

Keine Reaktion gingen unter vergleichbaren Bedingungen ein:

1-Hepten, Norbornadien, Äthyl-vinyläther, Benzyliden-N-isopropylamin.

Die Struktur der Verbindungen 1, insbesondere das Vorhandensein der Thioacylimino-Gruppe, schliessen wir aus spektroskopischen Daten.

Die IR-Spektren sämtlicher Verbindungen 1 besitzen eine starke bis sehr starke Absorption bei $1465-1500\text{ cm}^{-1}$ (CHCl_3), die ähnlich auch bei den Heterocumulen-Addukten schon früher²⁾ gefunden wurde. Zusätzlich ist charakteristisch eine ebenfalls starke bis sehr starke Bande bei $1515-1560\text{ cm}^{-1}$ (oft mit Schultern).

Die NMR-Spektren sind charakterisiert durch die starke Verschiedenheit der Alkyl-Signale der Alkyl_2N -Gruppe, besonders bei den Isopropyl-amino-Verbindungen 1d,e, die auch stets bei entsprechenden Heterocumulen-Addukten festgestellt wurde (die Ausgangsbasen zeigen diese Verschiedenheit nicht). Neu ist hier, dass eines der beiden Isopropyl-Signale nochmals aufgespalten ist, z.B. zeigt 1e für die CH_3 -CH-Gruppen die folgenden 3 Signale in CDCl_3 : δ 1,22 D (6H), 1,42 D (3H), 1,48 D (3H). Es ist möglich, dass dieses mit der Chiralität der Verbindungen zusammenhängt.

Besondere Erwähnung verdient, dass Maleinsäure- und Fumarsäure-ester sich stereospezifisch und praktisch quantitativ addieren: In beiden Fällen wurde auf Dünnschicht-Platten keine Beimengung des anderen Stereoisomeren festgestellt. Das gibt erstmalig Hinweise auf einen Synchron-Mechanismus der thermischen ringöffnenden Cycloaddition.

Interessant ist ferner, dass Acrylnitril und α -Methylacrylnitril mit ihrer C=C-Bindung, nicht C \equiv N-Bindung (jedenfalls im Endeffekt) reagieren. Die Produkte haben scharfe IR-Banden bei 2220 cm^{-1} .

Die Additionsrichtung der monosubstituierten Olefine ist nicht streng bewiesen, sie wird nur aus den Polaritäten der Komponenten gefolgert. Insofern besteht bei den Strukturformeln noch eine gewisse Unsicherheit.

Tabelle: 2-Thioacylimino- thiazolidine (1)

1	A	R	R'	R''	Charakteristik a)
a	Mesityl	Ph	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Feinkristall. schwachrosa Pulver Fp 120° (Sintern bei ca. 110°)
b	Me ₂ N	CH ₃	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Farblose Balken, Fp. 145°
c	Me ₂ N	CH ₃	H	C≡N	Farblose Nadeln, Fp. 162° (Zers.)
d	i-Pr ₂ N	CH ₃	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Farblose Blättchen, Fp. 105°
e	i-Pr ₂ N	CH ₃	H	C≡N	Farblose Balken, Fp. 112°
f	Ph ₂ N	Ph	H	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Gelbe Blättchen, Fp. 208° (Zers.)
g	Ph ₂ N	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ b)	Gelbe Nadeln, Fp. 188° (Zers.)
h	Ph ₂ N	Ph	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ c)	Zitronengelbe Blättchen Fp. 156°
i	Ph ₂ N	Ph	H	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	Blassgelbe Nadeln, Fp. 221° (Zers.)

a) Von allen Verbindungen liegen zutreffende Elementaranalysen und in den meisten Fällen Mol-Massenbestimmungen vor.- Die Schmelzpunkte wurden im Kapillarrohr, die Zersetzungspunkte auf einer Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen bestimmt.

b) cis-Verbindung

c) trans-Verbindung

Literatur:

- 1) 2. Mitteilung: J.Goerdeler, W. Kunnes und F.M.Panshiri,
Chem. Ber., im Druck
- 2) J. Goerdeler und J. Ulmen, Chem. Ber. 105, 1568 (1972);
Vortrag 4 th International Congress of Heterocyclic Chemistry,
Salt Lake City 1973
- 3) J.E. Oliver und J.B. Stokes, Intern. J. Sulfur Chem. Part A,
105 (1972)
- 4) J.E. Oliver und R.T. Brown, J.Org. Chem. 39, 2228 (1974)
- 5) J.E. Oliver und A.B. De Milo, J.Org. Chem. 39, 2225 (1974)