

**103. Bildung von 1,2,4-Trithiolanen in Dreikomponenten-Gemischen aus Phenyl-azid, aromatischen Thioketonen und 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanthionen: Eine Schwefel-Transfer-Reaktion unter Bildung von ‘Thiocarbonylthiolaten’ ((Alkylidensulfonio)thiolaten) als reaktive Zwischenstufen<sup>1)2)</sup>**

von Grzegorz Mloston<sup>\*</sup>

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

und Heinz Heimgartner<sup>\*</sup>

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

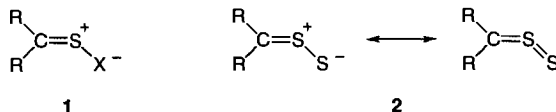
Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

(6. VI. 95)

**Formation of 1,2,4-Trithiolanes in Three-Component Reactions of Phenyl Azide, Aromatic Thiones, and 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanethiones: A Sulfur-Transfer Reaction to ‘Thiocarbonylthiolates’ ((Alkylidensulfonio)thiolates) as Reactive Intermediates**

The reaction of  $\text{PhN}_3$  and aromatic thioketones **18** (two-component reaction) at  $80^\circ$  yields only the corresponding imines **22**, S, and  $\text{N}_2$ . Under similar conditions, in the presence of sterically crowded 2,2,4,4-tetramethylcyclobutanethiones **19** (three-component reaction), 1,2,4-trithiolanes of type **20** are formed in good yields in addition to imines **22** (*Scheme 4*). In case of **19a** and **19c** ( $\text{X} = \text{CO}, \text{CS}$ ), the symmetrical trithiolanes **21a** and **21b**, respectively, are also isolated. With 4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazole-5(4*H*)-thione (**24**) instead of aromatic thioketone **18**, imine **25**, trithiolane **21a**, and 1,4,2-dithiazolidine **26** are formed (*Scheme 5*). A reaction mechanism for the formation of 1,2,4-trithiolanes **20** and **21**, including an S-transfer to generate ‘thiocarbonylthiolates’ **2b** and/or **2c** and 1,3-dipolar cycloaddition with a thioketone, is proposed in *Scheme 7*.

**1. Einleitung.** – Eine Reihe unserer neueren Publikationen sind dem Thema der 1,3-Dipole mit zentralem S-Atom (‘S-zentrierte 1,3-Dipole’, **1**) gewidmet. So wurden die Erzeugung von ‘Thiocarbonyl-Yliden’ (**1**,  $\text{X} = \text{R}_2\text{C}$ ) durch Umsetzung von Thiocarbonyl- mit Diazo-Verbindungen und verschiedene ihrer Reaktionen beschrieben [1–6] (vgl. auch [7–10]). ‘Thiocarbonyl-aminide’ (**1**,  $\text{X} = \text{RN}$ ) wurden auf analoge Weise aus Thionen und organischen Aziden erzeugt und mit Dipolarophilen abgefangen [11] [12]. In der vorliegenden Arbeit sollen unsere neuesten Ergebnisse zur Chemie von ‘Thiocarbonyl-

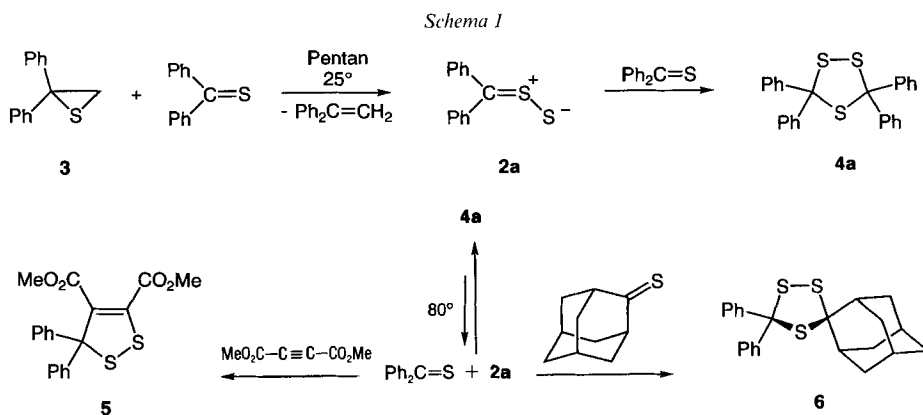


<sup>1)</sup> Anstelle von ‘Thiocarbonylthiolat’ werden häufig auch die Bezeichnungen ‘Thiocarbonylsulfid’, ‘Thion-Sulfid’ und ‘Thiosulfon’ verwendet.

<sup>2)</sup> Teilweise von G. M. anlässlich des ‘Sixteenth International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur’, in Merseburg, Juli 1994, vorgetragen.

thiolaten ((Alkylidensulfonio)thiolate) **2**, dem dritten Vertreter der 1,3-Dipole mit zentralem S-Atom, vorgestellt werden.

‘Thiocarbonyl-thiolate’ **2** wurden bei mehreren Reaktionen als reaktive Zwischenprodukte postuliert (s. [13–15]). Besondere Aufmerksamkeit verdienen zwei Umsetzungen von *Huisgen* und *Rapp*, bei denen das Auftreten von **2** durch Abfangreaktionen nachgewiesen wurde [16]. So liessen sich aromatisch substituierte Thiirane **3** schon bei Raumtemperatur mit aromatischen Thioketonen, wie z.B. Thiobenzophenon, entschweifeln (*Schema 1*). Das dabei entstehende ‘Thiocarbonyl-thiolat’ **2a** wurde von überschüssigem Thiobenzophenon in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition unter Bildung des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans (**4a**) abgefangen. Diese Umsetzung benötigte lange Reaktionszeiten; z.B. war die Reaktion mit 2,2-Diphenylthiiran (**3**) erst nach 14 Tagen beendet.

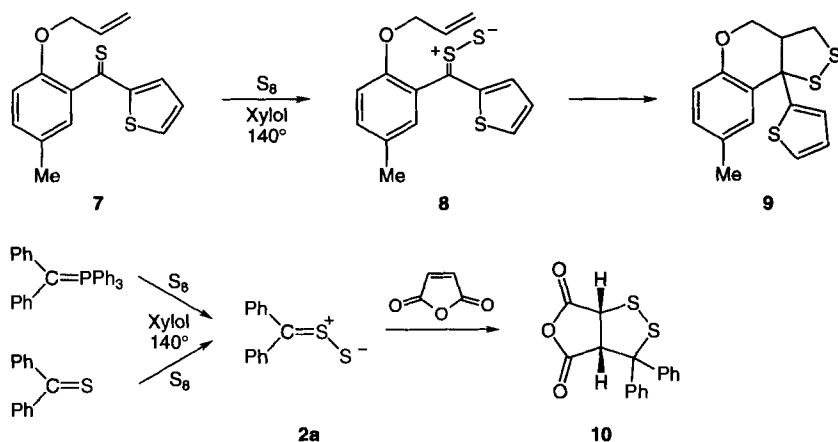


Ein zweiter, von denselben Autoren beschriebener Weg zu ‘Thiocarbonyl-thiolaten’ **2** ist die thermische Zersetzung von 3,3,5,5-tetrasubstituierten Trithiolanen vom Typ **4a** in  $\text{CHCl}_3$ -Lösung bei 60–80°. In Gegenwart von reaktiven Dipolarophilen, z.B. von Acetylcyclohexan-carbonsäure-dimethylester oder Adamantanthion<sup>3</sup>), wurde das intermediär sich bildende ‘Thiocarbonyl-thiolat’ **2a** unter Bildung der thermisch stabilen Cycloaddukte **5** bzw. **6** abgefangen [16] (*Schema 1*).

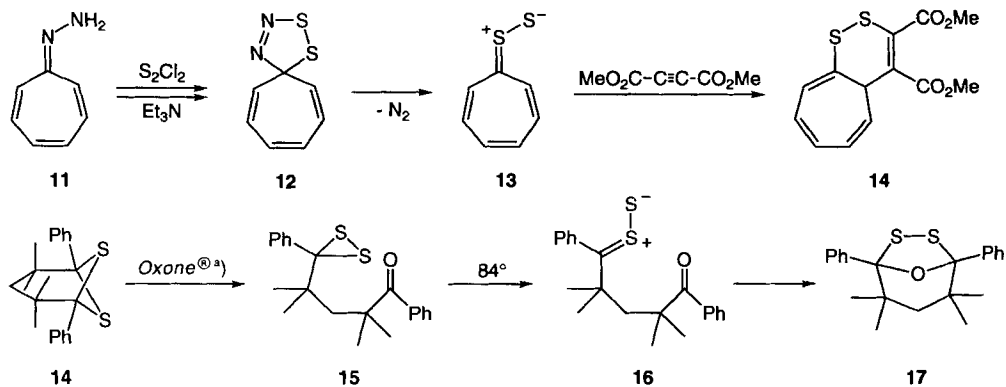
Während die beiden beschriebenen Verfahren schon bei relativ niedrigen Temperaturen ‘Thiocarbonyl-thiolate’ **2** liefern, benötigen Umsetzungen von Thioketonen mit elementarem S energiereichere Bedingungen. So erhielten *Motoki* und Mitarbeiter [17] beim Erhitzen des Thioketons **7** mit  $\text{S}_8$ -Schwefel in Xylol (140°) den Tricyclus **9**, dessen Bildung auf eine intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des ‘Thiocarbonyl-thiolates’ **8** zurückzuführen ist (*Schema 2*; s. auch [18]). Eine ähnliche Reaktion, bei der  $\text{S}_8$ -Schwefel entweder mit einem *Wittig*-Reagens oder mit dem entsprechenden Thioketon in Xylol in Gegenwart von Maleinsäure-anhydrid erhitzt wurde, beschrieben *Okuma et al.* [19]. Als Produkte wurden 1,2-Dithiolane vom Typ **10** erhalten, wobei die Ausbeuten im Falle der Umsetzungen mit den *Wittig*-Reagenzien deutlich höher (60–90%) als mit den Thioketonen (15–48%) waren.

<sup>3</sup>) Die gebräuchliche Bezeichnung Adamantan wird für Tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan verwendet.

Schema 2



Schema 3



<sup>a)</sup> Oxone<sup>®</sup> = Kaliumperoxymonosulfat

Einen weiteren Zugang zu ‘Thiocarbonyl-thiolaten’ **2** beschrieben vor kurzem *Machiguchi et al.*, die bei der Umsetzung von Troponhydrazon (**11**) mit Dischwefel-dichlorid ( $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ) in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  bei  $-78^\circ$  das entsprechende ‘Thiocarbonyl-thiolat’ **13** erzeugten und mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter Bildung von **14** abfingen [20] (Schema 3). Als Vorläufer von **13** wurde das 1,2,3,4-Dithiadiazol **12** formuliert<sup>4)</sup>.

Einen Meilenstein in der Untersuchung von ‘Thiocarbonyl-thiolaten’ stellt die Arbeit von *Nakayama* und Mitarbeitern [21] dar, in der zum ersten Mal cyclische Isomere von ‘Thiocarbonyl-thiolaten’, nämlich Dithiirane **15**, als stabile Verbindungen gewonnen wurden (Schema 3). Die Herstellung gelang durch Oxidation von überbrückten 1,3-Di-

<sup>4)</sup> Es ist bemerkenswert, dass in diesem Falle das ‘Thiocarbonyl-thiolat’ nicht eine ‘normale’ 1,3-dipolare Cycloaddition einging. Die Autoren schlugen für die Bildung von **14** einen zweistufigen Mechanismus vor.

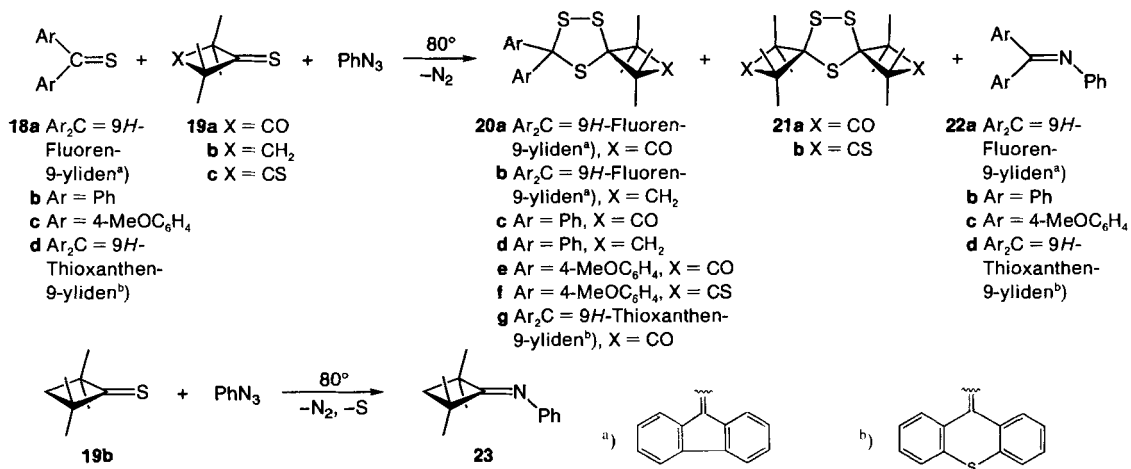
thietanen vom Typ **14**. Beim Erhitzen von **15** in 1,2-Dichloroethan unter Rückfluss wurde der Bicyclus **17** in 94% Ausbeute erhalten. Seine Bildung wurde *via* intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition des intermediären ‘Thiocarbonyl-thiolats’ **16** erklärt.

**2. Resultate.** – Wie schon früher erwähnt wurde (vgl. [12]), reagieren aromatische Thioketone **18** mit organischen Aziden unter Elimination von N<sub>2</sub> und S zu Iminen<sup>5)</sup>. Bei den Umsetzungen des sterisch gehinderten 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanons (**19a**) mit Aryl-aziden wurde das als reaktive Zwischenstufe auftretende ‘Thiocarbonyl-aminid’ mit nicht umgesetztem **19a** zum 1,4,2-Dithiazolidin abgefangen [11].

Als nächstes Ziel nahmen wir uns vor, das aus PhN<sub>3</sub> und Thionen **19** intermediär gebildete ‘Thiocarbonyl-aminid’ mit anderen Dipolarophilen abzufangen, wozu wir u.a. aromatische Thioketone **18** wählten, welche von *Huisgen* als ‘Superdipolarophile’ bezeichnet wurden [23]. Überraschenderweise isolierten wir bei diesen ‘Dreikomponenten-Reaktionen’ aber nicht die erwarteten 1,4,2-Dithiazolidine, sondern 1,2,4-Trithiolane **20** (und **21**); neben diesen Heterocyclen bildeten sich immer auch die zu erwartenden *N*-Phenylimine **22** der aromatischen Thioketone (*Schema 4*). Zur Aufarbeitung wurde jeweils aus dem Produktgemisch das überschüssige PhN<sub>3</sub> im Vakuum abgedampft und das Verhältnis **20/21** (s. *Tab. 1*) anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ermittelt (scharfe *s* bei 1–2,5 ppm (Me)). Die 1,2,4-Trithiolane wurden dann chromatographisch abgetrennt und durch Umkristallisation gereinigt<sup>6)</sup>.

Die Umsetzung von 9*H*-Fluoren-9-thion (**18a**) und **19a** im Verhältnis 2:1 in überschüssigem PhN<sub>3</sub> bei 80° ergab schon nach 3 min neben dem Imin **22a** das gemischte Trithiolan **20a** und das symmetrische Trithiolan **21a** (*Schema 4*) im Verhältnis 78:22. Wie aus *Tab. 1* hervorgeht, weisen die eingesetzten Thioketone **18a–d** sehr unterschiedliche

Schema 4



<sup>5)</sup> Diese und analoge Reaktionen sind unter der Bezeichnung ‘twofold extrusion reactions’ bekannt [22].

<sup>6)</sup> Die Imine vom Typ **22** lagen immer in *ca.* äquimolarer Menge vor, sie wurden jedoch in der Regel nicht isoliert und ihre Ausbeuten nicht bestimmt. Im Falle der Umsetzung von **18c** und **19c** isolierte man das Imin **22c** (Ar = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) als hellgelbe Kristalle in 47% Ausbeute.

Tab. 1. Dreikomponenten-Reaktion von aromatischen Thioketonen **18**, Cyclobutanthionen **19** und Phenyl-azid

Ar	X	Edukte		Reaktionszeit [min]	Produkte <sup>a)</sup>		
		<b>18a</b>	<b>19a</b>		<b>20</b> (Ausbeute [%]) <sup>b)</sup>	<b>21</b>	<b>20/21</b> <sup>c)</sup>
d)	C=O	<b>18a</b>	<b>19a</b>	3	<b>20a</b> (40)	<b>21a</b>	78:22
d)	CH <sub>2</sub>	<b>18a</b>	<b>19b</b>	3	<b>20b</b> (40)	–	–
Ph	C=O	<b>18b</b>	<b>19a</b>	50	<b>20c</b> (49)	–	–
Ph	CH <sub>2</sub>	<b>18b</b>	<b>19b</b>	50	<b>20d</b> (46)	–	–
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C=O	<b>18c</b>	<b>19a</b>	80	<b>20e</b> (69)	<b>21a</b>	80:20
4-MeOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C=S	<b>18c</b>	<b>19c</b>	80	<b>20f</b> (41)	<b>21b</b> <sup>e)</sup>	70:30
f)	C=O	<b>18d</b>	<b>19a</b>	130	<b>20g</b> (40)	<b>21a</b>	40:60

a) Die Ausbeuten der Imine **22** wurden nicht bestimmt.

b) Ausbeuten nach chromatographischer Reinigung.

c) Das Verhältnis wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR im Rohgemisch bestimmt.

d) Ar<sub>2</sub>C = 9H-Fluoren-9-yliden.

e) Das symmetrische Trithiolan **21b** wird in einer späteren Arbeit ausführlich beschrieben.

f) Ar<sub>2</sub>C = 9H-Thioxanthen-9-yliden.

Reaktivität auf: **18a** reagierte am schnellsten, gefolgt von Thiobenzophenon (**18b**) und 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon (**18c**). Als am wenigsten reaktiv erwies sich 9H-Thioxanthen-9-thion (**18d**), dessen Umsetzung erst nach 130 min abgeschlossen war und im Gegensatz zur Umsetzung von **18a** überwiegend das symmetrische Trithiolan **21a** lieferte (**20g/21a** 40:60).

Neben den aromatischen Thioketonen **18** wurde auch das sterisch gehinderte Thion **19** variiert (s. Tab. 1), indem statt **19a** das 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanthion (**19b**) mit **18a** und **18b** (→ **20b** bzw. **20d**) und das entsprechende Dithion **19c** mit **18c** (→ **20f/21b**) umgesetzt wurden. Diese Variation hatte auf den Verlauf der Reaktionen (Ausbeute, Reaktionszeiten) keinen wesentlichen Einfluss, wohl aber auf das Verhältnis **20/21**. Bei den Umsetzungen von **19b** war das symmetrische Trithiolan **21** (X = CH<sub>2</sub>) NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar, bei derjenigen von **19c** betrug das Verhältnis **20f/21b** 70:30.

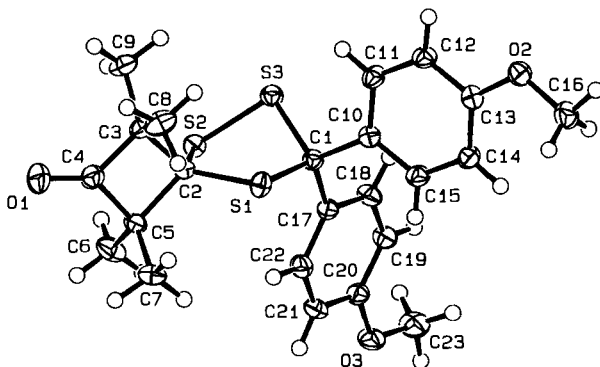
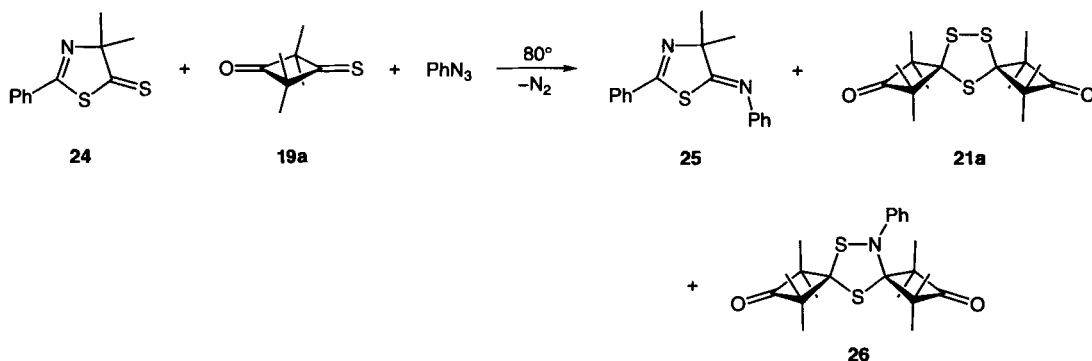
In parallelen Versuchen wurde PhN<sub>3</sub> mit den aromatischen Thioketonen **18a–d** unter vergleichbaren Bedingungen im 'Zweikomponenten-System' umgesetzt. Die Reaktionszeiten wurden wieder durch die Verfolgung der N<sub>2</sub>-Entwicklung ermittelt. Auf diese qualitative Weise konnte festgestellt werden, dass die Reaktivitätsreihe derjenigen der 'Dreikomponenten-Reaktion' entspricht: **18a** ≫ **18b** > **18c** > **18d**. Wie in den Versuchsreihen von Huisgen und Mitarbeitern [23] [24] ist **18a** am reaktivsten. Die Reihenfolge der übrigen Thioketone ist dagegen unterschiedlich und hängt offensichtlich vom Typ des eingesetzten Dipols ab.

Die Cyclobutanthione **19a–c** reagierten viel langsamer als die aromatischen Thioketone **18** mit PhN<sub>3</sub>; die Reaktionszeit bei 80° betrug z. B. für **19a** 9 h [11], und die Umsetzung mit **19b** war erst nach 26 h beendet. Aus diesem Grunde wurde **19b** mit PhN<sub>3</sub> bei 100° umgesetzt. Im Gegensatz zur Umsetzung mit **19a** war es nicht möglich, das intermediäre 'Thiocarbonyl-aminid' abzufangen. Vielmehr wurde nach der Freisetzung der äquimolaren Menge N<sub>2</sub> nur das Imin **23** erhalten (Schema 4).

Die Umsetzung von Aziden mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen vom Typ **24** wurde von uns ausführlich beschrieben [12] [25]. Unabhängig vom eingesetzten Azid wurde jeweils

als einziges Produkt das entsprechende Imin vom Typ **25** erhalten. In der vorliegenden Arbeit wurde nun **24** anstelle der aromatischen Thioketone **18** in die ‘Dreikomponenten-Reaktion’ eingesetzt. Bei der Umsetzung (9 h) von je 1 mmol **24** und **19a** in überschüssigem  $\text{PhN}_3$  bei  $80^\circ$  bildeten sich unter Freisetzung von *ca.* 1 mmol  $\text{N}_2$  das Imin **25**, das symmetrische 1,2,4-Trithiolan **21a** und das 1,4,2-Dithiazolidin **26** im Verhältnis von *ca.* 1:1:1 (gemäss  $^1\text{H-NMR}$ ; *Schema 5*). Somit wurde hier wieder das Abfangprodukt **26** des ‘Thiocarbonyl-aminids’ erhalten, was bei den Umsetzungen mit **18** nie der Fall war.

Schema 5



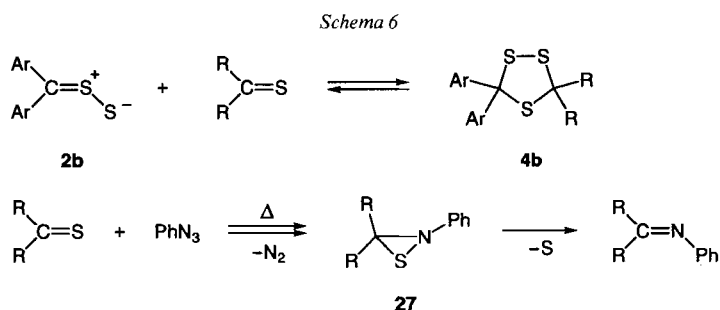
Figur. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit) [26] der Molekülstruktur von **20e**

Die Struktur des 1,2,4-Trithiolans **20e** aus der Umsetzung von **18c** und **19a** (*Schema 4*) wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturbestimmung abgeleitet (s. *Fig.*). Der Trithiolan-Ring liegt in einer ‘Envelope’-Konformation vor, wobei eines der zwei benachbarten S-Atome (S(3)) die ‘Klappe’ bildet. Die vier Atome C(1)–S(1)–C(2)–S(2) liegen nahezu in einer Ebene (Torsionswinkel  $5,9(1)^\circ$ ). Die beiden Torsionswinkel S(1)–C(2)–S(2)–S(3) und C(2)–S(1)–C(1)–S(3) betragen  $-37,4(1)$  bzw.  $32,3(1)^\circ$ . Eine ähnliche Konformation wurde für zwei vergleichbare Trithiolane beschrieben [27] [28].

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des symmetrischen Trithiolans **21a** absorbieren die beiden Spiro-C-Atome bei 85,8 ppm, in denjenigen der unsymmetrischen Trithiolane vom Typ **20** bei ca. 96–76 ppm (**20a**: 90,2 und 72,1 ppm; **20b**: 96,3 und 76,6 ppm; **20c**: 88,9 und 88,4 ppm; **20d**: 94,9 und 87,5 ppm, etc.). Diese Werte stimmen sehr gut mit denjenigen früher beschriebener 1,2,4-Trithiolane überein [29]: So absorbieren C(3) und C(5) des Tetraphenyl-Derivates **4** bei 92,6 ppm, und das unsymmetrische **6** weist zwei Signale bei 93,7 und 89,3 ppm auf.

Erwähnenswert sind auch die Massenspektren der 1,2,4-Trithiolane, die in der Regel einen intensiven Pik aufweisen, der der Masse des aromatischen 'Thiocarbonyl-thiolats' entspricht (z. B. im Falle von **20a** und **20b** bei  $m/z$  228 (19 bzw. 95%), für **20c** und **20d** bei  $m/z$  230 (18 bzw. 56%)). Der Basispek (100%) entspricht in allen Fällen dem Fragmentation  $\text{Ar}_2\text{C}=\text{S}^+$ .

**3. Diskussion.** – Für die überraschende Bildung der 1,2,4-Trithiolane **20** und **21** in der 'Dreikomponenten-Reaktion' ist eine 1,3-dipolare Cycloaddition eines intermediär gebildeten 'Thiocarbonyl-thiolats' **2b** mit einem Thioketon anzunehmen ( $\rightarrow$  **4b**; *Schema 6*). Von 3,3,5,5-tetraarylsubstituierten 1,2,4-Trithiolanen **4c** (s. unten) ist bekannt, dass sie thermisch wenig stabil sind und sich beim Erwärmen auf  $80^\circ$  unter Bildung des Diarylthioketons zersetzen (s. [16]). Für die gemischten Trithiolane vom Typ **20** (s. **4b**) und die symmetrischen vom Typ **21** wird eine erhöhte Stabilität beobachtet, so dass sie in recht guten Ausbeuten isoliert werden können. Für diese erhöhte Stabilität machen wir die sterische Abschirmung durch die Tetramethylsubstitution verantwortlich<sup>7</sup>).



Sowohl in den hier beschriebenen Umsetzungen als auch bei früher von *Huisgen* und Mitarbeitern (vgl. z. B. [16]) untersuchten Beispielen verlief die 1,3-dipolare Cycloaddition der 'Thiocarbonyl-thiolate' regioselektiv unter Bildung von 1,2,4-Trithiolanen. Die isomeren 1,2,3-Trithiolane wurden in den Reaktionsgemischen nie beobachtet.

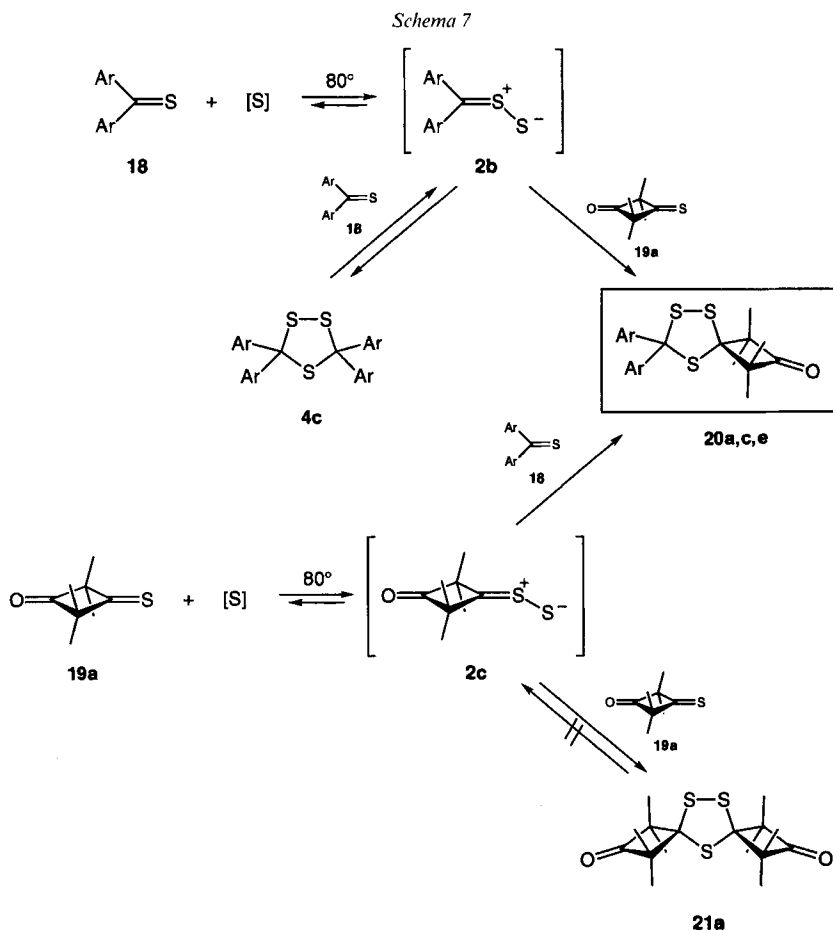
Die zentrale Frage bei der Interpretation des Reaktionsmechanismus lautet: Wie bildet sich im Dreikomponenten-System das 'Thiocarbonyl-thiolat'? Wie schon früher gezeigt wurde [25], entsteht bei der Bildung von Iminen aus Thionen und Aziden elementarer S. Dabei wird als direkter Vorläufer des Imins ein Thiaziridin **27** angenommen (*Schema 6*). In den Zweikomponenten-Reaktionen fällt nach dem Abkühlen der gebildete Schwefel als  $\text{S}_8$ -Schwefel aus. Im Dreikomponenten-Gemisch findet die Elimination von Schwefel in Gegenwart von zwei reaktiven Thiocarbonyl-Verbindungen statt. Beide können als Abfänger für den eliminierten S dienen, wobei 'Thiocarbonyl-thiolate' **2** gebildet werden (vgl. *Schemata 1* und *2*). Während in den bekannten Umsetzungen von Thionen mit  $\text{S}_8$ -Schwefel energische Bedingungen erforderlich sind (s. *Kap. 1*), erfolgt im

<sup>7</sup>) Dieses Prinzip ist von allgemeiner Bedeutung und wurde zur Stabilisierung anderer gespannter und reaktiver Systeme verwendet (s. z. B. [30]).

Dreikomponenten-System deren Bildung schon bei 80° und relativ kurzen Reaktionszeiten. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass das Thioketon nicht mit S<sub>8</sub>-Schwefel reagiert, sondern mit einer Form des atomaren S, der aus den hochgespannten Thiaziridinen eliminiert wird<sup>8)</sup>. Die Bildung von atomarem S aus S<sub>8</sub> ist nämlich ein energetisch sehr ungünstiger Prozess; die Energie zur Bildung von S(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) beträgt 66,3 kcal/mol [32].

Eher wahrscheinlich scheint uns aber eine andere S-Übertragung, bei der die energetisch ungünstige Bildung von atomarem S vermieden wird: die Übertragung der Spezies 'S' erfolgt direkt aus dem Thiaziridin-Ring. Die Thiocarbonyl-Komponente wirkt dabei aktiv als S-Akzeptor. Dieser Mechanismus lässt sich mit der von *Huisgen* und *Rapp* beschriebenen [16] [29] Entschwefelung von Thiiranan durch Thioketone vergleichen, wobei aber die Bildung von Trithiolanen in unserem System viel rascher erfolgt.

Im Falle der Umsetzungen von **18**, **19** und PhN<sub>3</sub> kommen zwei verschiedene Thiaziridine als S-Lieferanten in Frage, nämlich das aus **18** und das aus **19** gebildete. Uns



<sup>8)</sup> Nach unserer Kenntnis ist kein Beispiel eines isolierten oder direkt nachgewiesenen Thiaziridins bekannt (vgl. [31a]). Vor kurzem wurde jedoch die Synthese von Thiaziridin-1,1-dioxiden beschrieben [31b].



erscheint der Weg über das aromatische wahrscheinlicher, da in unabhängigen Versuchen **18** viel rascher mit  $\text{PhN}_3$  reagiert als **19**. Zudem ist das aus **19a** gebildete Thiaziridin als S-Überträger wenig wahrscheinlich, da schon sein offenkettiger Vorläufer, das 'Thiocarbonyl-aminid', von noch vorhandenem **19a** unter Bildung von 1,4,2-Thiadiazolidin **26** abgefangen wurde [11]. Für die Bildung der Trithiolane **20** können die zwei 'Thiocarbonyl-thiolate' **2b** und **2c** in Betracht gezogen werden (Schema 7), wobei es sich bei **2b** um das Abfangprodukt von S durch **18** und bei **2c** um dasjenige durch **19** handelt. Die vorliegenden Ergebnisse lassen zwischen diesen beiden Möglichkeiten keinen Entscheid zu. Dass sich aber **2c** bildet, wird durch das Auftreten des symmetrischen Trithiolans **21a** bestätigt.

Ob sich in den Dreikomponenten-Gemischen auch tetraarylsubstituierte Trithiolane **4c** bilden, kann nicht entschieden werden, da – wie schon erwähnt – letztere thermisch instabil sind [16]). Ihre Zersetzung liefert das 'Thiocarbonyl-thiolat' **2b** zurück, welches von **19** zu stabilen, gemischten Trithiolanen **20** abgefangen wird.

Das Fehlen des Trithiolans **21** ( $X = \text{CH}_2$ , Schema 4) im Falle der Umsetzungen von **19b**, bei denen nur das Trithiolan vom Typ **20** gebildet wird, ist ein Hinweis darauf, dass hier als 1,3-dipolare Spezies nur **2b** auftritt. Dies steht im Einklang mit der erwarteten Stabilität von 'Thiocarbonyl-thiolaten' von Cyclobutanthionen **19** ( $X = \text{CH}_2, \text{CO}$ ), da die Ring-Carbonyl-Gruppe eine Stabilisierung des 1,3-Dipols **2c** bewirkt (vgl. [12]).

In der 'Dreikomponenten-Reaktion' von **19a**,  $\text{PhN}_3$  und Thiazolthion **24** anstelle des aromatischen Thioketons **18** wurden keine Trithiolane vom Typ **20** erhalten, sondern Imin **25**, Trithiolan **21a** und Dithiazolidin **26** in fast äquimolaren Mengen. Daraus folgt, dass in diesem Falle das aus **24** gebildete Thiaziridin der 'S-Lieferant' ist und dass die Reaktivität der beiden Thiocarbonyl-Verbindungen **19a** und **24** bei der Cycloaddition mit  $\text{PhN}_3$  sehr ähnlich sein muss. Als S-Abfänger ist jedoch das sterisch gehinderte **19a** deutlich besser als **24**, da im Fall von **24** nur Trithiolane auftreten, die *via* das 'Thiocarbonyl-thiolat' **2c** gebildet werden. Damit in Übereinstimmung ist der Befund, dass sich bei Umsetzungen von Aziden mit **24** zwar  $\text{S}_8$ -Schwefel bildete, aber nie ein Abfangprodukt eines entsprechenden 'Thiocarbonyl-thiolats' gefunden wurde.

Das hier als 'Dreikomponenten-Reaktion' vorgestellte, einfache Verfahren liefert einen neuen, raschen Zugang zu 1,2,4-Trithiolanen, die als Studienobjekte für weitere Untersuchungen S-haltiger Heterocyclen genutzt werden sollen. Im Gegensatz zu den recht instabilen Tetraaryltrithiolanen **4c** sind die 1,2,4-Trithiolane vom Typ **20** und **21** stabil und können bei Raumtemperatur ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden.

Wir danken dem *Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (KBN, Gesuch Nr. 2P 30305905), dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung. Herrn Dr. A. Linden danken wir für die Durchführung der Röntgen-Kristallstrukturbestimmung und Herrn Mgr. J. Romański für die Umsetzung des Tetramethylcyclobutanthions **19b** mit Phenyl-azid.

<sup>9)</sup> Dies könnte auch der Grund sein, weshalb in den von Schönberg und Urban [33] beschriebenen Umsetzungen von Aziden und Thionen nur Imine gefunden wurden und kein Hinweis auf die Bildung eines 'Thiocarbonyl-thiolats' bzw. Trithiolans gegeben wurde. Der vollständige Reaktionsmechanismus dieser Umsetzungen ist wahrscheinlich viel komplexer als bisher angenommen.

## Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1] [11]. NMR-Spektren: in  $\text{CDCl}_3$ . EI-MS: *LKB-2091*; bei 15 oder 70 eV, 110°; in  $m/z$  (rel. %).

1. *Ausgangsmaterialien*. Phenyl-azid ( $\text{PhN}_3$ ) wurde durch Diazotierung von Phenylhydrazin hergestellt [34]. Das 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanthion (**19b**) wurde aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutanon [35] durch Behandlung mit einem  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{S}$ -Gasgemisch in Gegenwart von Orthoameisensäure-trimethylester erhalten [36] und chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): orange-rote Flüssigkeit mit intensivem, unangenehmem Geruch (90% Ausbeute;  $^1\text{H-NMR}$ : 2,24 (s,  $\text{CH}_2$ ); 1,26 (s, 4 Me)). Das 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon (Bis(4-methoxyphenyl)methanthion; **18c**; Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die übrigen Thiocarbonyl-Verbindungen wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert: 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**19a**) [11] [37], 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion (**19c**) [37], 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**24**) [38], 9H-Fluoren-9-thion (**18a**) [39], Thiobenzophenon (Diphenylmethanthion; **18b**) [40] und 9H-Thioxanthen-9-thion (**18d**) [40].

2. *Umsetzungen von Thioketonen mit Phenyl-azid (Zweikomponenten-Reaktion)*. 2.1. *Allgemeine Vorschrift*. Jeweils 1 mmol Thioketon **18** wurde in 1 ml frisch destilliertem  $\text{PhN}_3$  gelöst und unter Rühren auf 80° (Ölbad) erwärmt. Die  $\text{N}_2$ -Entwicklung wurde volumetrisch verfolgt (Reaktionskontrolle). Bei den Reaktionen der Thioketone **18a–d** wurde eine kontinuierliche  $\text{N}_2$ -Entwicklung bis zur äquimolaren Menge (ca. 24 ml) und gleichzeitige Entfärbung der Reaktionslsg. beobachtet. Das überschüssige  $\text{PhN}_3$  wurde bei ca.  $60^\circ/10^{-1}$  Torr entfernt, der Rückstand mit wenig EtOH digeriert und einige h bei 5° aufbewahrt. Der ausgefallene Festkörper wurde abgesaugt, aus EtOH umkristallisiert und als Imin **22** identifiziert. Reaktionszeiten (äquimol. Menge  $\text{N}_2$ ) und Ausbeuten (bezogen auf isoliertes Rohprodukt), s. unten.

N-(9H-Fluoren-9-yliden)anilin (**22a**): 4 min; 211,7 mg (83%). Schmp. 85–87° ([41]: 88,5–90°).

N-(Diphenylmethyliden)anilin (**22b**): 35 min; 185,0 mg (72%). Schmp. 110–112° ([33]: 113–114°).

N-[Bis(4-methoxyphenyl)methyliden]anilin (**22c**): 57 min; 271,0 mg (85%). Schmp. 138–140° ([42]: 129–130°).

N-(9H-Thioxanthen-9-yliden)anilin (**22d**): 125 min; 226,7 mg (79%). Schmp. 150–151° ([43]: 153°).

2.2. N-(2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1-yliden)anilin (**23**). Eine Lsg. von 284 mg (2 mmol) **19b** in 2 ml (ca. 18 mmol)  $\text{PhN}_3$  wurde unter Rühren auf 100° erwärmt. Nach 10 h kam die  $\text{N}_2$ -Entwicklung zum Stillstand (32 ml  $\text{N}_2$ , 67%). Das überschüssige  $\text{PhN}_3$  wurde bei  $60^\circ/0,15$  Torr entfernt und der ölige Rückstand durch Mikrodestillation fraktioniert. Bei  $90\text{--}95^\circ/0,15$  Torr destillierten 187 mg (47%) **23**. Erneute Destillation lieferte analysenreines **23**. Zähes, farbloses Öl, das bei RT. erstarrte. IR (Film): 2910, 1700s (C=N), 1590, 1480, 1370, 1230, 1060, 770, 710.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,2–6,6 (m, 5 arom. H); 1,63 (s,  $\text{CH}_2$ ); 1,26, 0,99 (2s, je 2 Me).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 148,1 (s, C=N); 127,3 (s, 1 arom. C); 122,3, 119,1, 114,6 (3d, 5 arom. CH); 47,5, 43,2 (2s, 2  $\text{Me}_2\text{C}$ ); 44,0 (t,  $\text{CH}_2$ ); 26,7, 25,6 (2q, je 2 Me). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$  (201,31): C 83,53, H 9,51, N 6,96; gef.: C 83,13, H 9,42, N 6,56.

3. *Dreikomponenten-Reaktion mit aromatischem Thion 18, Cyclobutanthion 19 und Phenyl-azid*. *Allgemeine Vorschrift*. Jeweils 2 mmol **18** und 1 mmol **19** wurden in 1 ml frisch destilliertem  $\text{PhN}_3$  gelöst und unter Rühren auf 80° (Ölbad) erwärmt. Die  $\text{N}_2$ -Entwicklung wurde volumetrisch verfolgt; die Entfärbung der zunächst intensiv gefärbten Lsg. trat ein, nachdem ca. 50% der berechneten Menge  $\text{N}_2$  (bez. auf **18**) freigesetzt worden war (Reaktionszeiten, s. unten). Das überschüssige  $\text{PhN}_3$  wurde bei  $60^\circ/0,1$  Torr entfernt, das Verhältnis **20/21** mittels  $^1\text{H-NMR}$  anhand der scharfen Me-Signale bestimmt und der zähe, ölige Rückstand chromatographiert ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Das rohe **20** wurde dann aus EtOH umkristallisiert. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch gereinigtes Material.

2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,3'-[1,2,4]trithiolan-5',9'-[9H]fluoren]-3-on (**20a**): 3 min; **20a/21a** 78:22. Chromatographie mit Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  8:2: 155 mg (40%) **20a**. Umkristallisation aus MeOH mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei RT.: farblose Prismen. Schmp. 153–154° (Zers., braun). IR (KBr): 2969, 2929, 1784vs (C=O), 1460, 1378, 1365, 1030, 739vs.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,95–7,65 (m, 4 arom. H); 7,4–7,3 (m, 4 arom. H); 1,63, 1,62 (2s, je 2 Me).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 218,3 (s, C=O); 146,7, 138,7 (2s, 4 arom. C); 129,4, 128,3, 124,8, 120,1 (4d, 8 arom. CH); 90,2 (s, C(1)); 72,1 (s, C(5')); 67,5 (s, 2  $\text{Me}_2\text{C}$ ); 26,6, 21,4 (2q, je 2 Me). EI-MS: 385 (1), 384 (4,  $M^+$ ), 314 (4,  $[M - (\text{Me}_2\text{C}=\text{CO})]^+$ ), 229 (4), 228 (19,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}^+$ ), 227 (14), 197 (14), 196 (100,  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{S}^+$ ), 152 (9), 86 (5,  $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{OS}_3$  (384,55): C 65,59, H 5,24, S 25,01; gef.: C 65,99, H 5,34, S 24,98.

2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,3'-[1,2,4]trithiolan-5',9'-[9H]fluoren] (**20b**): 3 min; kein **21** (X =  $\text{CH}_2$ ). Chromatographie mit Petrolether: 150 mg (40%) **20b**. Umkristallisation aus MeOH bei  $-10^\circ$ : farblose Kristalle. Schmp. 168–170° (Zers., braun). IR (KBr): 2959, 2926, 1448s, 1379, 1366, 1284, 1258, 1179, 737vs.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,92, 7,63 (2d, je 2 arom. H); 7,4–7,3 (m, 4 arom. H); 1,98, 1,82 (AB, J = 11,4,  $\text{CH}_2$ ); 1,53 (s, 4 Me).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 147,5, 138,6 (2s, 4 arom. C); 129,0, 128,1, 124,8, 119,9 (4d, 8 arom. H); 96,3 (s, C(1)); 76,6 (s, C(5')); 47,7 (t,  $\text{CH}_2$ ); 43,9 (s,

2 Me<sub>2</sub>C); 31,6, 28,0 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 372 (7), 371 (10), 370 (42, M<sup>+</sup>), 316 (11), 315 (14), 314 (4, [M – (Me<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>), 230 (9), 229 (19), 228 (95), 227 (48), 197 (19), 196 (100, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>S<sup>+</sup>), 195 (14), 174 (58), 152 (16), 86 (15). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>S<sub>3</sub> (370,58): C 68,06, H 5,98, S 25,95; gef.: C 67,98, H 5,96, S 25,94.

*1,1,3,3-Tetramethyl-6,6-diphenyl-5,7,8-trithiaspiro[3.4]octan-2-on* (**20c**): 50 min; kein **21a**. Chromatographie mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3: 190 mg (49%) **20c**. Farbloses, zähes Öl, das nach wenigen min kristallisierte. Analysenreines **20c** durch Umkristallisation aus EtOH. Schmp. 101–102° (Zers., blau). IR (KBr): 2965, 1790vs (C=O), 1489, 1463, 1455, 1378, 1030, 752, 740, 696vs. <sup>1</sup>H-NMR: 7,65–7,6 (*m*, 4 arom. H); 7,35–7,3 (*m*, 6 arom. H); 1,53, 1,44 (2*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 218,7 (*s*, C=O); 142,0 (*s*, 2 arom. C); 127,9, 127,8, 127,7 (3*d*, 10 arom. CH); 88,9, 88,4 (2*s*, C(4), C(6)); 67,3 (*s*, Me<sub>2</sub>C); 26,1, 21,4 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 316 (3, [M – (Me<sub>2</sub>C=CO)]<sup>+</sup>), 230 (18, Ph<sub>2</sub>CS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 229 (20), 198 (100, Ph<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 197 (8), 165 (48), 121 (19, PhCS<sup>+</sup>), 86 (5, Me<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>OS<sub>3</sub> (386,57): C 65,24, H 5,74, S 24,88; gef.: C 65,42, H 5,80, S 24,28.

*1,1,3,3-Tetramethyl-6,6-diphenyl-5,7,8-trithiaspiro[3.4]octan* (**20d**): 50 min; kein **21** (X = CH<sub>2</sub>). Chromatographie mit Petrolether: 170 mg (46%) **20d**. Präp. DC (SiO<sub>2</sub>, Pentan) lieferte 160 mg **20d** als zähes, farbloses Öl, das auch beim längeren Stehen im Kühlschrank nicht kristallisierte. IR (Film): 2959vs, 2927, 1491, 1467, 1444vs, 1380, 1367, 1178, 1033, 909, 751, 726, 695vs. <sup>1</sup>H-NMR: 7,65–7,6 (*m*, 4 arom. H); 7,3–7,2 (*m*, 6 arom. H); 1,81, 1,71 (*AB*, *J* = 11,3, CH<sub>2</sub>); 1,43, 1,31 (2*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 142,7 (*s*, 2 arom. C); 129,1, 127,8, 127,5 (3*d*, 10 arom. CH); 94,9 (*s*, C(4)); 87,5 (*s*, C(6)); 47,5 (*t*, CH<sub>2</sub>); 43,9 (*s*, 2 Me<sub>2</sub>C); 31,3, 28,0 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 372 (7, M<sup>+</sup>), 316 (37), 231 (12), 230 (56, Ph<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 229 (37), 199 (16), 198 (100, Ph<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 197 (10), 174 (6, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub><sup>+</sup>), 165 (49), 121 (28, PhCS<sup>+</sup>), 86 (13, Me<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>S<sub>3</sub> (372,58): C 67,69, H 6,49, S 25,81; gef.: C 67,10, H 6,72, S 25,76.

*6,6-Bis(4-methoxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-5,7,8-trithiaspiro[3.4]octan-2-on* (**20e**): 80 min; **20e/21a** 80:20. Chromatographie mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8:2: 310 mg (69%) **20e**. Farbloser Festkörper. Analysenreines **20e** durch Umkristallisation aus EtOH. Schmp. 109–111° (Zers., blau). Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung geeignete Kristalle wurden aus verd. EtOH-Lsg. bei RT. gewonnen. IR (KBr): 2968, 1775vs (C=O), 1606, 1508vs, 1465, 1457, 1306, 1252vs (MeO), 1178s, 1033s, 829, 818. <sup>1</sup>H-NMR: 7,53, 6,82 (*AB*, *J* = 9,0, 8 arom. H); 3,80 (*s*, 2 MeO); 1,50, 1,41 (2*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 218,7 (*s*, C=O); 159,1, 134,0 (2*s*, 4 arom. C); 130,3, 113,2 (2*d*, 8 arom. CH); 88,7, 88,4 (2*s*, C(4), C(6)); 67,3 (*s*, 2 Me<sub>2</sub>C); 55,2 (*q*, 2 MeO); 26,2, 21,4 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 259 (16), 258 (98, Ar<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 243 (4), 227 (18), 225 (100), 210 (30), 151 (46, ArCS<sup>+</sup>), 136 (9), 108 (12), 86 (3, Me<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (446,63): C 61,85, H 5,87, S 21,54; gef.: C 61,82, H 5,83, S 21,64.

*6,6-Bis(4-methoxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-5,7,8-trithiaspiro[3.4]octan-2-thion* (**20f**): 80 min; **20f/21a** 70:30. Chromatographie mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 6:4: 190 mg (41%) **20f**. Blassgelbe Kristalle. Umkristallisation aus EtOH/Et<sub>2</sub>O. Schmp. 119–121° (Zers., blau). IR (KBr): 2968, 2929, 1604, 1505s, 1464, 1440, 1302, 1251vs (MeO), 1177, 1138*m* (C=S), 1032, 827. <sup>1</sup>H-NMR: 7,55, 6,82 (*AB*, *J* = 8,9, 8 arom. H); 3,79 (*s*, 2 MeO); 1,57, 1,48 (2*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 279,4 (*s*, C=S); 159,1, 133,9 (2*s*, 4 arom. C); 130,4, 113,1 (2*d*, 8 arom. CH); 92,6 (*s*, C(4)); 88,3 (*s*, C(6)); 70,4 (*s*, 2 Me<sub>2</sub>C); 55,2 (*q*, 2 MeO); 30,2, 25,3 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 290 (24, Ar<sub>2</sub>CS<sub>2</sub><sup>+</sup>), 258 (100, Ar<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 226 (16), 225 (73), 210 (17), 204 (11), 172 (10), 151 (34, ArCS<sup>+</sup>), 135 (11), 96 (29), 86 (35, Me<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>), 81 (21), 71 (23). Anal. ber. für C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (462,70): C 59,70, H 5,66, S 27,72; gef.: C 60,04, H 5,91, S 27,73.

*2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,3'-[1,2,4]trithiolan-5',9'-[9H]thioxanthen]-3-on* (**20g**): 130 min; **20g/21a** 40:60. Chromatographie mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1: 165 mg (40%) **20g**. Farblose Kristalle. Umkristallisation aus EtOH mit wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Schmp. 136–138° (Zers., braun). IR (KBr): 2968s, 2928, 1784vs (C=O), 1450s, 1378, 1364, 1169, 1157, 1028, 741s. <sup>1</sup>H-NMR: 8,4–8,35 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,5 (*m*, 2 arom. H); 7,3–7,25 (*m*, 4 arom. H); 1,68, 1,50 (2*s*, je 2 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 218,2 (*s*, C=O); 135,2, 133,3 (2*s*, 4 arom. C); 128,5, 128,0, 127,1, 126,0 (4*d*, 8 arom. CH); 88,1, 84,1 (2*s*, C(1), C(5')); 67,4 (*s*, 2 Me<sub>2</sub>C); 26,4, 21,5 (2*q*, je 2 Me). EI-MS: 229 (18), 228 (100, Ar<sub>2</sub>CS<sup>+</sup>), 227 (42), 195 (4), 184 (23), 152 (4), 139 (6), 113 (6), 92 (4). Anal. ber. für C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>OS<sub>4</sub> (416,63): C 60,54, H 4,84, S 30,79; gef.: C 60,68, H 5,04, S 30,86.

**4. Dreikomponenten-Reaktion mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (24), Cyclobutanthion 19a und Phenyl-azid.** Eine Lsg. von 221 mg (1 mmol) **24** und 156 mg (1 mmol) **19a** in 1 ml frisch destilliertem PhN<sub>3</sub> wurde unter Rühren auf 80° (Ölbad) erwärmt. Nach 9 h war die N<sub>2</sub>-Entwicklung beendet (ca. 25 ml N<sub>2</sub>). Das überschüssige PhN<sub>3</sub> wurde bei 60°/0,1 Torr entfernt und der zähe, ölige Rückstand auf SiO<sub>2</sub>-Platten mit Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1 chromatographiert: drei Fraktionen mit R<sub>f</sub> 0,8, 0,7 und 0,6.

*1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-5,10,11-trithiadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion* (**21a**): 85 mg (50%). Umkristallisation aus Petrolether bei –76°: farblose Nadeln. Schmp. 97–99°. IR (KBr): 3000, 1790vs (C=O), 1460, 1440, 1390, 1380, 1250, 1160, 1020, 800. <sup>1</sup>H-NMR: 1,49, 1,39 (2*s*, je 4 Me). <sup>13</sup>C-NMR: 218,4 (*s*, 2 C=O); 85,8 (*s*, C(4), C(6)); 66,9 (*s*, 2 Me<sub>2</sub>C); 26,1, 21,4 (2*q*, je 4 Me). EI-MS: 344 (61, M<sup>+</sup>), 274 (3, [M – (Me<sub>2</sub>C=CO)]<sup>+</sup>), 204 (17), 188 (7), 96 (18), 86 (100, Me<sub>2</sub>C=C=S<sup>+</sup>). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (344,54): C 55,78, H 7,02, S 27,92; gef.: C 56,01, H 6,89, S 28,02.

1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-11-phenyl-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion (**26**): 95 mg (47%). Umkristallisation aus MeOH: farblose Prismen. Schmp. 139–141° ([11]: 140–142°).

N-(4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-yliden)anilin (**25**): 170 mg (60%). Umkristallisation aus MeOH: farblose Kristalle. Schmp. 100–102° ([25]: 108,8–109,8°).

5. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **20e** (s. Tab. 2 und Fig.)<sup>10</sup>. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit MoK<sub>α</sub>-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) [44] unterzogen. Die Struktur-Aufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [45]. Sie lieferte die Lage aller Nicht-H-Atome. Alle schweren Atome wurden mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome wurden durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert und ihre Lagen mit individuellen isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 2, die Molekülstruktur in der Figur wiedergegeben.

Tab. 2. Kristallographische Daten für die Verbindung **20e**

Kristallisiert aus	EtOH	Temp. [°C]	–100(1)
Empirische Formel	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	'scan'-Typ	$\omega - 2\theta$
Formelgewicht	446,64	Linearer Absorptionskoeffizient	3,400
Kristallfarbe	farblos	$\mu$ (MoK <sub>α</sub> ) [cm <sup>-1</sup> ]	
Kristallform	Prismen	Absorptionskorrektur min, max	0,849, 1,111
Kristallgröße	0,20 × 0,27 × 0,40	2 $\theta_{\max}$ [°]	60
Kristallsystem	triklin	Zahl der gemessenen Reflexe	6740
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	6460
Z	2	Zahl der verwendeten Reflexe ( $I > 3\sigma(I)$ )	4915
Ber. Dichte [gcm <sup>-3</sup> ]	1,334	Zahl der Variablen	366
Gitterparameter		R	0,0376
Zahl der zentrierten Reflexe	17	R <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	0,0379
Bereich [°]	37 < 2 $\theta$ < 39	Goodness of fit	2,184
a [Å]	12,176(2)	Final $\Delta_{\max}/\sigma$	0,0004
b [Å]	12,276(4)	$\Delta\rho$ (max) [e Å <sup>-3</sup> ]	0,68, –0,29
c [Å]	8,139(2)		
$\alpha$ [°]	104,64(2)		
$\beta$ [°]	106,40(1)		
$\gamma$ [°]	95,32(2)		
Volumen [Å <sup>3</sup> ]	1111,5(5)		

<sup>a)</sup> Minimisierte Funktion  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ ,  $1/w = \sigma^2(F_o) + (0,005F_o)^2$ .

Die neutralen Streufaktoren für die schweren Atome wurden aus [46a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [47]. In  $F_c$  wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [48]; die Werte für  $Af'$  und  $Af''$  stammen aus [46b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN-Software-Pakets [49] durchgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [2] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1825.
- [3] M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1715.
- [4] M. Kägi, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1299.
- [5] G. Mlostoń, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 435.
- [6] M. Petit, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1076.
- [7] R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, *24*, S-1.

<sup>10)</sup> Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

- [8] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, X. Li, G. Mlostoń, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, 93, 511.
- [9] R. Huisgen, G. Mlostoń. *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 7041; G. Mlostoń, R. Huisgen, *ibid.* **1989**, 30, 7045.
- [10] G. Mlostoń, J. Romański, C. Schmidt, H. P. Reisauer, G. Maier, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2527.
- [11] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 2147.
- [12] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1067.
- [13] A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, *Tetrahedron* **1986**, 42, 739; W. Franek, *Sulfur Reports* **1991**, 10, 193; W. M. McGregor, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 199; A. Senning, *Main Group Chem. News* **1994**, 2, 33.
- [14] C. R. Williams, D. N. Harpp, *Sulfur Reports* **1990**, 10, 103.
- [15] G. W. Kutney, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 333.
- [16] R. Huisgen, J. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 902.
- [17] T. Saito, Y. Shundo, S. Kitazawa, S. Motoki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 600.
- [18] T. Saito, M. Nagashima, T. Karazaka, S. Motoki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 411.
- [19] K. Okuma, M. Shimasaki, K. Kojima, H. Ohta, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1993**, 1599.
- [20] T. Machiguchi, M. Minoura, S. Yamabe, T. Minato, *Chem. Lett.* **1995**, 103.
- [21] A. Ishii, Y.-N. Jin, H. Nagaya, M. Hoshino, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1867; A. Ishii, T. Akazawa, T. Maruta, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 829; *ibid. Int. Ed.* **1994**, 33, 777.
- [22] F. S. Guziec, Jr., L. J. San Filippo, C. J. Murphy, C. A. Moustakis, E. R. Cullen, *Tetrahedron* **1985**, 41, 4843.
- [23] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5369.
- [24] R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4185.
- [25] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1673.
- [26] C. K. Johnson, 'ORTEP II. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [27] C. D. Shirrell, D. E. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, 29, 2128.
- [28] P. T. Cheng, S. C. Nyburg, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1975**, 5, 305.
- [29] J. Rapp, Dissertation, Universität München, 1988.
- [30] J. Greenberg, J. F. Liebman, 'Strained Organic Molecules', Academic Press, New York, 1978.
- [31] a) U. Zoller, in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds', Ed. A. Hassner, Wiley & Sons, New York, 1983, Vol. 42, Part 1, S. 596; b) M. Kidwai, R. Batra, *Indian J. Chem., Sect. B* **1991**, 30, 784.
- [32] C. R. Williams, D. N. Harpp, *Sulfur Reports* **1990**, 10, S. 104, Fussnote 2.
- [33] A. Schönberg, W. Urban, *J. Chem. Soc.* **1935**, 530.
- [34] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 1032; R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, *Org. Synth.* **1953**, Coll. Vol. 3, 710.
- [35] H. Langhals, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 859.
- [36] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., J. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- [37] E. W. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1562.
- [38] C. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 374; P. Wipf, C. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1987**, 70, 1001.
- [39] E. Campaigne, W. B. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 769.
- [40] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, 87, 223.
- [41] J. H. Bilmann, K. M. Tai, *J. Org. Chem.* **1958**, 23, 535.
- [42] R. Jannin, G. Séchaud, *Helv. Chim. Acta* **1956**, 39, 1257.
- [43] R. H. B. Galt, J. D. London, A. D. B. Sloan, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1588.
- [44] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [45] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [46] a) D. T. Cromer, J. T. Waber, in 'International Tables for X-ray Crystallography', Eds. J. A. Ibers and W. C. Hamilton, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Tabelle 2.2A, S. 71; b) D. T. Cromer, *ibid.*, Tabelle 2.3.1, S. 149.
- [47] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175.
- [48] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 781.
- [49] 'TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0', Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.