

145. Thiocarbonyl-imide aus der Umsetzung von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon mit Aryl-aziden¹⁾²⁾

von Grzegorz Mlostoń* und Jaroslaw Romański

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

und Anthony Linden und Heinz Heimgartner*

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

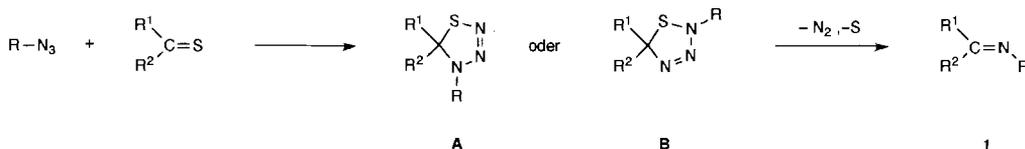
(3. V. 93)

Thiocarbonyl Imides from the Reaction of 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanone and Aryl Azides

Reaction of 2,2,4,4-tetramethyl-3-thioxocyclobutanone (**6**) and 4-methoxyphenyl, phenyl, and 4-nitrophenyl azide (**7a-c**, respectively), at 80°, leads to the 11-aryl-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecane-2,8-diones **8a-c** (Scheme 3), respectively, in 67–83% yield. The structure of **8b** has been established by X-ray crystallography. The formation of the products may be explained *via* an intermediate thiocarbonyl imide of type **D** (Scheme 4), generated by the 1,3-dipolar cycloaddition of the aryl azide with the C=S bond of **6** and elimination of N₂.

1. Einleitung. – Reaktionen von Aziden mit Thiocarbonyl-Verbindungen sind nur spärlich beschrieben worden (vgl. [2]). Dabei sind in den meisten Fällen als einzige Produkte die entsprechenden Imine vom Typ **1** isoliert worden [3–6]. Auch *Guziec* und *Moustakis* [5] erhielten bei der Umsetzung von 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion und Phenyl-azid bei 40–50° ausschliesslich das entsprechende Bis(*N*-phenylimin). Als Bildungsmechanismus wird eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **A** und/oder **B**, gefolgt von der Abspaltung von N₂ und S angenommen (Scheme 1). In analoger Weise ist die Bildung von Isothiocyanaten aus der Umsetzung von Organozinn-aziden [7] und Azido-Metall-Komplexen [8] [9] mit CS₂ zu erklären.

Scheme 1

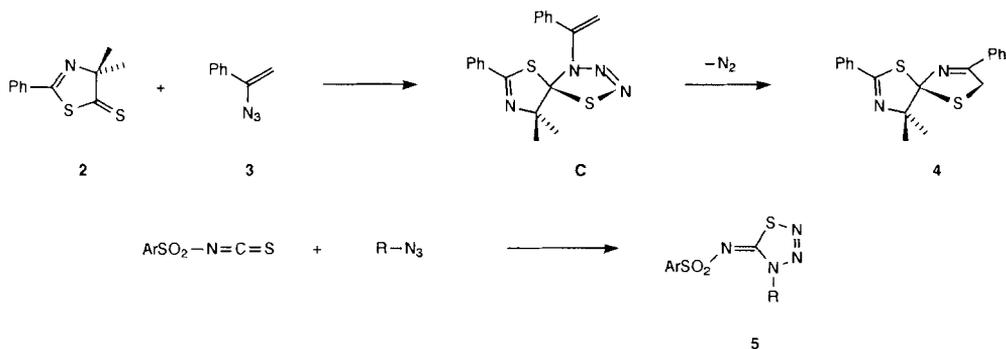


Die im Falle der Reaktion von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**2**) mit α -Azidostyrol (**3**) gebildete spiroheterocyclische Verbindung **4** (Scheme 2) ist das Cyclisierungsprodukt des nach der N₂-Abspaltung von **C** gebildeten Zwischenproduktes [10].

¹⁾ Es sind auch die Bezeichnungen Thion-*S*-imide und Sulfin-imide gebräuchlich.

²⁾ Teilweise von G. M. am '14th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur', in Łódź (Polen), September 1990, vorgetragen [1].

Schema 2

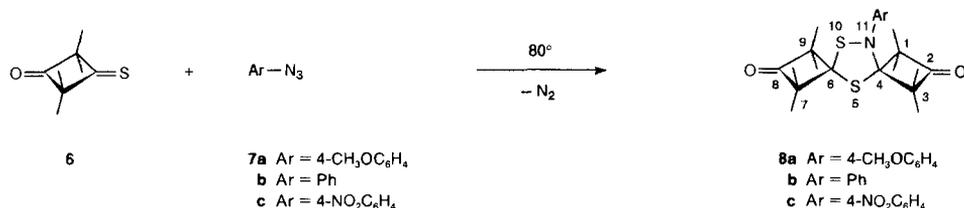


Die einzigen Beispiele, in denen das primär gebildete Cycloaddukt **5** (Schema 2) isoliert werden konnte, sind unseres Wissens die von *L'abbé* und Mitarbeitern beschriebenen Umsetzungen von Arylsulfonyl-isothiocyanaten mit Aryl-aziden [11].

Im folgenden werden erste Ergebnisse der Reaktionen von Aryl-aziden mit der sterisch gehinderten (C=S)-Gruppe von 2,2,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutan (**6**) beschrieben.

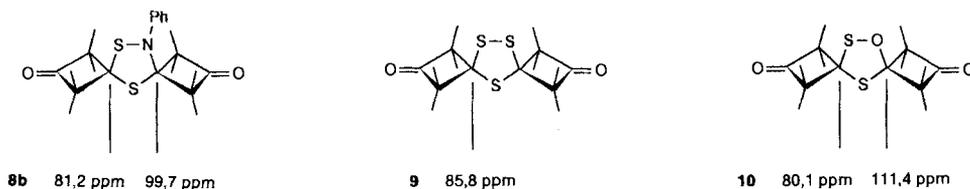
2. Resultate. – Gemische von 1 mmol von **6** und 2 mmol des jeweiligen Aryl-azids **7** wurden ohne Lösungsmittel auf 80° erwärmt (Schema 3). Der Verlauf der Reaktion

Schema 3



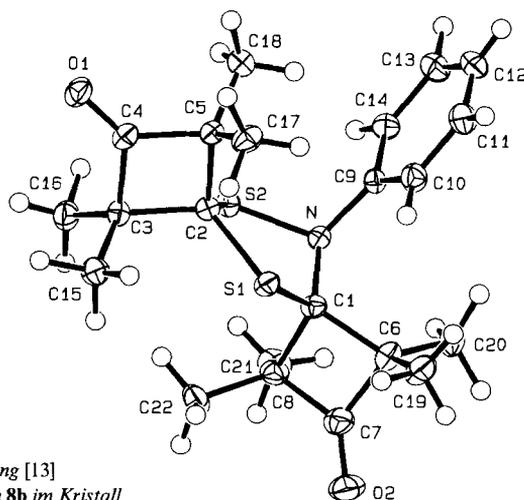
wurde volumetrisch anhand des freigesetzten N₂ verfolgt. In allen Fällen kam die N₂-Entwicklung nach *ca.* 50% der erwarteten Menge (*ca.* 12 ml) zum Stillstand. Für die Aryl-azide **7a-c** waren dabei bis zum Ende der N₂-Entwicklung unterschiedliche Reaktionszeiten erforderlich: Während mit dem 4-MeO-Derivat **7a** nach 165 min 12 ml N₂ freigesetzt worden waren, benötigte die Reaktion mit **7b** für die gleiche Menge N₂ 255 min und mit dem 4-NO₂-Derivat **7c** sogar 585 min. Zu diesen Zeitpunkten wurden in den Reaktionsgemischen nur noch Spuren von **6** nachgewiesen (DC).

Zur Aufarbeitung wurden die überschüssigen Aryl-azide **7a** und **7b** abdestilliert. Das schwerer flüchtige **7c** wurde mit MeOH gelöst und der Rückstand trocken gesaugt. Die rohen Produkte wurden in CDCl₃ gelöst und mit einer abgewogenen Menge Toluol als Standard versetzt. Mittels ¹H-NMR-Analyse wurden die Ausbeuten von **8a-c** (Schema 3) zu 69, 67 bzw. 83% bestimmt; analysenreine Verbindungen wurden nach Umkristallisation aus MeOH erhalten.



Die Strukturbestimmung von **8a–c** beruht auf den Elementaranalysen ($\pm 0,3\%$) und den spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum (KBr) ist die intensive (C=O)-Bande bei 1790 cm^{-1} charakteristisch. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) zeigt jeweils $8s$ im Bereich von *ca.* 1,6–0,5 ppm für die Me-Gruppen der Cyclobutanon-Ringe. Am informativsten sind die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrn (CDCl_3): Die beiden CO-Gruppen absorbieren als $2s$ bei 220–217 ppm, die Cyclobutanon-C-Atome C(1), C(3), C(7) und C(9) als $4s$ bei 70–63 ppm und die Me-Gruppen als $6-7q$ bei 26–20 ppm. Die zwei s bei *ca.* 100 und 81 ppm schreiben wir den Spiro-C-Atomen C(4) und C(6) zu, in Analogie zu den entsprechenden Atomen des Trithiolans **9** und des Oxadithiolans **10** [12]. Im CI-MS tritt kein Pik für M^+ auf; der Pik mit höchster Masse (m/z 277 (**8a**), 247 (**8b**) bzw. 292 (**8c**)) entspricht $[M - \text{C}_8\text{H}_{12}\text{OS}]^+$ d. h., der Abspaltung von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**6**).

Zur Sicherung der Strukturen **8** wurden aus Pentan erhaltene Einkristalle von **8b** einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung unterzogen (s. *Exper. Teil*). Die Molekül-Struktur ist in der *Figur* wiedergegeben.

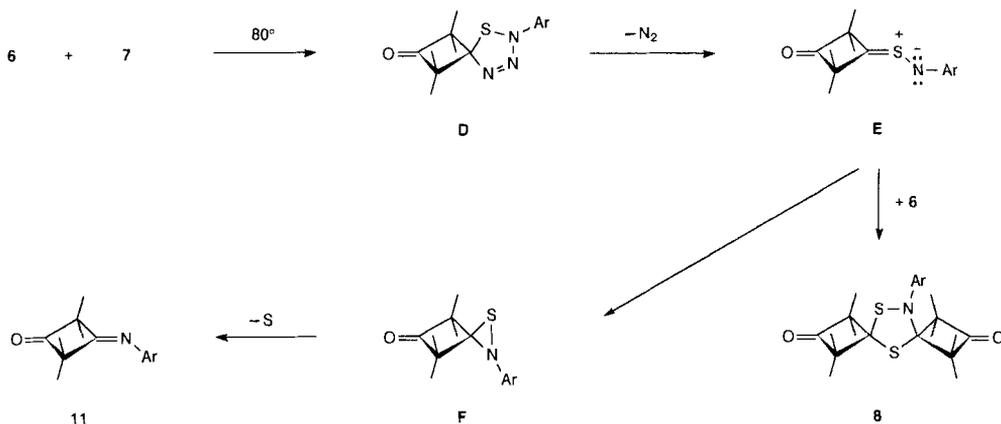


Figur. ORTEP-Darstellung [13] der Molekül-Struktur von **8b** im Kristall

3. Diskussion. – Unter den voranstehend beschriebenen Bedingungen reagieren Arylazide **7** mit dem Thioxo-keton **6** bevorzugt zu den Dispiro-1,3,4-dithiazolen **8** und nicht zu den aufgrund früherer Berichte zu erwartenden Imine vom Typ **11**³⁾ (s. *Einleitung* und insbesondere [5]). Als Reaktionsmechanismus ist der in *Schema 4* skizzierte Weg *via* eine 1,3-dipolare Cycloaddition zum Thiatriazol **D**, gefolgt von N_2 -Abspaltung zum Thiocarbonyl-imid **E** wahrscheinlich. Letzteres geht mit einem zweiten Molekül der Thiocarbo-

³⁾ Geringe Mengen der entsprechenden Imine **11** können aus den Mutterlaugen isoliert werden [14]. Unter veränderten Reaktionsbedingungen wird ausschliesslich die Bildung von **11** beobachtet.

Schema 4



nyl-Verbindung **6** erneut eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **8** ein. Ebenfalls aus dem Dipol **E** ist die Bildung der Imine **11** zu erklären: Ringschluss führt zum Thiaziridin **F**, das unter spontaner Entschwefelung **11** liefert. Damit weist das Reaktionsverhalten sehr grosse Ähnlichkeiten mit demjenigen von Thiocarbonyl- und Diazo-Verbindungen auf (s. [15–17] und dort zit. Lit.); die Bildung der Addukte **8** entspricht dabei der sogenannten *Schönberg-Reaktion* zwischen Thioketonen und CH_2N_2 [18].

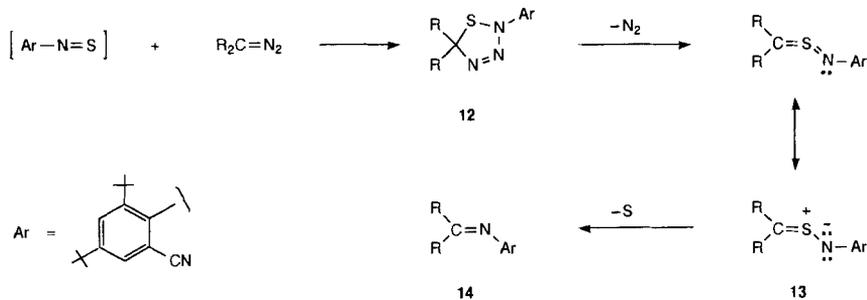
Aufgrund der Bildung der Thiocarbonyl-imide **E** ist anzunehmen, dass die Cycloaddition von **6** und **7** regioselektiv zu **D** (= Typ **B** in *Schema 1*) und nicht zum isomeren Addukt vom Typ **A** führt⁴⁾. Dies ist insofern überraschend, als Grenzorital-Betrachtungen die Bildung von **A** gegenüber **B** bevorzugen [6] [14]. Als Erklärung für die Bevorzugung des Reaktionsweges zu **B** müssen deshalb wohl sterische Faktoren verantwortlich gemacht werden.

Die als Zwischenprodukte postulierten Thiocarbonyl-imide stellen die am wenigsten untersuchte Klasse von 1,3-dipolaren Verbindungen mit einem zentralen S-Atom dar (für eine Übersicht s. [20]). Als Herstellungsverfahren werden Umsetzungen von *N*-Sulfinylsulfonamiden und *N*-Sulfinylanilinen mit (Aryliden)triphenylphosphoranen [21] bzw. Trimethylsilyl-carbanionen [22] beschrieben, die unter Bildung der (C=S)-Bindung zu z. T. stabilen Thiocarbonyl-imiden führen. Einen weiteren Zugang stellt die HCl-Abspaltung aus α -Chlorosulfonylamiden [23] bzw. die Umsetzung von α -Chlorosulfonylchloriden mit (*t*-Bu) NH_2 dar [24]. Aus aromatischen Thionen werden *S*-Imide unter Bildung der (C–N)-Bindung durch Umsetzung mit *Chloramin-T* erzeugt [25] [26] und in analoger Weise werden Thiocarbonyl-imide aus Thionen und *N*-Chlorobenzamiden [27] oder durch Umsetzung mit Br_2 und Sulfonamiden [28] und Behandlung mit Base hergestellt. Einen weiteren Zugang zu *S*-Imiden stellt die Reaktion sterisch gehinderter Sulfine mit Anionen von *N*-(Trimethylsilyl)aminen dar [22].

⁴⁾ Eine Bildung von **E** aus dem isomeren Cycloaddukt vom Typ **A** müsste nach N_2 -Abspaltung über das Thiaziridin **F** führen. Die Ring-Öffnung von dreigliedrigen S-Heterocyclen zu 1,3-Dipolen mit zentralem S-Atom tritt aber, zumindest im Falle der Thiirane, nicht ein. Eine solche Ring-Öffnung soll dagegen photolytisch nach einem SET-Mechanismus möglich sein [19].

Erst vor kurzem beschrieben *Takashi et al.* einen neuen Zugang zu Thiocarbonyl-iminen [29]. Dabei werden in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition aus photolytisch erzeugten Thionitrosoarenen und Diazo-Verbindungen 2,5-Dihydrothiatriazole **12** gebildet (*Schema 5*). Im Falle der Umsetzung mit 2-Diazo-1,1,3,3-tetramethylindan ist das entsprechende Thiatriazol-Derivat **12** stabil und in 32% Ausbeute isoliert worden. Aus der analogen Reaktion mit 1-Diazo-2,2,6,6-tetramethylcyclohexan oder 1-Diazo-2,2,5,5-tetramethylcyclopentan werden direkt die *S*-Imide **13** erhalten (98 bzw. 50%) und mit Ph₂CN₂ oder 9-Diazofluoren erhält man die entsprechenden Imine **14** in 78 bzw. 80% Ausbeute.

Schema 5



Zum Schluss soll noch auf die unterschiedliche Reaktivität von Aziden und Diazo-Verbindungen bei der Umsetzung mit **6** hingewiesen werden. Azide reagieren viel träger als Diazo-Verbindungen, was sich in der deutlich höheren Reaktionstemperatur widerspiegelt. So setzt sich z. B. Ph₂CN₂ mit **6** bei Raumtemperatur unter spontaner N₂-Entwicklung um [30], während die Reaktion mit PhN₃ längeres Erhitzen auf 80° erfordert. Analoge Unterschiede sind auch bei den Umsetzungen mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**2**) beobachtet worden: Während die Reaktion mit CH₂N₂ schon bei Temperaturen um -70° [16] und mit Diazoessigester bei Raumtemperatur erfolgt [31], benötigen die Umsetzungen mit Aziden mehrtägiges Erhitzen auf 80° [6]. Auch die in [29] beschriebenen Thionitrosoarene, die sich bei Raumtemperatur mit Diazo-Verbindungen umsetzen (*Schema 5*), gehen unter gleichen Bedingungen mit Aryl-aziden keine Reaktion ein.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche AG, Basel für finanzielle Unterstützung. G. M. und J. R. danken dem Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und dem Rektor der Universität Łódź für finanzielle Unterstützung (Nr. 2P 30305905).

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [32]. Schmp.: Büchi SMP-20, in Kapillare; unkorrigiert. IR: Specord 71-JR; in KBr; Angaben in cm⁻¹. NMR: Varian Gemini 200 (¹H, 200 MHz; ¹³C, 50,4 MHz); bei ca. 25° in CDCl₃, δ in ppm relativ zu internem TMS (= 0 ppm), J in Hz. MS: LKB-2091; Elektronenstoss-Ionisation (EI-MS) bei 15 eV, 110°; in *m/z* (rel. %).

1. *Ausgangsmaterialien.* 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**6**) wurde nach [33] aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dion und P₂S₅ in Pyridin hergestellt. Um die Bildung des unerwünschten Dithions zu vermeiden, wurde die Umsetzung nach 30 min abgebrochen.

Die Azide **7a–c** wurden nach bekannten Verfahren hergestellt: *4-Methoxyphenyl-azid* (**7a**) [34]: Sdp. 50–53°/0,4 Torr, Schmp. 30–31° (MeOH; [34]: 35,5–36,2°); *Phenyl-azid* (**7b**) [35]: Sdp. 55–57°/10 Torr ([35]: 49–50°/5 Torr); *4-Nitrophenyl-azid* (**7c**) [34]: Schmp. 67–69° (MeOH; [34]: 70–71°).

2. *Allgemeine Vorschrift*. Ein Gemisch von 156 mg (1 mmol) **6** und 2 mmol des jeweiligen Azids **7** wurde ohne Lsgm. bei 80° gerührt. Das freiwerdende N₂ wurde volumetrisch bestimmt und so der Verlauf der Reaktion verfolgt. Zunächst wurde eine rasche N₂-Entwicklung beobachtet, die nach ca. 50% der erwarteten Menge (ca. 12 ml) nahezu zum Stillstand kam. Mittels DC wurden nur noch Spuren von **6** festgestellt. Die Reaktionszeiten betragen 165 min für **7a**, 255 min für **7b** und 585 min für **7c**. Die überschüssigen Azide **7a** und **7b** wurden dann im Kugelrohr bei 80°/0,3 Torr abdestilliert. Das schwererflüchtige **7c** wurde durch Behandeln des Reaktionsgemisches mit MeOH herausgelöst und das Rohprodukt abfiltriert. Die Rückstände wurden in CDCl₃ gelöst, mit einer abgewogenen Menge Toluol als Standard versetzt und die Ausbeute mittels ¹H-NMR bestimmt. Anschliessend wurde CDCl₃ und Toluol abgedampft und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert.

2.1. *11-(4-Methoxyphenyl)-1,1,3,3,7,7,9,9-octamethyl-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion* (**8a**). Die Ausbeute-Bestimmung im ¹H-NMR erfolgte anhand des *s* bei 0,56 (3 H) und ergab 69%. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation wurden 100 mg (45%) **8a** isoliert: Farblose Prismen. Schmp. 122–125°, nach erneutem Umlösen aus MeOH 124–125°. IR: 2990s, 2940m, 1790vs, 1510s, 1470s, 1440m, 1380m, 1370m, 1310m, 1250s, 1230s, 1180m, 1110m, 1100m, 1030s, 940m, 870m, 840s, 810m, 760m. ¹H-NMR: 7,74, 7,14, 6,84, 6,71 (4*d*, *J* = 10, 4 arom. H); 3,77 (s, MeO); 1,54, 1,50, 1,46, 1,34, 1,24, 1,14, 1,05, 0,56 (8s, 8 Me). ¹³C-NMR: 220,4, 218,9 (2s, 2 CO); 157,2, 145,3 (2s, 2 arom. C); 127,2, 121,5, 115,3, 111,7 (4*d*, 4 arom. CH); 100,3 (s, C(4)); 81,0 (s, C(6)); 70,1, 67,1, 64,7, 63,3 (4s, C(1), C(3), C(7), C(9)); 55,4 (*q*, MeO); 25,7, 24,1, 23,9, 23,7, 23,5, 20,7, 19,5 (7*q*, 8 Me). MS: 277 (27, [*M* – C₈H₁₂OS]⁺), 245 (23), 176 (12), 175 (100, [Me₂C=C=NC₆H₄OMe]⁺), 86 (15), 70 (2). Anal. ber. für C₂₃H₃₁NO₅S₂ (433,61): C 63,71, H 7,21, N 3,23, S 14,79; gef.: C 63,53, H 7,41, N 3,28, S 14,28.

2.2. *1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-11-phenyl-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion* (**8b**). Die Ausbeute-Bestimmung im ¹H-NMR erfolgte anhand des *s* bei 0,47 (3 H) und ergab 67%. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation bei –10° wurden 110 mg (54%) **8b** isoliert: Farblose Nadeln. Schmp. 140–142°. IR: 2980s, 2940s, 2870m, 1790vs, 1600m, 1500m, 1480s, 1390s, 1380m, 1250m, 1230s, 1180m (br.), 1105s, 1040s, 940m, 870s, 780s, 700m. ¹H-NMR: 7,8–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,35–7,1 (*m*, 3 arom. H); 1,57, 1,51, 1,47, 1,37, 1,24, 1,15, 1,09, 0,47 (8s, 8 Me). ¹³C-NMR: 220,2, 218,8 (2s, 2 CO); 152,1 (s, 1 arom. C); 129,7, 127,1, 125,8, 125,4, 120,6 (5*d*, 5 arom. CH); 99,7 (s, C(4)); 81,2 (s, C(6)); 70,3, 67,7, 64,6, 63,3 (4s, C(1), C(3), C(7), C(9)); 25,6, 24,1, 23,5, 23,1, 20,6, 20,4 (6*q*, 8 Me). MS: 247 (57, [*M* – C₈H₁₂OS]⁺), 215 (24), 146 (10), 145 (100, Me₂C=C=NC₆H₅]⁺), 86 (5), 84 (15). Anal. ber. für C₂₂H₂₉NO₅S₂ (403,59): C 65,47, H 7,24, N 3,47, S 15,89; gef.: C 65,24, H 7,66, N 3,71, S 15,78.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus Pentan gewonnen.

2.3. *1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-11-(4-nitrophenyl)-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion* (**8c**). Die Ausbeute-Bestimmung im ¹H-NMR erfolgte anhand des *s* bei 0,47 (3 H) und ergab 83%. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation wurden 100 mg (49%) **8c** isoliert: Hellgelbe Prismen. Schmp. 172–175°, nach erneutem Umkristallisieren aus MeOH 174–176°. IR: 2980s, 2940m, 1790vs, 1610m, 1590s, 1520s, 1490m, 1460s, 1380m, 1360m, 1340s, 1320m, 1250m, 1240s, 1170m (br.), 1110m, 1090m, 1030m, 940m, 870s, 850m, 760m, 750m, 700m. ¹H-NMR: 8,2–7,4 (*m*, 4 arom. H); 1,58, 1,56, 1,53, 1,40, 1,20, 1,17, 1,14, 0,47 (7s, 8 Me). ¹³C-NMR: 218,7, 217,2 (2s, 2 CO); 158,0, 144,7 (2s, 2 arom. C); 126,5, 125,2, 123,0, 120,6 (4*d*, 4 arom. CH); 98,8 (s, C(4)); 81,8 (s, C(6)); 70,7, 67,8, 64,9, 63,3 (4s, C(1), C(3), C(7), C(9)); 25,5, 24,1, 24,0, 23,6, 23,5, 20,6, 20,3 (7*q*, 8 Me). MS: 292 (34, [*M* – C₈H₁₂OS]⁺), 260 (23), 190 (100, [Me₂C=C=NC₆H₄NO₂]⁺), 188 (33), 160 (27), 156 (13), 124 (13), 96 (20), 86 (19), 84 (13), 70 (4). Anal. ber. für C₂₂H₂₈N₂O₄S₂ (448,59): C 58,91, H 6,29, N 6,25, S 14,29; gef.: C 58,89, H 6,49, N 6,58, S 14,13.

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **8b** (s. Fig.⁵). *Intensitätsmessung und Verfeinerung*. Die 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 Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [36]) unterzogen. Die Strukturauflösung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [37]. Die kristallographischen Daten sind in der *Tabelle*, die Molekülstruktur in der *Figur* wiedergegeben.

Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet.

⁵) Atom-Koordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

Tabelle. *Kristallographische Daten für die Verbindung 8b*

kristallisiert aus	Pentan
empirische Formel	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂ S ₂
Formelgewicht	403,60
Kristalle	farblose Prismen
Kristallgrösse	0,13 × 0,15 × 0,37
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Z	4
ber. Dichte [gcm ⁻³]	1,261
<i>Gitterparameter</i>	Zahl der zentrierten Reflexe
	Bereich [°]
	<i>a</i> [Å]
	<i>b</i> [Å]
	<i>c</i> [Å]
	<i>V</i> [Å ³]
Temp. [°C]	-100 ± 1
Scan-Typ	ω-2θ
linearer Absorptionskoeffizient μ(MoK _α) [cm ⁻¹]	2,550
Absorptionskorrektur min, max	0,870, 1,195
2θ _{max} [°]	60
Zahl der gemessenen Reflexe	4273
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4193
Zahl der verwendeten Reflexe (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	3174
Zahl der Variablen	362
<i>R</i>	0,0410
<i>R_w</i> ^{a)}	0,0413
Goodness of fit	1,79
Final <i>A</i> _{max} /σ	0,008
Δρ(max, min) [e Å ⁻³]	0,40, -0,48
Absolute Konfiguration: <i>Flack</i> 's <i>x</i> -Parameter	0,3(1)

^{a)} Minimisierte Funktion $\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2$, $w = [\sigma^2(F_o)]^{-1}$.

Die neutralen Streufaktoren für die schwereren Atome wurden aus [38a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [38b]. In *F_c* wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [39]; die Werte für *A_f*[′] und *A_f*[″] stammen aus [40]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN Software Pakets [41] und des CRYSTALS Programmes [42] durchgeführt.

Da die gefundene Raumgruppe polar ist, wurde versucht, die absolute Konfiguration der Molekül-Struktur zu bestimmen. Für alle Reflexe mit 2θ < 30° wurden *Friedel*-Paare bestimmt und die Struktur unter Einbezug des Enantiopols oder *Flack*'s *x*-Parameter [43] verfeinert. Die Verfeinerung von *x* ergab 0,3(1). Aufgrund der recht grossen berechneten Standardabweichung von *x* ist es schwierig, definitive Schlüsse aus diesem Wert zu ziehen. Wahrscheinlich handelt es sich beim untersuchten Kristall um einen enantiomorphen oder merohedralen Zwilling. Diese Annahme ist plausibel, da die Kristallisation aus einer Lsg. des Racemats erfolgte.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mloston, '14th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur', Łódź, 1990, Abstract of Papers, S. B-O-2.
- [2] W. Lwowski, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, Wiley-Interscience, New York, 1984, Vol. 1, S. 640.
- [3] A. Schönberg, W. Urban, *J. Chem. Soc.* **1935**, 530.
- [4] A. Kumar, K. Hartke, J. Köster, *Chemiker-Ztg.* **1982**, *106*, 144.

- [5] F. S. Guziec, Jr., Ch. Moustakis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 63.
- [6] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [7] P. Dunn, D. Oldfield, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 645.
- [8] P. Kreutzer, Ch. Weis, H. Brehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer, R. Mason, *Z. Naturforsch., B* **1972**, *27*, 745.
- [9] P. Paul, K. Nag, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2969.
- [10] Th. Büchel, R. Prewo, J. H. Bieri, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 534.
- [11] E. Van Look, J.-M. Vandensavel, G. L'abbé, G. Smets, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2917; G. L'abbé, E. Van Look, R. Albert, S. Toppet, G. Verhelst, G. Smets, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3973; G. L'abbé, E. Van Look, G. Verhelst, S. Toppet, *J. Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 607; G. L'abbé, Ch.-Ch. Yu, *ibid.* **1976**, *13*, 883; G. L'abbé, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3537; *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, *9*, S-51.
- [12] G. Mlostoń, Arbeitsberichte München 1991; unveröffentlicht.
- [13] C. K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [14] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.
- [15] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [16] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715.
- [17] R. Huisgen, C. Fulka, J. Kälwisch, X. Li, G. Mlostoń, J. Moran, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511; R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, S-1.
- [18] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201.
- [19] M. Kamata, T. Miyashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 557.
- [20] S. Motoki, *Sulphur Rep.* **1984**, *4*, 33; B. Zwanenburg, B. G. Lenz, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11, S. 943.
- [21] T. Saito, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3922.
- [22] P. A. T. W. Porskamp, B. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4582.
- [23] E. M. Burgess, H. R. Penton, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2885.
- [24] I. Crossland, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *31*, 890; S. Holm, J. A. Boersma, N. H. Nielsson, A. Senning, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1069; vgl. auch A. May, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *ibid.* **1990**, *123*, 1475.
- [25] S. Tamagaki, K. Sakaki, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2608; T. Saito, A. Koide, Y. Kikuchi, S. Motoki, *Phosphorus, Sulfur* **1983**, *17*, 153.
- [26] A. Tangerman, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1979**, *98*, 127.
- [27] G.-H. Wentrup, F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 387; F. Boberg, U. Puttins, G.-H. Wentrup, *ibid.* **1979**, 689.
- [28] A. Koide, T. Saito, S. Motoki, *Synthesis* **1981**, 486.
- [29] M. Takahashi, R. Okazaki, N. Inamoto, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1830.
- [30] G. Mlostoń, Arbeitsberichte München 1985; unveröffentlicht.
- [31] M. Kägi, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1992.
- [32] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [33] E. V. Elam, H. E. J. Davis, *J. Org. Chem.* **1970**, *48*, 3530.
- [34] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330.
- [35] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1032.
- [36] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 158.
- [37] 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.
- [38] D. T. Cromer, J. T. Weber, 'International Tables for X-Ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, a) S. 71–98; b) S. 149–150.
- [39] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [40] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [41] TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version, 5.0. Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
- [42] J. R. Carruthers, D. L. Watkin, CRYSTALS, Issue 9, Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U. K., 1986.
- [43] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876; b) G. Bernardinelli, H. D. Flack, *ibid.* **1985**, *41*, 500.