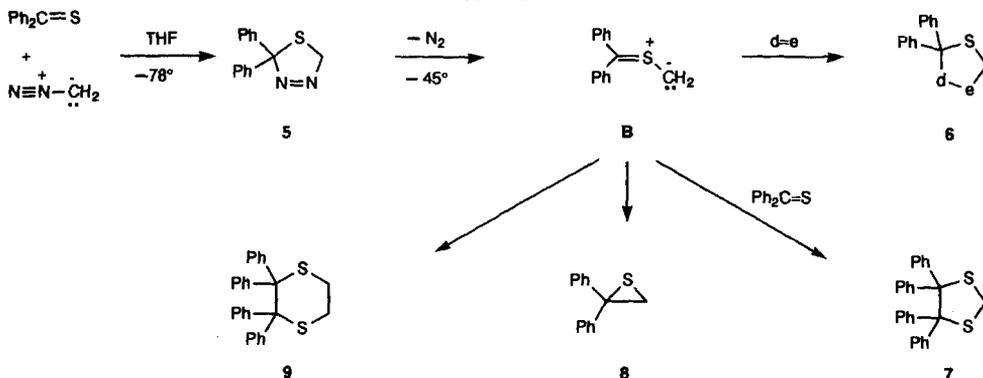
¹⁾ Teil der Diplomarbeit von M. K., Universität Zürich, 1992.

Schema 1



nen der intermediär gebildeten Thiocarbonyl-*S*-methylide an nicht umgesetztes Thion [9–16]. So entsteht bei -78° aus Thiobenzophenon und CH_2N_2 das Dihydrothiadiazol **5**, das erst beim Erwärmen auf -45° durch N_2 -Abspaltung das Thiocarbonyl-ylid **B** liefert. Letzteres kann mit Dipolarophilen $\text{d}=\text{e}$ unter Bildung der Cycloaddukte **6** abgefangen werden. Handelt es sich bei $\text{d}=\text{e}$ um Thiobenzophenon, wird das von Schönberg isolierte Dithiolan **7** erhalten [10] (Schema 2).

Schema 2



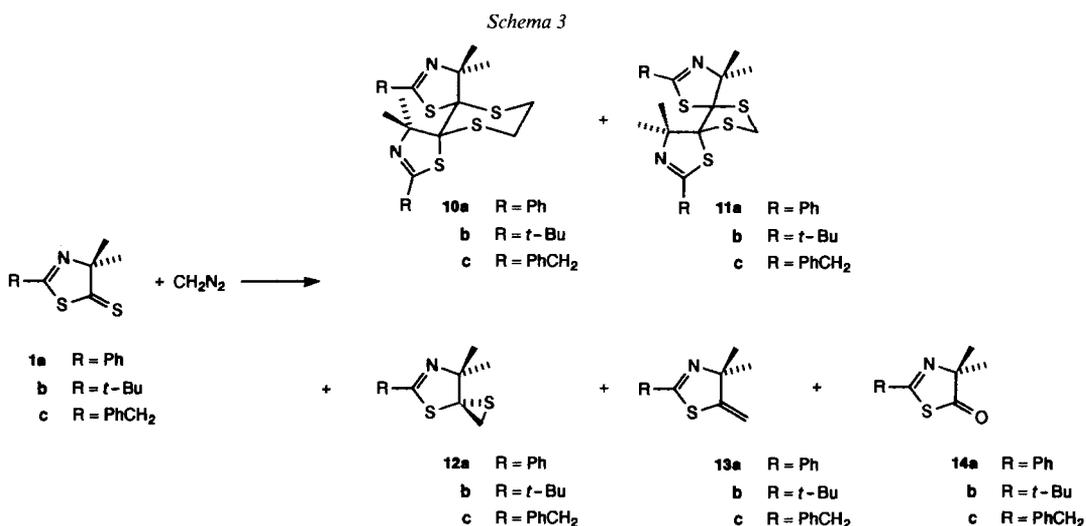
Bemerkenswert ist, dass die Reaktion regiospezifisch verläuft und nur das an C(2) unsubstituierte **7** entsteht, d. h. dass die CH_2 -Gruppe ausschliesslich an das S-Atom des Thions gebunden wird. Dies gilt allgemein für *S*-Methylide aromatischer Thioketone [10] [11], während aliphatische Thioketon-*S*-methylide mit aromatischen Thioketonen in der Regel zu beiden regioisomeren Cycloaddukten führen [9]. Die Reaktion aliphatischer Thioketon-*S*-methylide mit aliphatischen Thioketonen verlaufen wiederum regiospezi-

fisch, jedoch mit umgekehrter Orientierung verglichen mit *S*-Methyliden aromatischer Thioketone [9] [13], was mit sterischer Hinderung im Übergangszustand erklärt wird. Ebenfalls von sterischen Effekten abhängig ist die Orientierung bei der Addition von Thiocarbonyl-yliden an 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione [3].

In Abwesenheit von Dipolarophilen geht **B** einen Ringschluss zum Thiiran **8** oder eine Dimerisierung zu Dithianen **9** ein [10].

2. Umsetzung von CH₂N₂ mit 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thionen. – Die Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1a**) erfolgte nach zwei unterschiedlichen Verfahren: Bei *Methode 1* wurde die orange Lösung von **1a** in Et₂O bei –78° langsam zu einer Lösung von CH₂N₂ getropft. Ziel dieses Vorgehens war es, **1a** bei tiefer Temperatur vollständig in das Thiadiazol vom Typ **2** zu überführen, um anschliessend, bei erhöhter Temperatur, das Thiocarbonyl-ylid zu erzeugen und mit verschiedenen Dipolarophilen abzufangen, oder gemäss **A** → **3** → **4** reagieren zu lassen. Der Verlauf der Reaktion konnte einfach verfolgt werden, da die Farbe der Reaktionsmischung innerhalb weniger Minuten von orange nach gelb wechselte. Bei *Methode 2* wurde CH₂N₂ bei –78° bzw. 0° durch eine Lösung von **1a** in Et₂O geleitet. Bei 0° sollte gebildetes Thiadiazol spontan N₂ abspalten unter Bildung des Thiocarbonyl-ylids. Dieses müsste von noch nicht umgesetztem **1a** abgefangen werden, wodurch das ‘Schönberg-Produkt’ gebildet würde. Auch hier trat innerhalb weniger Minuten die oben beschriebene Farbänderung ein. In allen Fällen wurde nach beendeter Zugabe von **1a** bzw. CH₂N₂ auf Raumtemperatur erwärmt. Bei längerem Rühren wurde die Abscheidung von elementarem S beobachtet. Beide Verfahren lieferten die selben Produkte, nämlich das 1,4-Dithian **10a**, das 1,3-Dithiolan **11a**, das Thiiran **12a** und das 4,5-Dihydro-5-methyliden-1,3-thiazol **13a**, in vergleichbaren Ausbeuten (*Schema 3, Exper. Teil*). Daneben wurden jeweils geringe Mengen des Thiazolons **14a** [17] nachgewiesen.

Nach dem Abdampfen des Et₂O wurden die Produkte mittels präp. DC aufgetrennt. In einem typischen Ansatz nach *Methode 2* wurden dabei reines **10a** (20%) und **11a**



(19%) neben Gemischen von **12a** und **13a** (ca. 22%) sowie **13a** und **14a** (ca. 11%) erhalten. Die Mischfraktion **12a/13a** wurde 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich das Thiiran **12a** spontan entschweifelte und elementares S gebildet wurde²⁾. Erneute Chromatographie lieferte reines **13a**. Die Identifizierung der Produkte erfolgte anhand der IR-, ¹H- und ¹³C-NMR- und Massenspektren sowie der Elementaranalysen. Da die relative Konfiguration der (2:2)- und (2:1)-Addukte **10a** und **11a** aus den Spektren nicht abgeleitet werden konnte, wurden aus EtOH/CH₂Cl₂ bzw. Toluol gewonnene Einkristalle einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung unterworfen (Kap. 3). Die Strukturen sind in den Fig. 1 und 2 wiedergegeben.

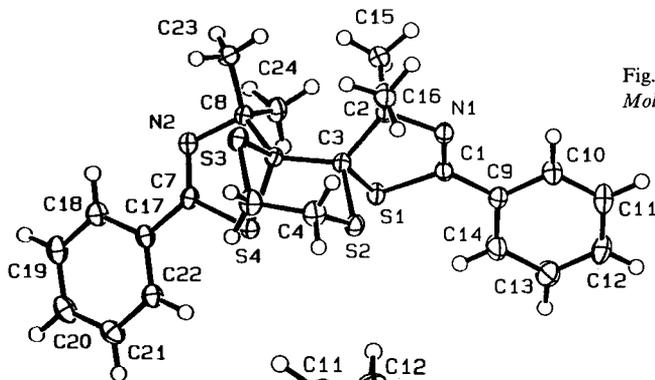
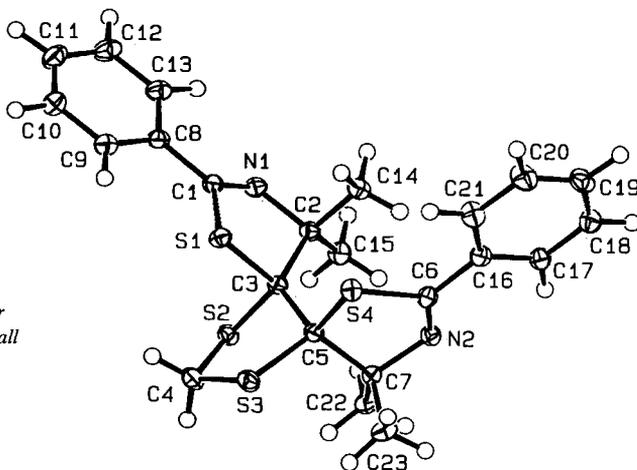


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [18] der Molekül-Struktur von **10a** im Kristall

Fig. 2. ORTEP-Darstellung [18] der Molekül-Struktur von **11a** im Kristall



Das CI-MS von **10a** weist ein Signal bei m/z 471 auf, ein Hinweis, dass es sich um ein Dimeres des Thiazolthiocarbonyl-ylids handeln könnte. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt charakteristische Signale für die beiden CH₂-Gruppen bei 4,10 (je *ddd*, ² J = 13,9, ³ J = 12,9, 3,4), 3,55 (*ddd*, ² J = 13,8, ³ J = 12,9, 3,4), 2,92 (*dt*, ² J = 13,9, ³ J = 3,2) und 2,75 ppm (*dt*, ² J = 13,8, ³ J = 3,2) auf, die mit der Struktur **10a** ((Kopf-Kopf)-Dimer) in Einklang stehen: die *ddd*'s entsprechend den zwei axialen H-Atomen, die je eine grosse Kopplung mit einem *anti*-ständigen und einem geminalen H-Atom und eine kleinere Kopplung mit dem *gauche*-ständigen H-Atom aufweisen; die *dt*'s sind den zwei äquatorialen H-Atomen zuzuordnen, die je eine grosse Kopplung durch das geminale H-Atom und zwei kleinere durch zwei H-Atome in *gauche*-Stellung erfahren (Fig. 3).

²⁾ Diese Umwandlung erfolgte auch in Lösung (Et₂O oder CHCl₃) quantitativ und konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die abgeschiedenen gelben Kristalle wurden mittels MS als S₈ identifiziert.

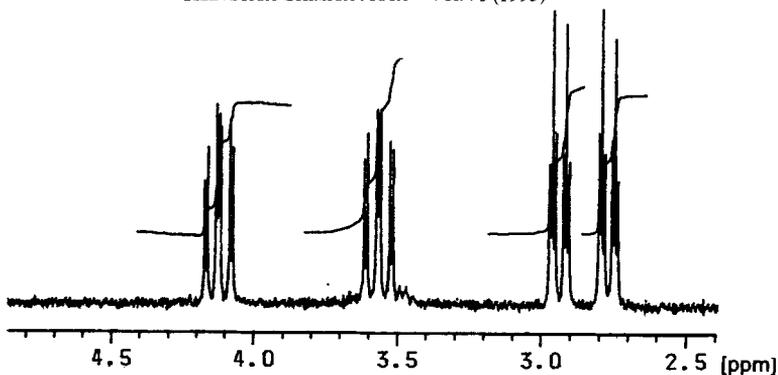


Fig. 3. Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , 300 MHz) von **10a**

Die Strukturen **C** und **D**, die durch (Kopf-Schwanz)-Dimerisierung des Thiocarbonyls **E** entstehen würden (Schema 4), widersprechen den Befunden aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$. Hingegen kann die Struktur **10a'**, eines Diastereoisomeren von **10a**, nicht ausgeschlossen werden, sofern beide möglichen Konformationen vorliegen und nicht zu rasch ineinander übergehen. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse lieferte jedoch den Beweis, dass es sich um **10a** handelt.

Die Verbindung **11a** ist das Produkt der erwarteten 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Thiazolthiocarbonyl-*S*-methylids **E** an die Thiocarbonyl-Gruppe von **1a** (Schönberg-Reaktion).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigt ein *AB*-System bei 4,11 und 3,88 ppm ($J = 8,0$ Hz), das der CH_2 -Gruppe entspricht. Die isomeren Strukturen **F** und **G**, die *via* regioisomere Cycloadditionen gebildet würden, können anhand des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ aber nicht ausgeschlossen werden. Das selbe gilt für **11a'**, ein Diastereoisomeres von **11a** (Schema 4). Dagegen können aufgrund des $^{13}\text{C-NMR-Spektrums}$ die Strukturen **F** und **G** ausgeschlossen werden, da die CH_2 -Gruppe bei 29,0 ppm absorbiert, einem charakteristischen Wert für C(2) in 1,3-Dithiolanen (vgl. [9]).

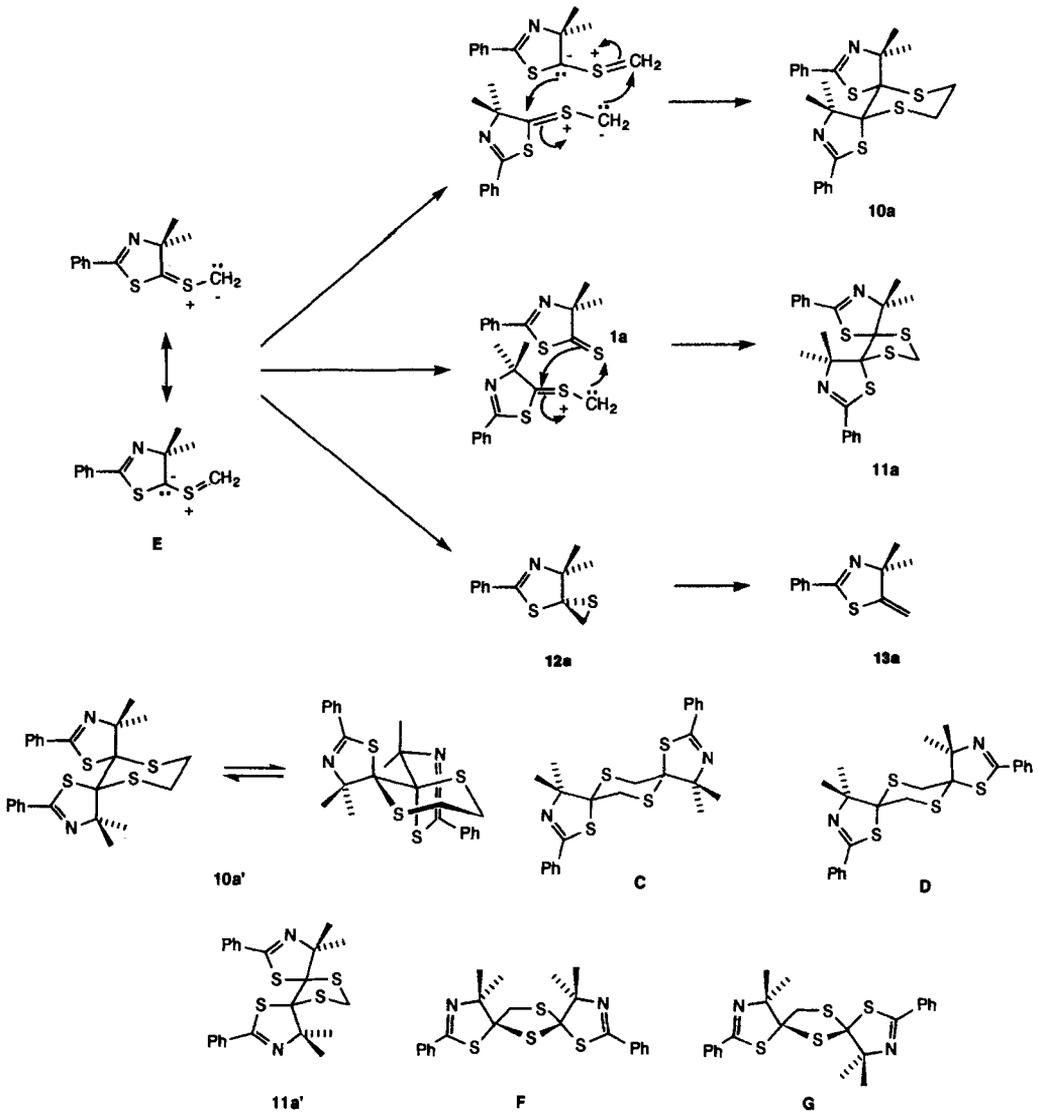
Im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ (CDCl_3 , ca. 30°) waren die Signale der quartären C-Atome mit Ausnahme von C(2), C(8) nicht zu identifizieren. Erst eine Messung bei 70° in (D_6)Benzol, in Gegenwart von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, liess auch ein Signal für C(4), C(10) erkennen; das Signal für C(5) und C(6) war auch unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen. Dieser Befund könnte auf eine dynamische Struktur von **11a** zurückzuführen sein, wobei der 1,3-Dithiolan-Ring bei Raumtemperatur wahrscheinlich mit einer Frequenz umklappt, die der Resonanz-Frequenz von C(4), C(10) bzw. C(5), C(6) entspricht (Koaleszenz). Durch Zugabe von $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, das die N-Atome komplexiert, und durch die Erhöhung der Temperatur werden die verschiedenen Konformer rascher ineinander übergeführt. Die Atome der beiden Thiazol-Ringe von **11a** sind dadurch im Mittel paarweise homotop; das nun erhaltene Signal von C(4), C(10) stellt einen dynamischen Mittelwert dar. Auch die Signale der anderen sich entsprechenden Atome treten deshalb im $^1\text{H-}$ und im $^{13}\text{C-NMR}$ nur einfach auf. Die Struktur **11a** wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen (Fig. 2).

Das Thiiran **12a** entsteht durch Cyclisierung von **E** (Schema 4).

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der wenig stabilen Verbindung **12a** weist ein charakteristisches *AB*-System bei 2,93 und 2,81 ppm ($J = 2,4$ Hz) für die CH_2 -Gruppe auf; das entsprechende Signal im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ ist ein t bei 27,8 ppm. Durch spontane *S*-Abspaltung aus **12a**, wie sie schon im Falle des entsprechenden 2,2-Dimethyl-Derivates beobachtet worden ist [4], wird das 5-Methylidenthiazol **13a** gebildet. Die Methyliden-Gruppe erscheint im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ als *AB*-System bei 5,25 und 5,17 ppm ($J = 1,6$ Hz), im $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ als t bei 102,8 ppm.

In analoger Weise wie **1a** wurden 2-(*tert*-Butyl)- und 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1b** bzw. **1c**) nach Methode 2 mit CH_2N_2 umgesetzt; die Reaktionen

Schema 4



verliefen gleich wie die Umsetzung von **1a**, aber mit geringeren Ausbeuten. Im Falle von **1b** wurden die Produkte **10b–13b**, mit **1c** jedoch nur **10c**, **11c** und **13c** erhalten (Schema 3). Die Dispiro-Verbindung **10b** wurde als (1:1)-Gemisch zusammen mit einer Verbindung **Z** isoliert, bei der es sich laut ¹H-NMR und MS um ein Isomeres von **11b** handeln könnte (ähnliches AB-System wie **11b** aber hochfeldverschoben), das heisst eine Verbindung analog **11a'** bzw. **F** oder **G** (s. Schema 3). Für **10b** und **10c** wird aufgrund der charakteristischen Signale im ¹H-NMR-Spektrum eine Struktur analog zu **10a** angenommen; von

11b wurden geeignete Einkristalle erhalten und die Struktur wurde mittels *Röntgen*-Methoden bewiesen (Fig. 4).

Das Thiiran **12b** und das 5-Methylidenthiazol **13b** wurden anhand der charakteristischen Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum durch Vergleich mit **12a** und **12b** identifiziert. Auch in diesem Falle wurde mittels H-NMR gezeigt, dass **12b** schon bei Raumtemperatur zu **13b** weiterreagiert. Die Reaktion war nach *ca.* 5 Tagen vollständig abgelaufen. Das Benzyl-Derivat **12c** konnte nicht nachgewiesen werden; offenbar lagert es sich schon unter den Reaktionsbedingungen vollständig in **13c** um.

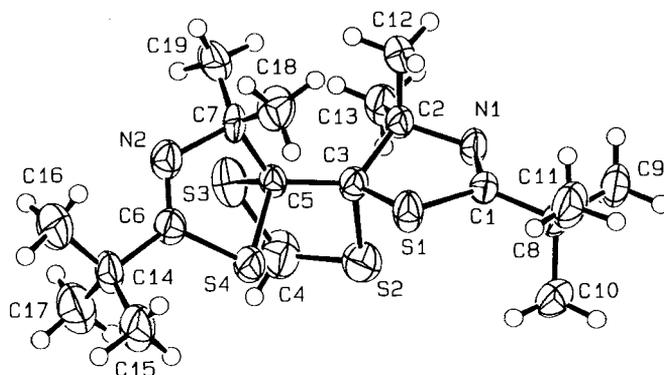


Fig. 4. ORTEP-Darstellung [18] der Molekül-Struktur von **11b** im Kristall

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen von 10a, 11a und 11b (s. Tab. 1, Fig. 1–3)³⁾. – *Intensitätsmessung und Verfeinerung.* Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem *Rigaku-AFC5R*-Diffraktometer mit MoK_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem '12-kW rotating-anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für *Lorentz*- und *Polarisationsfaktoren* und für **10a** und **11a** für Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [19]) unterzogen. Im Falle von **11b** wurde während der Datensammlung eine teilweise Zersetzung des Kristalls beobachtet. Die Intensitäten von drei repräsentativen Reflexen sanken während der Messung in nicht linearer Weise um *ca.* 55%. Sie wurden deshalb mit einem berechneten Korrektur-Faktor (Polynom 5. Ordnung) versehen. Infolge des Ausmasses der Zersetzung ist die Qualität der Verfeinerung geringfügig herabgesetzt. Die Strukturauflklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [20]. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, die Molekül-Strukturen in Fig. 1–3 wiedergegeben.

Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperatur-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome von **10a** und **11a** konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temperatur-Faktoren verfeinert. Für **11b** wurden die H-Atome in berechneten Positionen ($d(\text{C-H}) = 0.95 \text{ \AA}$) mitgeführt und nur die Temperatur-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet.

Die neutralen Streu-Faktoren für die schwereren Atome wurden aus [21a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [21b]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [22]; die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ stammen aus [23]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des 'TEXSAN-Software'-Pakets [24] durchgeführt.

³⁾ Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

Tab. 1. Kristallographische Daten für die Verbindungen 10a, 11a und 11b

	10a	11a	11b
kristallisiert aus	EtOH/CH ₂ Cl ₂	Toluol	EtOH
empirische Formel	C ₂₄ H ₂₆ N ₂ S ₄	C ₂₃ H ₂₄ N ₂ S ₄	C ₁₉ H ₃₂ N ₂ S ₄
Formelgewicht	470,72	456,70	416,72
Kristall-Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristall-Form	Prismen	Platten	Prismen
Kristall-Grösse	0,09 × 0,20 × 0,35	0,15 × 0,43 × 0,50	0,12 × 0,25 × 0,42
Kristall-System	monoclin	monoclin	monoclin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Z	4	4	4
ber. Dichte [gcm ⁻³]	1,370	1,386	1,222
<i>Gitterparameter</i>			
Zahl der zentrierten Reflexe	25	20	21
Bereich [°]	29 < 2θ < 39	22 < 2θ < 26	24 < 2θ < 26
<i>a</i> [Å]	10,124(3)	11,542(2)	9,395(2)
<i>b</i> [Å]	8,363(3)	8,380(2)	12,113(3)
<i>c</i> [Å]	27,334(8)	23,139(4)	20,380(3)
β [°]	99,53(2)	102,09(1)	102,38(2)
<i>V</i> [Å ³]	2282(1)	2188,3(8)	2265,2(8)
Temp. [°C]	-100 ± 1	-100 ± 1	21 ± 1
Scan-Typ	ω	ω - 2θ	ω - 2θ
linearer Absorptionskoeffizient μ(MoK _α) [cm ⁻¹]	4,134	4,289	4,077
Absorptionskorrektur min, max	0,939, 1,186	0,859, 1,104	–
2θ _{max} [°]	55	60	50
Zahl der gemessenen Reflexe	5924	7677	4486
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5249	6387	4215
Zahl der verwendeten Reflexe (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	4082	4883	2475
Zahl der Variablen	375	359	258
Gewichtsschema, <i>p</i> für 1/ <i>w</i> = σ ² (<i>F</i> ₀) + (<i>pF</i> ₀) ² /4	0,01	0,01	0,01
<i>R</i>	0,0354	0,0344	0,0683
<i>R_w</i> ^{a)}	0,0361	0,0344	0,0698
Goodness of fit	1,852	1,961	4,080
Final Δ _{max} /σ	0,0003	0,0005	0,0001
Δρ (max) [e Å ⁻³]	0,40, -0,29	0,34, -0,27	1,18, -0,35

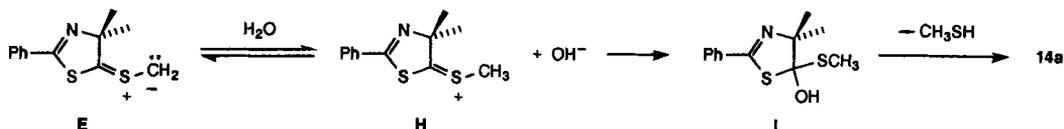
^{a)} Minimisierte Funktion Σ*w* (|*F*_o| - |*F*_c|)²

4. Diskussion. – Die Bildung der aus der Umsetzung der 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5-(4*H*)-thione **1** mit CH₂N₂ isolierten Produkte **10–14** (Schema 3) verläuft über ein gemeinsames Zwischenprodukt, das Thiocarbonyl-ylid **E** (Schema 4). Dabei entspricht das Dithian **10** dem von *Huisgen* und Mitarbeitern bei der Umsetzung von Thiobenzophenon und CH₂N₂ erhaltenen (Kopf-Kopf)-Dimeren der 1,3-dipolaren Zwischenstufe, das Dithiol **11** dem aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition an die Thiocarbonyl-Gruppe resultierenden ‘*Schönberg*-Produkt’ und das Thiran **12** dem Cyclisierungsprodukt des Thiocarbonyl-ylids [10] (vgl. a. [11] [25]). Aus letzterem wird durch Abspaltung von elementarem S das Methyliden-Derivat **13** gebildet. Beim 1,3-Thiazol-5-(4*H*)-on **14** handelt es sich um das Hydrolyse-Produkt des Thiocarbonyl-ylids^{a)}. Dabei wird z. B. das Thiocarbonyl-ylid

^{a)} Die 1,3-Thiazol-5-(4*H*)-thione **1** selbst werden bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungsmitteln nicht hydrolysiert.

E protoniert [26] und das Sulfoniumion **H** durch nucleophile Addition des OH⁻-Ions (oder von H₂O) in das Thio-halbacetal **I** übergeführt, welches unter Abspaltung von Methanthiol **14a** liefert (Schema 5). Analoge Reaktionen von Thiocarbonyl-yliden mit Alkoholen und Thiolen, die zu isolierbaren O,S-Acetalen bzw. Dithio-acetalen führen, sind bekannt [13] [26]⁵).

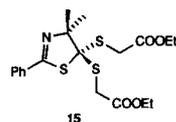
Schema 5



Überraschenderweise lieferten die beiden in *Kap. 2* beschriebenen Verfahren der Umsetzung von **1** mit CH₂N₂ innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Produktzusammensetzung. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem der Reaktion von Thiobenzophenon und CH₂N₂, welche bei Raumtemperatur in 95% Ausbeute das ‘Schönberg-Produkt’ **7**, bei –78° und anschliessendem Aufwärmen dagegen in 95% Ausbeute das entsprechende 1,4-Dithian **9** (Schema 2) liefert (s. [10] und dort zit. Lit.)⁶). Dass im Falle des 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thions **1a** auch die Reaktion bei –78° und überschüssigem CH₂N₂ zur Bildung von **11a** führt, muss damit erklärt werden, dass das primäre Cycloaddukt auch bei –78° nicht stabil ist, sondern schon bei dieser Temperatur N₂ abspaltet und das Thiocarbonyl-ylid **E** liefert. Die Aktivierungsenergie der N₂-Abspaltung ist nach *Mlostoň* und *Huisgen* abhängig von der Stabilität des zu bildenden Thiocarbonyl-ylids [28]⁷). Dies würde bedeuten, dass es sich bei **E** um ein stabilisiertes Ylid handeln muss, was z. B. durch mehrere mögliche Grenzstrukturen veranschaulicht werden kann⁸).

Die vergleichbaren Mengen der gebildeten Produkte zeigen auch, dass die Dimerisierung von **E**, die 1,3-dipolare Cycloaddition von **E** mit **1a** und die Electrocyclisierung von **E** zu **12a** alle mit ähnlichen Geschwindigkeiten ablaufen.

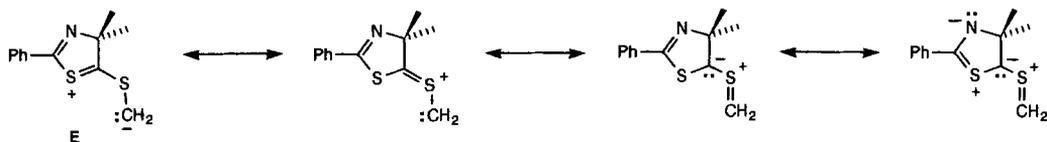
⁵) Bei der Umsetzung von **1a** mit Diazoessigsäure-ethylester in feuchten Lösungsmitteln wird **14a** in Ausbeuten bis 60% erhalten. Als Nebenprodukt tritt das Dithioacetal **15**, gebildet aus dem entsprechenden Sulfonium-Ion vom Typ **H** und 2-Mercaptoessigsäure-ethylester, auf [27].



⁶) Die unterschiedliche Produkt-Bildung wird dadurch erklärt, dass das primär gebildete CH₂N₂-Addukt, das 2,2-Diphenyl-1,3,4[2*H*,5*H*]-thiadiazol, bei –78° stabil ist. Nach quantitativer Bildung bei –78° zersetzt es sich erst bei ca. –20° zum Thiocarbonyl-ylid, das dann zu **9** dimerisiert [10]. Bei der Reaktion bei 20° wird das Thiocarbonyl-ylid spontan gebildet und durch noch vorhandenes Thiobenzophenon abgefangen.

⁷) Aromatische Thiocarbonyl-ylide werden aus ihren Vorläufern leichter gebildet als aliphatische. Dies könnte einerseits auf die Planarität der aromatischen Thiocarbonyl-ylide (und damit auf die konjugationsbedingte Erhöhung der thermodynamischen Stabilität) und andererseits auf sterische Hinderung in den Vorläufern zurückgeführt werden (vgl. [11] [13] [28]). So spaltet z. B. das 1,3,4[2*H*,5*H*]-Thiadiazol aus Thiobenzophenon und CH₂N₂ schon bei –45° N₂ ab, das entsprechende Addukt aus Adamantanthion, und CH₂N₂ dagegen erst bei 40°, und für die Zersetzung von 2,2-Di(*tert*-butyl)-1,3,4[2*H*,5*H*]-thiadiazol werden Temperaturen um 100° benötigt. Sperrige Substituenten im Thiocarbonyl-ylid erschweren offensichtlich dessen Bildung.

⁸) Aufgrund von Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen und der Tatsache, dass 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion-S-oxid (*Z*)-Geometrie aufweisen [29], ist anzunehmen, dass auch die Methylide vom Typ **E** als (*Z*)-Isomere vorliegen.



Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung. *G. M.* dankt dem Rektor der Universität Łódź für die Unterstützung im Rahmen des *Uni-Łódź-Forschungsprogrammes*.

Experimenteller Teil

Allgemeines. DC (präp. DC): DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} (*Merck*). Säulenchromatographie (SC): Kieselgel 60, Korngrösse 40–63 μm (*Merck*), Angabe der Elutionsmittel in Volumenverhältnissen (*v/v*). Schmp.: *Mettler FP-52*, unkorrigiert. IR: *Perkin-Elmer 781*; wenn nicht anders angegeben in CHCl_3 ; Angaben in cm^{-1} . NMR: wenn nicht anders angegeben bei ca. 25° in CDCl_3 , δ in ppm relativ zu internem TMS (= 0 ppm). $^1\text{H-NMR}$: *Bruker AC 300* (300 MHz) oder *Bruker AM 400* (400 MHz), J in Hz. $^{13}\text{C-NMR}$: *Varian XL 200* (50,4 MHz), Multiplizitäten aus DEPT-Aufnahmen. MS: *Varian MAT 112S*, chemische Ionisation (CI) mit NH_3 als Reaktand-Gas; in m/z (rel. %).

1. *Allgemeine Vorschrift.* CH_2N_2 wurde bei 0° durch Zugabe von konz. NaOH zu einer Lsg. von *N*-Nitroso-toluol-4-sulfomethylamid (Diazald) in EtOH erzeugt. Zur Umsetzung von 1 mg **1** wurden 10 mg Diazald (entsprechend ca. 6 equiv. CH_2N_2) in 0,1 ml EtOH vorgegeben. Mittels eines N_2 -Stromes wurde das CH_2N_2 in das Reaktionsgefäss eingeleitet.

Umsetzungen mit CH_2N_2 . Methode 1: Im trockenen Reaktionsgefäss wurde bei -78° ($\text{CO}_2/\text{Aceton}$) unter stetigem Rühren CH_2N_2 in abs. Et_2O gelöst (0,05 ml Et_2O pro umzusetzendes mg **1**). Danach wurde in kleinen Portionen die orange Lsg. von **1** in abs. Et_2O (1 mg/0,05 ml) mittels Spritze zugegeben. Die Farbe des Gemisches änderte sich innerhalb weniger min von orange nach gelb. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und das Gemisch 1 h weitergerührt. Während des Aufwärmens auf RT. wurde eine Gas-Entwicklung (N_2) beobachtet, gefolgt von der Abscheidung eines Feststoffes in Form von weissen Schlieren (elementares S); die Farbe der Lsg. verblasste von kräftigem gelb nach hellgelb bis farblos.

Methode 2: Im trockenen Reaktionsgefäss wurde **1** in abs. Et_2O gelöst (0,1 ml pro mg **1**). Nach Abkühlen auf -78° ($\text{CO}_2/\text{Aceton}$) wurde unter stetigem Rühren CH_2N_2 eingeleitet, bis die Farbe der Lsg. von orange nach gelb wechselte. Die Mischung wurde aus dem Kühlbad entfernt und während 1 h weitergerührt (gleiche Beobachtungen wie unter *Methode 1* beschrieben).

Die Umsetzungen von **1a–c** lieferten jeweils nach *Methode 1* und *2* die gleichen Produkte in vergleichbaren Ausbeuten. Für die Reaktion mit **1a** sind die Ergebnisse von je 2 Versuchen in *Tab. 2* zusammengestellt. Zusätzlich wurde **1a** nach *Methode 2*, aber bei 0° mit CH_2N_2 umgesetzt. Auch dabei wurden keine wesentlichen Unterschiede festgestellt.

Tab. 2. Ausbeuten [%] der Produkte aus der Umsetzung von **1a** mit CH_2N_2

Methode/Temp.	10a	11a	12a + 13a	Gesamtausbeute
1/ -78°	23	12	41	76
	19	21	40	80
2/ -78°	22	15	45	82
	20	19	33	72
2/0°	23	20	35	78
	27	29	42	98

Ebenso führten die Umsetzungen von **1b** mit CH_2N_2 nach *Methode 2* bei -78° bzw. 0° zu vergleichbaren Ergebnissen (*Tab. 3*).

Tab. 3. Ausbeuten [%] der Produkte aus der Umsetzung von **1b** mit CH_2N_2

Methode/Temp.	10b	11b	12b + 13b	Gesamtausbeute
2/-78°	8	18	24	50
	8	33	36	77
2/0°	6	19	34	59
	6	21	14	41

In einigen der Umsetzungen wurden Spuren der entsprechenden 1,3-Thiazol-5(4H)-one **14** nachgewiesen. Dieser Anteil erhöhte sich bei nicht wasserfreiem Arbeiten. So wurde bei einer Umsetzung von **1a** in nicht getrocknetem Et_2O ca. 20% **14a** [17] isoliert.

2. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1a**). Es wurden 134 mg (0,605 mmol) **1a** nach Methode 2 bei -78° umgesetzt. Nach Filtrieren durch Watte wurde das Filtrat i. RV. eingengt und mittels präp. DC (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) aufgetrennt. Die im UV (254 nm) sichtbaren Zonen wurden im Mörser zermahlen und die Produkte mit Et_2O ausgewaschen. Nach Abdampfen des Et_2O i. RV. und Trocknen i. HV. wurden die Additionsprodukte **10a** und **11a** rein erhalten, das Thiiran **12a** wurde als Gemisch mit dem 5-Methylidenthiazol **13a** isoliert und **13a** als Mischfraktion mit dem Thiazolon **14a**. Die Mischfraktion **12a/13a** wurde 5 d bei RT. stehen gelassen, wobei aus **12a** durch Abspaltung von S **13a** entstand. Mittels präp. DC (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) wurde **13a** von S und restlichem Thiiran **12a** abgetrennt.

4,4,10,10-Tetramethyl-2,8-diphenyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]trideca-2,8-dien (**10a**): 29 mg (20,4%). Farblose Kristalle. Schmp. 210,7–212,0°. R_f (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,2. IR (CH_2Cl_2): 3030w, 2980w, 2920w, 2870 (sh), 1605m, 1578w, 1490m, 1463w, 1448m, 1415w, 1410w, 1385w, 1365w, 1312w, 1298w, 1242w, 1200m, 1175m, 1150m, 1075w, 1028w, 1000w, 955s, 935 (sh), 870w, 682w, 645w, 615m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 7,85–7,75 (m, 4 arom. H); 7,5–7,3 (m, 6 arom. H); 4,10 (ddd, $^2J = 13,9$, $^3J = 12,9$, 3,4, 1 H); 3,55 (ddd, $^2J = 13,8$, $^3J = 12,9$, 3,4, 1 H); 2,92 (dt, $^2J = 13,9$, $^3J = 3,2$, 1 H); 2,75 (dt, $^2J = 13,8$, $^3J = 3,2$, 1 H); 1,96, 1,95, 1,89, 1,66 (4s, 2 (CH_3)₂C). $^{13}\text{C-NMR}$: 163,0, 162,6 (2s, C(2), C(8)); 133,6, 132,8 (2s, 2 arom. C); 131,3, 131,0, 128,5, 128,3, 127,9, 127,5 (6d, 10 arom. CH); 91,3, 83,8, 80,5, 79,3 (4s, C(4), C(5), C(6), C(10)); 33,3, 30,3 (2t, 2 CH_2); 31,5, 28,8, 26,2, 25,7 (4q, 2 (CH_3)₂C). CI-MS: 472 (5), 471 (19, $[M + 1]^+$), 381 (10), 380 (20), 379 (100, $[(M + 1) - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}]^+$), 354 (8). Anal. ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_4$ (470,74): C 61,24, H 5,57, N 5,95; gef.: C 61,14, H 5,53, N 5,79.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus $\text{EtOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gewonnen.

4,4,10,10-Tetramethyl-2,8-diphenyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]trideca-2,8-dien (**11a**): 26 mg (18,8%). Farblose Kristalle. Schmp. 154–155°. R_f (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,3. IR (CH_2Cl_2): 3025w, 2995 (sh), 2975 (sh), 2955 (sh), 2930s, 2855m, 1600m, 1578m, 1490m, 1460m, 1448m, 1385w, 1375w, 1362w, 1312w, 1297w, 1240w, 1198m, 1175m, 1152m, 1075w, 1027w, 1000w, 955s, 870w, 835w, 685m, 640w, 612m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 7,8–7,75 (m, 4 arom. H); 7,5–7,35 (m, 6 arom. H); 4,11, 3,88 (2d, $^2J = 8,0$, CH_2); 1,97, 1,73 (2s, 2 (CH_3)₂C). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , $[\text{Cr}(\text{acac})_3$, 50°): 167,7 (s, C(2), C(8)); 133,2 (s, 2 arom. C); 131,0, 128,2, 127,6 (3d, 10 arom. CH); 95,7, 79,9 (2 br. s, C(4), C(5), C(6), C(10)); 29,0 (t, CH_2); 28,1, 23,7 (2q, 2 (CH_3)₂C). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6)Benzol, $[\text{Cr}(\text{acac})_3$, 70°): 162,6 (s, C(2), C(8)); 134,2 (s, 2 arom. C); 131,2, 128,6, 128,2 (3d, 10 arom. CH); 96,5, 80,7 (2s, C(4), C(5), C(6), C(10)); 29,3 (t, CH_2); 29,0, 24,4 (2q, 2 (CH_3)₂C). CI-MS: 460 (5), 459 (18), 458 (25), 457 (100, $[M + 1]^+$), 381 (11), 380 (21), 379 (100, $[(M + 1) - \text{SCH}_2\text{S}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}_4$ (456,72): C 60,49, H 5,30, N 6,13; gef.: C 60,54, H 5,14, N 6,35.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus Toluol gewonnen.

7,7-Dimethyl-5-phenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]heptadec-5-en (**12a**): 32 mg (22,5%). Milchig-gelbliches Öl. R_f (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,7. Zum Zeitpunkt der spektroskopischen Messungen hatte sich ca. die Hälfte des Thiirans **12a** zum 5-Methylidenthiazol **13a** zersetzt; die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden durch Vergleich mit den Spektren von reinem **13a** ausgewertet. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): 7,8–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 2,93, 2,81 (2d, $^2J = 2,4$, CH_2); 1,42, 1,38 (2s, (CH_3)₂C). $^{13}\text{C-NMR}$: 163,1 (s, C(5)); 133,3 (s, 1 arom. C); 131,3, 128,5, 127,9 (3d, 5 arom. CH); 78,7 (s, C(7)); 67,6 (s, C(3)); 27,8 (t, CH_2); 26,4, 23,5 (2q, (CH_3)₂C). CI-MS: 236 (5, $[M + 1]^+$), 206 (6), 205 (14), 204 (100, $[(M + 1) - \text{S}]^+$). CI-MS einer frisch isolierten Probe von **12a**: 237 (15), 236 (100, $[M + 1]^+$), 204 (17), 189 (10), 180 (10), 164 (10).

4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-methyliden-2-phenyl-1,3-thiazol (**13a**): 12 mg (9,8%; enthält ca. 30% 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-on (**14a**) [17]. Zur Charakterisierung wurde **13a** verwendet, das aus der Entschwefelung des Thiirans **12a** bei RT. erhalten wurde. Gelbliches Öl. R_f (Hexan/ Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,8. IR: 3060w,

2980s, 2930m, 2860w, 1615m, 1605s, 1578m, 1490w, 1460w, 1448m, 1402w, 1378w, 1360w, 1312w, 1292w, 1261s, 1180s, 1115w, 1075m, 1028w, 1000w, 950s, 920w, 862m, 692s, 662m, 620s. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 7,8–7,75 (m, 2 arom. H); 7,5–7,35 (m, 3 arom. H); 5,25, 5,17 (2d, $^2J = 1,6$, $\text{CH}_2=\text{C}$); 1,50 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 156,6 (s, C(2)); 131,1 (d, 1 arom. CH); 130,8, 128,8 (2s, 1 arom. C, C(5)); 128,5, 128,0 (2d, 4 arom. CH); 102,8 (t, CH_2); 82,4 (s, C(4)); 29,4 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). CI-MS: 206 (8), 205 (13), 204 (100, $[\text{M} + 1]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NS}$ (203,31): C 70,89, H 6,45, N 6,89, S 15,77; gef.: C 70,46, H 6,46, N 7,14, S 15,85.

3. Umsetzung von 2-(tert-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1b**). Es wurden 117 mg (0,581 mmol) **1b** nach Methode 2 bei 0° umgesetzt. Zur Trennung der Produkte wurde wie unter Kap. 2 verfahren. Das Additionsprodukt **11b** wurde nach Umkristallisieren aus EtOH rein erhalten, **10b** als (1:1)-Gemisch mit einer unbekanntem Verbindung **Z**. Das Thiiran **12b** war mit dem Thiazolon **14b** und weiteren unbekanntem Reaktionsprodukten verunreinigt; es wurde mittels präp. DC (Hexan/Et₂O 4:1, 2mal eluiert) rein gewonnen. Das 5-Methylthiothiazol **13b** was unmittelbar nach der Reaktion nicht nachzuweisen. Es wurde durch Zersetzung von **12b** bei RT. erhalten.

2,8-Di(tert-butyl)-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]tetradeca-2,8-dien (**10b**): 14 mg (5,6%; als (1:1)-Gemisch mit Stereoisomerem **Z** von **11b**). Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,45. Durch Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit demjenigen von **10a** konnten die Signale der Verbindungen **10b** und **Z** zugeordnet werden. IR: 2970s, 2935m, 2905m, 2865w, 1612m, 1605 (sh), 1478m, 1460m, 1415w, 1392w, 1382w, 1365s, 1262w, 1240w, 1160w, 1150m, 1043s, 1008m, 998m, 965w, 940w, 909s, 882m, 858w, 712w, 660m, 652m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 4,03 (ddd, $^2J = 13,9$, $^3J = 12,8$, 3,6, 1 H); 3,55–3,4 (m, 1 H); 2,87 (dt, $^2J = 13,9$, $^3J = 2,8$, 1 H); 2,63 (dt, $^2J = 13,0$, $^3J = 3,6$, 1 H); 1,97–1,36 (8s, davon 4 zu **10b** gehörend, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,19–1,17 (4s, davon 2 zu **10b** gehörend, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). CI-MS: 434 (3), 433 (15), 432 (21), 431 (94, $[\text{M} + 1]^+$), 216 (100, $[\text{M}/2 + 1]^+$).

Verbindung **Z** (5,6%; als (1:1)-Gemisch mit **10b**): $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 3,47, 3,27 (2d, $^2J = 11,8$, CH_2); 1,97–1,36 (8s, 4 davon zu **Z** gehörend, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,19–1,17 (4s, 2 davon zu **Z** gehörend, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). CI-MS: 420 (3), 419 (14), 418 (21), 417 (100, $[\text{M} + 1]^+$).

2,8-Di(tert-butyl)-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.3]trideca-2,8-dien (**11b**): 23 mg (19%). Farblose Kristalle. Schmp. 79–81°. R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,55. IR: 2970s, 2938 (sh), 2905m, 2865w, 1612m, 1476m, 1460m, 1387w, 1365s, 1262w, 1243 (sh), 1210w, 1198w, 1155m, 1045s, 998s, 972w, 948w, 880w, 868w, 847w, 660w. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): 4,00, 3,75 (2d, $^2J = 7,8$, CH_2); 1,85, 1,56 (2s, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,20, 1,19 (2s, 2 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6 Benzol, 70°): 173,8 (s, C(2), C(8)); 79,6 (s, C(4), C(10)); 38,1 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 33,0 (t, CH_2); 28,8 (q, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 28,2, 24,2 (2q, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). Das Signal für C(5), C(6) konnte nicht lokalisiert werden. CI-MS: 419 (20), 418 (24), 417 (97, $[\text{M} + 1]^+$), 371 (8), 341 (11), 340 (22), 339 (100, $[(\text{M} + 1) - \text{SCH}_2\text{S}]^+$), 262 (6), 246 (32), 216 (6), 125 (11).

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus EtOH gewonnen.

5-(tert-Butyl)-7,7-dimethyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]heptadec-5-en (**12b**): 40 mg (32%). Gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,75. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): 2,84, 2,71 (2d, $^2J = 2,3$, CH_2); 1,28, 1,24 (2s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,21 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). CI-MS: 218 (9), 217 (10), 216 (100, $[\text{M} + 1]^+$), 184 (21, $[(\text{M} + 1) - \text{S}]^+$).

2-(tert-Butyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methyliden-1,3-thiazol (**13b**). Aus Zersetzung von **12b** bei RT. erhalten. IR: 2970s, 2925m, 2902 (sh), 2865w, 1620s, 1612s, 1478m, 1460m, 1395w, 1378w, 1365s, 1262w, 1045m, 1008s, 950m, 910w, 892w, 858w, 828w, 660m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 5,12, 5,04 (2d, $^2J = 1,5$, $\text{CH}_2=\text{C}$); 1,37 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); 1,22 (s, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$).

4. Umsetzung von 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1c**). Es wurden 117 mg (0,497 mmol) **1c** nach Methode 2 bei –78° umgesetzt. Analog zu Kap. 2 wurde mittels präp. DC (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) aufgearbeitet. Das Thiiran **12c** konnte nicht isoliert werden, sondern nur das Zersetzungsprodukt **13c**. Die Additionsprodukte **10c** und **11c** wurden als Gemisch erhalten, das mittels präp. DC (Hexan/Et₂O 1:1, 2mal eluiert) aufgetrennt wurde.

2,8-Dibenzyl-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]tetradeca-2,8-dien (**10c**): 17 mg (13,7%). Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et₂O 1:1, 2mal eluiert) 0,15, R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,1. IR: 3060w, 2990 (sh), 2985 (sh), 2955s, 1628s, 1604m, 1587w, 1498m, 1457m, 1418w, 1410 (sh), 1388w, 1368w, 1292w, 1265w, 1242w, 1192m, 1150s, 1108s, 1078 (sh), 1032w, 1005w, 978w, 940w, 910s, 868m, 850w, 703s, 662w, 638m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz): 7,35–7,2 (m, 10 arom. H); 3,79, 3,65 (AB, $J_{AB} = 14,9$, PhCH_2); 3,73, 3,70 (AB, $J_{AB} = 9,0$, PhCH_2); 3,75–3,65 (m, 1 H); 3,44 (td, $^2J = 13,5$, $^3J = 13,5$, 3,2, 1 H); 2,77 (dt, $^2J = 13,5$, $^3J = 3,2$, 1 H); 2,57 (dt, $^2J = 13,7$, $^3J = 3,0$, 1 H); 1,92, 1,83, 1,75, 1,58 (4s, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). $^{13}\text{C-NMR}$: 165,2, 164,8 (2s, C(2), C(8)); 136,3, 135,9 (2s, 2 arom. C); 128,9, 128,6, 128,5, 127,2, 126,9 (5d, 10 arom. CH); 91,2, 83,2, 80,8, 79,8 (4s, C(4), C(5), C(6), C(10)); 41,2, 41,1 (2t, 2 PhCH_2); 33,9, 29,9 (2t, 2 CH_2); 31,2, 28,1, 26,5, 25,6 (4q, 2 $(\text{CH}_3)_2\text{C}$). CI-MS: 502 (6), 501

(24), 500 (33), 499 (100, $[M + 1]^+$), 485 (12, $[(M + 1) - \text{CH}_2]^+$), 409 (11), 408 (23), 407 (3, $[(M + 1) - \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}]^+$), 312 (27), 308 (15), 284 (6), 278 (8), 250 (4, $[M/2 + 1]^+$), 236 (19), 192 (10), 159 (6).

2,8-Dibenzyl-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.3]irideca-2,8-dien (**11c**): 16 mg (10%)⁹⁾. Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et₂O 1:1, 2mal eluiert) 0,25, R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,1. IR: 3060w, 2990 (sh), 2980s, 2955s, 2875w, 1635 (sh), 1618s, 1604m, 1587w, 1498m, 1463 (sh), 1457m, 1418w, 1388m, 1368m, 1292w, 1267 (sh), 1242w, 1192m, 1150s, 1100s, 1078 (sh), 1032w, 1005w, 978w, 940w, 910s, 868m, 850 (sh), 703s, 662w, 630m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,35–7,2 (m, 10 arom. H); 3,89 (d, ²J = 7,4, 1 H); 3,85–3,7 (m, 2 PhCH₂); 3,47 (d, ²J = 7,4, 1 H); 1,88, 1,71, 1,59, 1,54 (4s, 2 (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 165,9 (s, C(2), C(8)); 135,2 (s, 2 arom. C); 129,0, 128,9, 128,6, 127,2 (4d, 10 arom. CH); 94,0, 80,9 (2s, C(4), C(5), C(6), C(10)); 41,5 (t, 2 PhCH₂); 28,9 (t, CH₂); 27,6, 25,9 (2q, 2 (CH₃)₂C). CI-MS: 488 (6), 487 (23), 486 (32), 485 (100, $[M + 1]^+$), 439 (6, $[(M + 1) - \text{SCH}_2]^+$), 409 (12), 408 (25), 407 (87, $[(M + 1) - \text{Ph}]^+$), 312 (16), 308 (6), 293 (6), 292 (34), 282 (7), 250 (5), 236 (17), 192 (7), 159 (8).

2-Benzyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methyliden-1,3-thiazol (**13c**): 38 mg (30,7%). Gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et₂O 3:1, 2mal eluiert) 0,4. IR: 3060w, 3020w, 2995 (sh), 2978s, 2935m, 2888w, 1627s, 1615s, 1605m, 1510 (sh), 1498m, 1455s, 1432w, 1422w, 1378m, 1362m, 1245m, 1172m, 1127s, 1100s, 1080 (sh), 1048w, 1032w, 1004w, 915w, 910m, 862m, 702s, 660m, 618m. ¹H-NMR (300 MHz): 7,35–7,2 (m, 5 arom. H); 5,47, 5,43 (2d, ²J = 5,6, CH₂=); 3,83 (s, PhCH₂); 1,42 (s, (CH₃)₂C). ¹³C-NMR: 156,3 (s, C(2)); 135,5 (s, arom. C); 129,0 (d, 2 arom. CH); 128,8 (s, C(5)); 128,7, 127,3 (d, arom. CH); 103,0 (t, CH₂=); 81,4 (s, C(4)); 40,8 (t, PhCH₂); 29,1 (q, (CH₃)₂C). EI-MS: 217 (6, M^+), 100 (19), 91 (26), 85 (44), 77 (6), 67 (7), 65 (23), 64 (20), 63 (9), 59 (24), 58 (52), 45 (35), 41 (100). CI-MS: 219 (7), 218 (100, $[M + 1]^+$).

5. Umwandlung des Thiirans **12a** in **13a**. Ein ca. (2:1)-Gemisch von **12a** und **13a** (30 mg) wurde in CDCl₃ gelöst und bei RT. stehengelassen. Nach 6 d hatte sich an der Glaswand ein blassgelber Festkörper abgeschieden, bei dem es sich laut MS um S₈ handelte. Die CDCl₃-Lsg. enthält laut ¹H-NMR nur **12a** und **13a** in einem Verhältnis von 1:9.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Heimgartner, *Croatia Chem. Acta* **1986**, *59*, 237.
- [2] H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1991**, *58*, 281.
- [3] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [4] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [5] H. Staudinger, J. Siegwart, *Helv. Chim. Acta* **1920**, *3*, 833.
- [6] E. Bergmann, M. Magat, D. Wagenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 2576.
- [7] A. Schönberg, D. Cernik, W. Urban, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2577.
- [8] A. Schönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 767.
- [9] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201.
- [10] I. Kalwinski, X. Li, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7032.
- [11] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, X. Li, G. Mlostoń, J. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511.
- [12] a) R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lectures Heterocycl. Chem.* **1987**, *9*, S-1; b) R. Huisgen, in 'Advances in Cycloaddition', Ed. D. P. Curran, Jai Press Inc., London, 1988, Vol. 1, S. 1.
- [13] R. Huisgen, G. Mlostoń, C. Fulka, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2207.
- [14] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mlostoń, A. Buyle-Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 266.
- [15] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.
- [16] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Heterocycles* **1990**, *30*, 737.
- [17] D. Obrecht, Dissertation, Universität Zürich, 1983; vgl. D. Obrecht, H. Heimgartner, *Chimia* **1982**, *36*, 78.
- [18] C. K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. A program for crystal structure solution, in 'Crystallographic Computing 3', Eds. G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.

⁹⁾ Enthält gemäss ¹H-NMR ca. 25% Verunreinigung (laut MS 501 (13), 500 (17), 499 (55, $[M + 1]^+$) eventuell Stereoisomeres von **10c**).

- [21] D. T. Cromer, J. T. Waber, 'International Tables for X-ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, a) pp. 71–98; b) pp. 149–150.
- [22] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [23] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [24] TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0. Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
- [25] P. K. Claus, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Ed. D. Klamann, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11/2, S. 1344; P. Metzner, *Synthesis* **1992**, 1185.
- [26] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1053.
- [27] M. Kägi, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1992; M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, in Vorbereitung.
- [28] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7045.
- [29] P.-C. Tromm, J. Shi, A. Linden, H. Heimgartner, *Sulfur Lett.* **1991**, *12*, 193.