

## 82. Umsetzungen von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen mit Grignard- und Organolithium-Verbindungen: Carbophile und Thiophile Additionen

von Christjohannes Jenny<sup>1)</sup> und Heinz Heimgartner\*

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

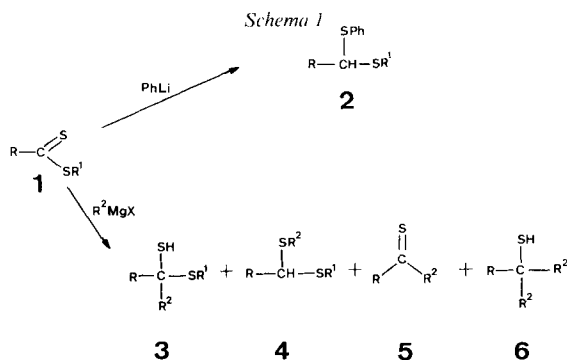
(19.III.86)

### Reactions of 1,3-Thiazole-5(4H)-thiones with Grignard- and Organolithium Compounds: Carbophilic and Thiophilic Additions

Organolithium compounds and 1,3-thiazole-5(4H)-thiones **9** reacted *via* thiophilic addition on the exocyclic S-atom. The intermediate anion **E** has been trapped by protonation to give **12** and by alkylation to yield **16**, respectively (Schemes 5 and 6). In competition with protonation of **E**, a fragmentation to benzonitrile and a dithioester **14** was observed (Scheme 5). In some cases, the alkylation of **E** led to the formation of dithioacetals **17** instead of **16** (Scheme 6). Methyl, ethyl, and isopropyl Grignard reagents and **9** in THF underwent again a thiophilic addition yielding 4,5-dihydro-1,3-thiazoles of type **12** (Scheme 3). In contrast to this result, MeMgI reacted with **9a** in Et<sub>2</sub>O *via* carbophilic addition to **11**. Again a carbophilic attack at C(5) of **9** was observed with allylmagnesium and 2-propynylmagnesium bromide, respectively, in Et<sub>2</sub>O.

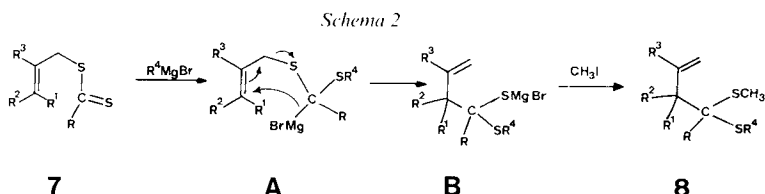
**1. Einleitung.** – Thiocarbonyl-Verbindungen haben in der organischen Synthese eine erhebliche Bedeutung erlangt [1–4]. Aufgrund der geringeren Polarisierung der (C=S)-Gruppe im Vergleich mit der (C=O)-Gruppe können sowohl nucleophile Angriffe am C-Atom (carbophiler Angriff) als auch am S-Atom (thiophiler Angriff) der (C=S)-Bindung erwartet werden. Von besonderer Bedeutung sind dabei Umsetzungen mit C-Nucleophilen, vor allem mit metallorganischen Reagenzien (vgl. z. B. [2] [5–9] und dort zit. Lit.).

Intensiv untersucht worden sind Reaktionen von Organometall-Reagenzien und Dithioestern **1** [2] [4] [5] [9–12]. Dabei liefern z. B. die Umsetzungen mit Phenyllithium (PhLi) ausschliesslich Produkte **2**, die durch thiophilen Angriff gebildet werden [5] [6]. Demgegenüber verlaufen Reaktionen mit Organomagnesium-Reagen-



<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von Ch. J.

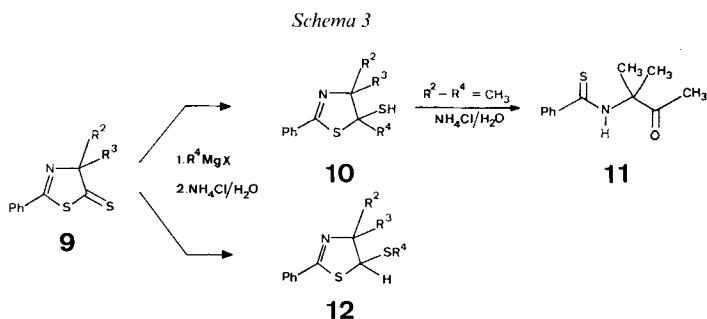
zien je nach Art der *Grignard*-Verbindung auf drei verschiedenen Wegen [10–12] (*Schema 1*). Handelt es sich bei  $R^2$  um eine Alkyl-Gruppe wie z. B. Et oder *i*-Pr, werden in guten Ausbeuten Dithioacetale **4** erhalten. Offensichtlich erfolgt hier eine thiophile Addition, wie sie auch mit PhLi beobachtet wird. Die Umsetzungen mit Allyl-, Propargyl- oder Benzylmagnesium-bromid führen dagegen zu Verbindungen vom Typ **3**, die in der Regel nach Alkylierung als Dithioacetale isoliert werden. Durch Kreuzexperimente ist für die Allyl-Verbindungen der Beweis erbracht worden, dass diese Produkte durch direkte Addition am C-Atom (carbophile Addition)<sup>2</sup> entstehen und nicht *via* einen thiophilen Angriff und anschliessende [2,3]-sigmatrope Umlagerung [12]. Dieser Befund ist bemerkenswert, da Allyldithioester **7** bei der Umsetzung mit *Grignard*-Reagenzien eine rasche Umlagerung der Allylgruppe vom S- auf das C-Atom ( $A \rightarrow B$ ) unter Bildung von **8** eingehen [11] (*Schema 2*).



Einen Sonderfall stellen Methylmagnesium-halogenide dar. Die Umsetzungen mit Dithioestern verlaufen träge und führen *via* carbophile und thiophile Addition zu komplexen Gemischen; die primär gebildeten Produkte reagieren zudem unter den Reaktionsbedingungen weiter zu Verbindungen vom Typ **5** und **6** (*Schema 1*)<sup>3</sup>.

Da uns in den kürzlich beschriebenen 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **9** [15] geeignete Vertreter von 3-Azadithiolactonen zur Verfügung standen, wurde ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber *Grignard*- und Organolithium-Verbindungen untersucht.

**2. Reaktionen von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit *Grignard*-Reagenzien.** – Die Umsetzungen der 4,4-disubstituierten 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **9a–c** mit Allyl- und Propargyl-*Grignard*-Verbindungen in Et<sub>2</sub>O verliefen rasch und einheitlich. Innerhalb von 5 min waren die Reaktionen bei RT. vollständig abgelaufen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung mit wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung wurden in guten Ausbeuten die entsprechenden 5-Alkyl-4,5-dihydro-1,3-thiazol-5-thiole **10** isoliert (*Schema 3*, *Tab. 1*). Der Angriff der C-Nucleophile erfolgte somit am Thiocarbonyl-C-Atom unter Bildung einer neuen (C–C)-Bindung (carbophiler Angriff).



<sup>2</sup>) Organocuprate reagieren mit Dithioestern unter doppelter carbophiler Addition zu tertiären Thiolen [9]. Über die Ergebnisse der Umsetzungen von Organocupraten mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen soll in einer folgenden Arbeit berichtet werden [13].

<sup>3</sup>) Eine kürzlich erschienene Arbeit befasst sich mit dem Reaktionsmechanismus von *Grignard*-Reaktionen [14]. Dabei wird auch für die Umsetzungen mit Thiocarbonyl-Gruppen ein radikalischer Verlauf vorgeschlagen.

Tab. 1. Umsetzungen von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen (9) mit Grignard-Reagenzien  $R^4\text{MgHal}$ 

| 1,3-Thiazol-5(4H)-thion |                 |                                    | Grignard-Verbindung<br>$R^4$ (Lsgm.)                    | Produkte (Ausbeute [%])       |                    |
|-------------------------|-----------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------|
| $R^2$                   | $R^3$           |                                    |                                                         | carbophile Addition           | thiophile Addition |
| <b>9a</b>               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> (Et <sub>2</sub> O)                     | <b>11</b> (55)                | –                  |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> (THF)                                   | –                             | <b>12a</b> (57)    |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> (THF) <sup>a)</sup>     | –                             | <b>12b</b> (69)    |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (Et <sub>2</sub> O)  | –                             | <b>12c</b> (69)    |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH (THF)                | –                             | <b>12c</b> (87)    |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C (THF)                 | keine Reaktion                | –                  |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> O) | <b>10a</b> (77)               | –                  |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH=C–CH <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> O)                | <b>10b</b> (72)               | –                  |
| <b>9b</b>               | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> O) | <b>10c</b> (95) <sup>b)</sup> | –                  |
| <b>9c</b>               | Ph              | Ph                                 | CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> (Et <sub>2</sub> O) | <b>10d</b> (65)               | –                  |

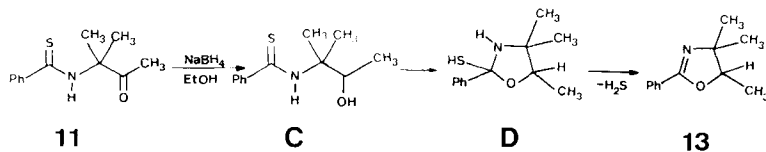
a) Die Reaktion in Et<sub>2</sub>O führte zu einem komplexen Gemisch, das keine wesentlichen Mengen der Verbindungen vom Typ **10** und **12** enthielt.

b) Diastereoisomerengemisch.

Bei der Umsetzung von **9a** mit MeMgI in Et<sub>2</sub>O wurde auch nach 3 Tagen Rühren bei RT. noch 41 % des Ausgangsmaterials zurückisoliert. Nach saurer Aufarbeitung wurde als einziges Produkt *N*-(1-Acetyl-1-methylethyl)thiobenzamid (**11**) erhalten. Die Bildung dieses Produktes kann *via* Hydrolyse der Dithiohalbacetal-Gruppierung im Primärprodukt **10a** ( $R^2-R^4 = \text{CH}_3$ ) erklärt werden.

Reduktion von **11** mit NaBH<sub>4</sub> in EtOH bei RT. lieferte in 92 % Ausbeute 3,4-Dihydro-4,4,5-trimethyl-2-phenyl-1,3-oxazol (**13**, Schema 4). Seine Entstehung kann *via* den Alkohol **C**, Cyclisierung zum 1,3-Oxazolidin **D** und Abspaltung von H<sub>2</sub>S formuliert werden.

Schema 4



Alkyl-Grignard-Reagenzien – auch MeMgI – setzten sich mit **9a** in THF schon bei –78° in einer leichten Reaktion um<sup>4)</sup>. Bei den isolierten Produkten handelte es sich um 5-Alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazole vom Typ **12** (Schema 3, Tab. 1), d. h. die Reaktionen sind *via* einen thiophilen Angriff der Organomagnesium-halogenide verlaufen.

**3. Reaktionen von 9 mit Organolithium-Verbindungen.** – Die in Tab. 2 aufgeführten Alkylolithium-Verbindungen sowie PhLi reagierten mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen **9** in THF<sup>5)</sup> als thiophile Reagenzien. Die bei –78° primär gebildeten, stabilisierten Anionen vom Typ E wurden durch Protonierung abgefangen. Die besten Ausbeuten an 5-Alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazolen **12** (Schema 5) wurden erzielt, wenn das überschüssige

<sup>4)</sup> THF erwies sich als Lösungsmittel der Wahl. In Et<sub>2</sub>O wurden sowohl mit MeMgHal als auch mit EtMgHal komplexe Reaktionsgemische erhalten (s. Tab. 1).

<sup>5)</sup> In Et<sub>2</sub>O wurden komplexe Gemische erhalten, aus denen keine definierten Produkte isoliert werden konnten.

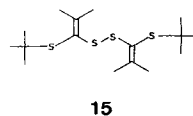
Tab. 2. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen (9) mit Organolithium-Verbindungen  $R^4Li$  in THF, gefolgt von Protonierung

| 1,3-Thiazol-5(4H)-thion |                 |                                    | Organolithium-<br>Verbindung<br>$R^4$                           | Produkte (Ausbeute [%]) |                  |
|-------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------|
| $R^2$                   | $R^3$           |                                    |                                                                 | 12                      | 14 <sup>a)</sup> |
| 9a                      | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub>                                                 | 12a (90)                | 14a (Spuren)     |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | 12d (60)                | 14b (10)         |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C                               | 12e (28)                | b)               |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | Ph                                                              | –                       | 14c (85)         |
| 9d                      | CH <sub>3</sub> | Ph                                 | CH <sub>3</sub>                                                 | 12f (73) <sup>c)</sup>  | 14d (10)         |
| 9c                      | Ph              | Ph                                 | CH <sub>3</sub>                                                 | 12g (38)                | 14e (40)         |
| 9b                      | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | CH <sub>3</sub>                                                 | 12h (81) <sup>c)</sup>  | 14f (5)          |
| 9e                      | CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> =CH                | CH <sub>3</sub>                                                 | 12i (40) <sup>c)</sup>  | 14g (10)         |

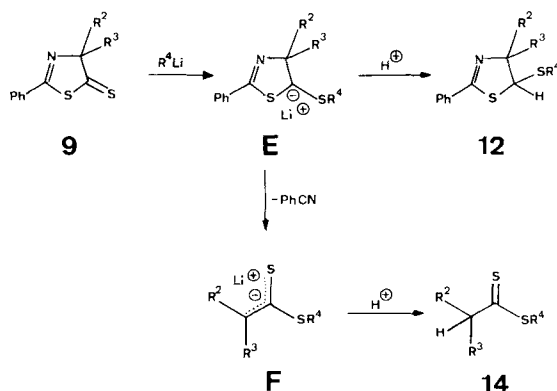
a) Die Nebenprodukte 14 wurden i. allg. nur mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektren identifiziert; 14e ist im *Exper. Teil* vollständig beschrieben.

b) Als Hauptprodukt wurde eine Verbindung erhalten, bei der es sich wahrscheinlich um 15 handelt.

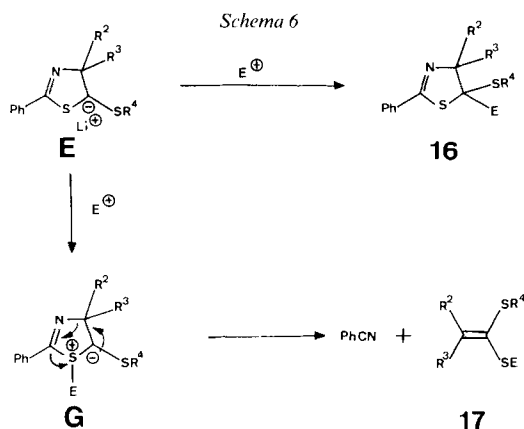
c) (1:1)-Diastereoisomerengemisch. Die Diastereoisomeren liessen sich mittels Säulen-chromatographie trennen.



Schema 5



Alkylolithium durch Zugabe von *tert*-Butyl-chlorid zersetzt wurde und die Protonierung durch Eingiessen der kalten THF-Lösung in eine gesättigte wässrige  $NH_4Cl$ -Lösung erfolgte (Tab. 2). Als Konkurrenzreaktion zur Protonierung des Anions E trat eine Fragmentierung ein, die Benzonitril und den Dithioester 14 lieferte. Als Zwischenstufe für die Bildung des in wechselnden Ausbeuten als Nebenprodukt auftretenden 14 ist das Dithioester-Anion F plausibel. Das bei der Umsetzung von 9 mit Alkylolithium primär erzeugte Anion E (Schema 5) wurde mit einer Reihe von Elektrophilen abgefangen. Dabei wurde das Alkylierungsmittel bei  $-78^\circ$  zugegeben und die Lösung anschliessend bei RT. gerührt. In der Regel wurden die erwarteten Produkte 16, die durch C-Alkylierung gebildet werden, erhalten (Schema 6, Tab. 3). In einigen Fällen traten jedoch Keten-dithioacetale 17 auf, deren Bildung *via* Alkylierung des Ring-S-Atoms zu G, gefolgt von Fragmentierung erklärt werden muss.

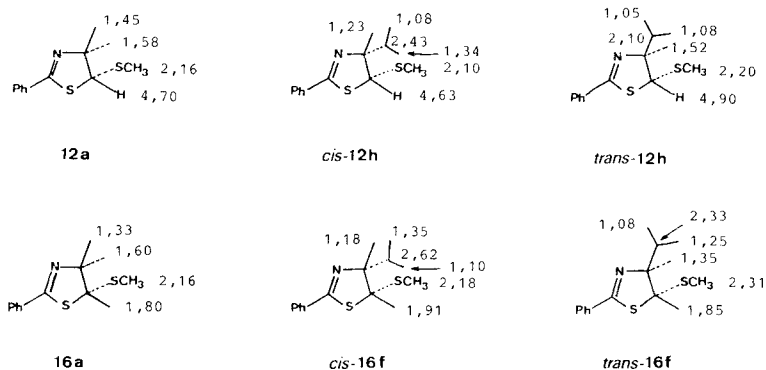


Tab. 3. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen (9) mit Organolithium-Verbindungen  $R^4Li$  in THF, gefolgt von Alkylierung

| 1,3-Thiazol-5(4H)-thion |                 | Organolithium-Verbindung<br>$R^4$  | Alkylierungs-<br>mittel<br>$E-X$       | Produkte (Ausbeute [%]) |                        |
|-------------------------|-----------------|------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| $R^2$                   | $R^3$           |                                    |                                        | 16                      | 17                     |
| 9a                      | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> I                      | 16a (88)                | –                      |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I      | 16b (87)                | –                      |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub> Br | 16c (78)                | –                      |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl   | 16d (49)                | –                      |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    |                                        | –                       | 17a (54)               |
|                         | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                    | CH <sub>3</sub> I                      | 16e (84)                | –                      |
|                         | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C  | CH <sub>3</sub> I                      | –                       | 17b (67) <sup>a)</sup> |
|                         | CH <sub>3</sub> | Ph                                 | CH <sub>3</sub> I                      | –                       | 17c (87)               |
| 9b                      | CH <sub>3</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH | CH <sub>3</sub> I                      | 16f (81) <sup>b)</sup>  | –                      |

<sup>a)</sup> Als weiteres Produkt wurden 21% 12e isoliert.

<sup>b)</sup> Gemisch von Diastereoisomeren im Verhältnis von ca. 1:1; die Diastereoisomeren konnten chromatographisch getrennt werden.



Figur. Ausgewählte chemische Verschiebungen [ppm] in den  $^1H$ -NMR-Spektren von 5-Alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazolen 12 und 16

Die Ermittlung der Strukturen **12**–**17** erfolgte mit Hilfe der spektroskopischen Daten (s. *Exper. Teil*). Bei den Verbindungen **12f**, **12h** und **12i** sowie bei **16f** handelte es sich um Diastereoisomerengemische (*cis/trans*-Isomere), die jeweils durch Chromatographie an Kieselgel aufgetrennt wurden. Die relative Konfiguration der Isomeren wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt (vgl. *Figur*). Wir schreiben demjenigen Isomeren von **12h** die *cis*-Konfiguration zu (*cis*-**12h**), dessen  $\text{CH}_3\text{--C}(4)$  und  $\text{H--C}(5)$  bei höherem Feld absorbieren und bei dem  $\Delta\delta$  der Isopropyl- $\text{CH}_3$ -Gruppen grösser ist (0,26 vs. 0,03 ppm). Die chemische Verschiebung von  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  beträgt bei *cis*-**12h** 2,43 und bei *trans*-**12h** 2,10 ppm. Zudem wurde bei der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{--C}(4)$  (1,23 bzw. 1,52 ppm) in *cis*-**12h** ein NOE-Effekt für  $\text{H--C}(5)$  beobachtet, während in *trans*-**12h**  $\text{H--C}(5)$  mit unveränderter Intensität absorbierte<sup>6)</sup>.

Aufgrund dieser Zuordnungen wird in allen Verbindungen vom Typ **12** die bei tieferem Feld absorbierende  $\text{CH}_3\text{--C}(4)$  als zur Alkylthio-Gruppe an  $\text{C}(5)$  *cis*-ständig angenommen.

In Analogie zu **12a** wurde in **16a** dem zu  $\text{CH}_3\text{S}$  *cis*-ständigen  $\text{CH}_3\text{--C}(4)$  das Signal bei 1,60, dem *trans*-ständigen dasjenige bei 1,33 ppm zugeschrieben.  $\text{CH}_3\text{--C}(5)$  absorbiert bei 1,80 ppm. Auf dieser Basis wurde demjenigen Isomeren von **16f** mit  $\text{CH}_3$ -Resonanzen bei 1,18 ( $\text{CH}_3\text{--C}(4)$ ) und 1,91 ppm ( $\text{CH}_3\text{--C}(5)$ ) die *cis*-Konfiguration zugeordnet; *trans*-**16f** weist die entsprechenden  $\text{CH}_3$ -Signale bei 1,35 bzw. 1,85 ppm auf<sup>7)</sup>.

Die chemischen Verschiebungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren lassen die gleichen Trends erkennen. Für die Zuordnung der  $\text{CH}_3$ -Resonanzen wurden einerseits die H-gekoppelten Spektren von *cis*- und *trans*-**16f** aufgenommen, andererseits die entsprechenden 5-( $\text{D}_3$ )Methyl-Derivate vermessen.

In einem weiteren Experiment wurde **12a** in THF mit MeLi zu E deprotoniert und anschliessend mit MeI versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde in guter Ausbeute **16a** erhalten. Die analoge Reaktion von *cis*-**12h** lieferte ausschliesslich *cis*-**16f**, während aus der entsprechenden Umsetzung von *trans*-**12h** nach Aufarbeitung nur Ausgangsmaterial zurückisoliert werden konnte. Offenbar ist das zur Isopropyl-Gruppe *cis*-ständige Proton so stark abgeschirmt, dass keine Deprotonierung eintritt.

**4. Diskussion.** – Wie in Kap. 2 beschrieben, gehen Grignard-Verbindungen mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen (**9**) sowohl carbophile als auch thiophile Reaktionen ein (*Schema 3*). Bemerkenswert ist dabei, dass die reaktiven Grignard-Reagenzien (Allyl, Propargyl und Methyl) in  $\text{Et}_2\text{O}$  als Carbophile reagieren, während Alkylmagnesium-halogenide in  $\text{Et}_2\text{O}$  entweder schlecht oder uneinheitlich reagieren. Die Umsetzungen von Alkyl-Grignard-Verbindungen in THF verlaufen jedoch rasch und einheitlich unter thiophiler Addition. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Resultaten der Umsetzung von Grignard-Reagenzien mit Dithioestern [10–12] (*Schema 1*).

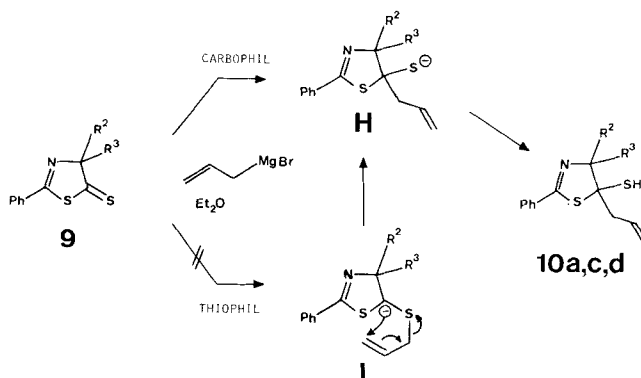
Besonders auffallend ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion von  $\text{CH}_3\text{MgI}$  mit **9a**. In Einklang mit den Umsetzungen mit Dithioestern [10] verläuft diese Reaktion in  $\text{Et}_2\text{O}$  langsam, liefert aber fast ausschliesslich **11**, ein Folgeprodukt des *via* carbophile Addition gebildeten **10** ( $\text{R}^2\text{--R}^4 = \text{CH}_3$ ). Im Gegensatz dazu tritt in THF eine leichte Reaktion ein, wobei jedoch ein thiophiler Angriff erfolgt. Eine befriedigende Erklärung dieses Befundes kann z. Zt. nicht gegeben werden.

Die Bildung von **10** bei der Umsetzung von **9** mit Allylmagnesium-bromid ist in Übereinstimmung mit den Befunden, wonach ungesättigte Grignard-Verbindungen mit Dithioestern eine carbophile Reaktion eingehen [12], wobei jedoch eine Inversion der Allyl-Kette erfolgt. Dieses Ergebnis ist mit einem  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Mechanismus erklärt worden; eine thiophile Addition, gefolgt von einer [2,3]-sigmatropen Umlagerung wurde ausgeschlossen. Da die Umsetzung von **9a** mit Propargylmagnesium-bromid ausschliesslich zum

<sup>6)</sup> Die Richtigkeit dieser Strukturableitung wurde durch die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung eines Derivates von *trans*-**12h** bewiesen [16].

<sup>7)</sup> Die Zuordnung erfolgte anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der ( $\text{D}_3$ )Methyl-Derivate ( $\text{D}_3$ )-*cis*-**16f** und ( $\text{D}_3$ )-*trans*-**16f** (s. *Exper. Teil*).

Schema 7



Propargyl-Derivat **10b** führte (*Tab. 1*) und kein Allen-Derivat gebildet wurde (vgl. dazu [17]), ziehen wir auch für die Reaktion mit Allylmagnesium-bromid eine direkte Bildung von **H** (*Schema 7*) via carbophile Addition dem zweistufigen Prozess via **I** vor.

Die untersuchten Organolithium-Verbindungen gehen in THF mit **9** ausschliesslich eine thiophile Addition ein (*Tab. 2* und *3*). Die primär gebildeten Dithioacetal-Anionen vom Typ **E** fragmentieren teilweise zu den entsprechenden Dithioester-Anionen **F** (*Schema 5*). Diese Fragmentierung erfolgt umso leichter, je besser die Substituenten  $\text{R}^2, \text{R}^3$ , eine negative Ladung stabilisieren können, d. h.  $\text{Ph, Ph} > \text{Ph, Me} \approx \text{Vinyl, Me} > \text{i-Pr, Me}$  (*Tab. 2*). Daneben übt aber offensichtlich auch die Organolithium-Verbindung einen grossen Einfluss aus, steigt doch die Ausbeute an Dithioester **14** bei der Umsetzung von **9a** mit  $\text{MeLi}$ ,  $\text{BuLi}$  und  $\text{PhLi}$  von 1 auf 10 bzw. 85%. Auch das mit (*t*-Bu)Li erhaltene Produkt **15** stammt wahrscheinlich aus einer analogen Fragmentierung.

Die bei der Alkylierung des Anions **E** beobachtete Fragmentierung zu Keten-dithioacetalen **17** zeigt den gleichen Trend. So werden z. B. bei der Umsetzung von **9a** mit  $\text{MeLi}$ , (*t*-Bu)Li und  $\text{PhLi}$  die Produkte vom Typ **17** in 0, 67 bzw. 87% Ausbeute isoliert. Wie das Beispiel mit Ethylen-oxid zeigt (*Tab. 3*), kann jedoch das Alkylierungsmittel für den Verlauf der Reaktion bestimmend sein. Im vorliegenden Falle sind wohl sterische Gründe für die Bevorzugung der Alkylierung des Ring-S-Atoms gegenüber der C-Alkylierung verantwortlich.

Wir danken den analytischen Abteilungen unseres Institutes für Spektren und Analysen, insbesondere Herrn H. Frohofer für Elementaranalysen und IR-Spektren, Frau Dr. A. Lorenzi für Massenspektren, Herrn Dr. R. Kunz für  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und Herrn Dr. R. Hollenstein für die Ausführung der NOE-Experimente. Für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit sei dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, gedankt.

### Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [18].

Allgemeine Arbeitsvorschriften. a) Bildung der 5-Alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazole **12**. Zu 1 mmol 1,3-Thiazol-5(4H)-thion **9** in 25 ml THF wurden bei  $-78^\circ$  unter  $\text{N}_2$  1,2 mmol Organolithium-Reagens und nach 10 min 0,5 mmol (*t*-Bu)Cl getropft und danach weitere 5 min gerührt. Dann wurde die kalte Lsg. zu einer ges. wässr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. gegeben, mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt, die org. Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und der Rückstand an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert.

b) *Bildung der 5-Alkyl-5-alkylthio-4,5-dihydro-1,3-thiazole 16.* Nach analoger Behandlung der 1,3-Thiazol-5(4H)-thione **9** mit Organolithium-Reagens wurden 2 Äquiv. Alkylierungsmittel zugegeben und das Kühlbad entfernt. Die Lsg. wurde über Nacht bei RT. gerührt und dann wie unter a aufgearbeitet.

1. *Umsetzungen mit Grignard-Reagenzien.* 1.1. *5-Allyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5-thiol (10a).* Aus 100 mg (4,1 mmol) Mg und 500 mg (4,1 mmol) Allyl-bromid wurde in Et<sub>2</sub>O das Grignard-Reagens hergestellt und die Lsg. zu 400 mg (1,81 mmol) **9a** in 10 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Nach 10 min Rühren bei RT. wurde mit 30 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. ausgeschüttelt, die Et<sub>2</sub>O-Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 9:1 chromatographiert: 369 mg (77%) **10a** als farbloses Öl. IR: 3090w, 3070w, 2985s, 2965m, 2575w, 1640w, 1595s, 1577s, 1490w, 1450s, 1385m, 1375m, 1180m, 1005m, 960s, 930s, 695s, 620m. <sup>1</sup>H-NMR: 8,0–7,65 (m, 2 arom. H); 7,6–7,25 (m, 3 arom. H); 6,3–5,8 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 5,4–5,1 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 3,1–2,4 (m, mit s bei 2,45, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>, SH); 1,92, 1,45 (2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 164,1 (s, C(2)); 143,6 (d, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 133,3, 131,1, 128,3, 127,8 (6 arom. C); 119,8 (t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 81,1 (s, C(4)); 76,3 (s, C(5)); 44,1 (t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 24,0, 21,5 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). MS: 263 (3, M<sup>+</sup>), 145 (100), 126 (13), 121 (15), 111 (46), 104 (54), 103 (10), 95 (11), 85 (16), 77 (28), 58 (13), 51 (11). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> (263,43): C 63,83, H 6,50, N 5,32, S 24,34; gef.: C 63,65, H 6,71, N 5,54, S 24,09.

1.2. *4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-5-(2-propinyl)-1,3-thiazol-5-thiol (10b).* Aus 100 mg (4,1 mmol) Mg, 500 mg (4,2 mmol) 2-Propinyl-bromid und 40 mg (0,14 mmol) HgCl<sub>2</sub> wurde in 10 ml Et<sub>2</sub>O das Grignard-Reagens hergestellt und zu 400 mg (1,8 mmol) **9a** in 10 ml Et<sub>2</sub>O getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. ausgeschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 10:1 chromatographiert: 338 mg (72%) **10b** als farbloses Öl. IR: 3310s, 2980s, 2940m, 2570w, 2130w, 1595s, 1578s, 1490m, 1470m, 1450s, 1420w, 1385m, 1365m, 1315m, 1180m, 960s, 695s. <sup>1</sup>H-NMR: 7,95–7,6 (m, 2 arom. H); 7,6–7,2 (m, 3 arom. H); 3,00 (br. s, SH, HC≡C–CH<sub>2</sub>); 2,25 (t, J = 2, HC≡C–CH<sub>2</sub>); 1,60, 1,45 (2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 164,1 (s, C(2)); 132,9, 131,2, 128,3, 127,9 (6 arom. C); 80,6 (s, C(5)); 80,4 (s, C(4)); 73,9 (s, HC≡C–CH<sub>2</sub>); 72,5 (d, HC≡C–CH<sub>2</sub>); 32,5 (t, HC≡C–CH<sub>2</sub>); 24,3, 21,5 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). MS: 261 (9, M<sup>+</sup>), 227 (11), 212 (15), 146 (12), 145 (100), 125 (11), 124 (43), 121 (19), 109 (17), 104 (64), 103 (35), 91 (77), 85 (16), 82 (10), 79 (13), 77 (42), 76 (21), 75 (15), 71 (17), 69 (15), 65 (17), 63 (11), 59 (23), 51 (32).

1.3. *5-Allyl-4,5-dihydro-4-isopropyl-4-methyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5-thiol (10c).* In Analogie zu *Exper. 1.1* wurden 400 mg (1,6 mmol) **9b** mit Allylmagnesium-bromid umgesetzt. Nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 15:1 wurden 445 mg (95%) **10c** (Diastereoisomerengemisch) als farbloses Öl erhalten. IR: 3085w, 3070w, 2990s, 2970s, 2940s, 2870m, 2565w, 1640m, 1610m, 1600m, 1560s, 1470m, 1450s, 1390m, 1370m, 1318s, 1145m, 1005w, 960s, 930m, 695s, 620m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,95–7,6 (m, 2 arom. H); 7,5–7,25 (m, 2 arom. H); 6,4–5,8 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 5,4–5,0 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 3,2–2,2 (m, mit s bei 2,55, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, SH); 1,36 (s, CH<sub>3</sub>–C(4)); 1,3–0,95 (m, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH). <sup>13</sup>C-NMR (Diastereoisomerengemisch): 163,5, 161,5 (2s, C(2)); 135,8, 134,7 (2d, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 133,6, 133,5, 131,0, 130,9, 128,3, 128,0, 127,8, 127,3 (2 × 6 arom. C); 119,9, 119,4 (2t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 86,1, 85,1 (2s, C(4)); 80,1, 74,4 (2s, C(5)); 44,2, 44,0 (2t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 43,2, 32,6 (2d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 21,7, 21,3, 18,4, 18,1 (2 × 2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 14,3, 12,1 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). MS: 291 (< 1, M<sup>+</sup>), 215 (20), 214 (79), 112 (11), 111 (100), 104 (30), 97 (11), 85 (10), 78 (12), 77 (37), 67 (18), 59 (18), 55 (13), 51 (14). Anal. ber. für C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> (291,48): C 65,93, H 7,26, N 4,80, S 22,00; gef.: C 65,73, H 7,15, N 4,82, S 21,80.

1.4. *5-Allyl-4,5-dihydro-2,4,4-triphenyl-1,3-thiazol-5-thiol (10d).* Analog zu *Exper. 1.1* wurden 400 mg (1,2 mmol) **9c** mit Allylmagnesium-bromid umgesetzt. Nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 10:1 wurden 293 mg (65%) **10d** als farbloses Öl erhalten. IR: 3060w, 3005m, 2930m, 2860w, 2560w, 1640w, 1605m, 1575m, 1492s, 1450s, 1315w, 1180w, 1005m, 970m, 928m, 695s. <sup>1</sup>H-NMR: 8,15–7,7 (m, 6 arom. H); 7,6–7,2 (m, 9 arom. H); 6,2–5,7 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 5,3–4,8 (m, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 2,9–2,2 (m, mit s bei 2,65, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>, SH). <sup>13</sup>C-NMR: 165,5 (s, C(2)); 134,4 (d, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 120,0 (t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>); 140,8, 140,2, 133,2, 131,5, 128,8, 128,7, 128,5, 128,3, 128,0, 127,7, 127,6, 127,3 (18 arom. C); 92,3 (s, C(4)); 75,7 (s, C(5)); 48,1 (t, CH<sub>2</sub>=CH–CH<sub>2</sub>). MS: 387 (M<sup>+</sup>, nicht sichtbar), 353 (15), 270 (12), 269 (69), 251 (16), 250 (83), 249 (45), 235 (24), 234 (16), 223 (17), 217 (17), 216 (16), 215 (28), 214 (15), 210 (16), 205 (12), 173 (85), 172 (12), 171 (20), 166 (46), 165 (100), 164 (13), 139 (13), 129 (12), 128 (14), 121 (26), 115 (18), 111 (20), 104 (16), 103 (26), 91 (17), 89 (10), 86 (13), 84 (22), 81 (14), 79 (12), 77 (38), 76 (16), 71 (12), 69 (13), 67 (14), 63 (13), 57 (30), 55 (20), 51 (78), 50 (15). Anal. ber. für C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>NS<sub>2</sub> (387,57): C 74,37, H 5,46, N 3,61, S 16,55; gef.: C 74,60, H 5,75, N 3,40, S 16,40.

1.5. *N-(1-Acyl-1-methylethyl)thiobenzamid (11).* Zu 369 mg (1,67 mmol) **9a** in 10 ml Et<sub>2</sub>O wurden 10 ml MeMgI-Lsg. in Et<sub>2</sub>O, hergestellt aus 100 mg (4,1 mmol) Mg und 600 mg (4,2 mmol) CH<sub>3</sub>I, zugegeben. Die Lsg. wurde 3 d bei RT. gerührt, mit 50 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. geschüttelt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingengt und an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1 chromatographiert. Neben 160 mg (41%) **9a** wurden 203 g (55%) **11** als gelbliche Kristalle vom Schmp. 87° erhalten. IR: 3390w, 3310w, 2985m, 2940w, 1715s, 1505s, 1488s, 1450s, 1385s, 1362s, 1130m,

1035w, 1015w, 695m. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz): 8,3–7,9 (br., NH); 7,85–7,65 (m, 2 arom. H); 7,6–7,3 (m, 3 arom. H); 2,25 (s, CH<sub>3</sub>CO); 1,70 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz): 195,6, 195,5 (C=S, C=O); 141,0, 130,8, 128,1, 126,5 (6 arom. C); 66,6 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C); 24,1 (q, CH<sub>3</sub>CO); 22,7 (q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C). MS: 221 (7, M<sup>+</sup>), 178 (22), 145 (13), 121 (100), 104 (26), 103 (13), 77 (22), 51 (11). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NOS (221,33): C 65,12, H 6,83, N 6,32, S 14,49; gef.: C 65,42, H 7,08, N 6,48, S 14,20.

1.6. 4,5-Dihydro-4,4,5-trimethyl-2-phenyl-1,3-oxazol (13). Zu einer Lsg. von 94 mg (0,42 mmol) **11** in EtOH wurden 16 mg (0,42 mmol) NaBH<sub>4</sub> zugegeben und 14 h bei RT. gerührt. Nach Abdampfen des Lsgm. wurden der Rückstand in Et<sub>2</sub>O gelöst und über SiO<sub>2</sub> filtriert: 74 mg (92%) **13** als farbloses Öl. IR: 2975s (br.), 1645s, 1605w, 1580m, 1496m, 1450m, 1388m, 1365m, 1335m, 1295s, 1128m, 1065s, 1040m, 1035m, 875m, 700s. <sup>1</sup>H-NMR: 8,15–7,8 (m, 2 arom. H); 7,6–7,3 (m, 3 arom. H); 4,34 (q, J = 7,5, H–C(5)); 1,36, 1,16 (2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 1,33 (d, J = 7,5, CH<sub>3</sub>–C(5)). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz): 161,4 (s, C(2)); 130,9, 128,3, 128,0 (6 arom. C); 84,4 (d, C(5)); 68,3 (s, C(4)); 28,8, 22,5 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 15,1 (q, CH<sub>3</sub>–C(5)). MS: 189 (2, M<sup>+</sup>), 174 (27), 146 (11), 145 (93), 144 (12), 105 (12), 104 (100), 103 (15), 77 (29), 71 (15), 51 (14).

1.7. 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (12a). Aus 100 mg (4,1 mmol) Mg und 580 mg (4,1 mmol) MeI wurde in 5 ml Et<sub>2</sub>O das Grignard-Reagens hergestellt, welches zu einer auf –78° gekühlten Lsg. von 220 mg (0,9 mmol) **9a** in 30 ml THF getropft wurde. Nach Entfernung des Kühlbades wurde 20 min bei RT. gerührt, in ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. gegossen, die org. Phase abgetrennt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingedampft und mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 15:1 chromatographiert: 122 mg (57%) **12a** als farbloses Öl, das bei 160°/0,02 Torr destilliert wurde. Das Material war identisch mit dem in *Exper. 2.1* beschriebenen Produkt.

1.8. 5-Ethylthio-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (12b). Aus 100 mg (4,1 mmol) Mg, 640 mg (4,1 mmol) EtI und 200 mg (0,9 mmol) **9a** wurden in Analogie zu *Exper. 1.7* nach Chromatographie mit Hexan/Et<sub>2</sub>O 12:1 172 mg (69%) **12b** als farbloses Öl (dest. bei 130°/0,02 Torr) erhalten. IR: 2975s, 2930m, 2870w, 1605m, 1595m, 1575m, 1490w, 1448m, 1380w, 1360m, 1175m, 1075w, 1028w, 1000w, 950s, 850w, 690m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 4,77 (s, H–C(5)); 2,68 (q, J = 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 1,52 (s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 1,28 (t, J = 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz): 163,7 (s, C(2)); 133,3, 131,1, 128,4, 128,1 (6 arom. C); 80,3 (s, C(4)); 66,2 (d, C(5)); 27,4 (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S); 27,0, 22,8 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 14,4 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>S). MS: 251 (9, M<sup>+</sup>), 146 (12), 145 (100), 104 (31), 87 (10). Anal. ber. für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NS<sub>2</sub> (251,42): C 62,12, H 6,82, N 5,57, S 25,51; gef.: C 61,91, H 6,61, N 5,39, S 25,80.

1.9. 4,5-Dihydro-5-isopropylthio-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (12c). Aus 100 mg (4,1 mmol) Mg, 330 mg (4,2 mmol) (i-Pr)Cl und 210 mg (0,95 mmol) **9a** wurden analog zu *Exper. 1.8* in Et<sub>2</sub>O 174 mg (69%) und in THF 220 mg (87%) **12c** als farbloses Öl (dest. bei 150°/0,02 Torr) erhalten. IR: 2970s, 2930m, 2865w, 1605m, 1595m, 1575m, 1490w, 1460m, 1450m, 1385w, 1370w, 1360m, 1175m, 1555w, 1050w, 1000w, 955s, 850w, 692m, 675m, 625m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 4,80 (s, H–C(5)); 3,02 (sept., J = 7,5, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS); 1,57, 1,40 (2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 1,33 (d, J = 7,5, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS). <sup>13</sup>C-NMR (50,4 MHz): 164,2 (s, C(2)); 133,4, 131,1, 128,4, 128,0 (6 arom. C); 80,0 (s, C(4)); 64,7 (d, C(5)); 37,3 (d, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS); 26,9, 23,5, 23,3, 21,8 (4q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHS). MS: 265 (9, M<sup>+</sup>), 146 (14), 145 (100), 104 (41). Anal. ber. für C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NS<sub>2</sub> (265,44): C 63,35, H 7,21, N 5,28, S 24,16; gef.: C 63,09, H 7,15, N 5,24, S 24,01.

2. Umsetzungen mit Organolithium-Verbindungen. 2.1. 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (12a). Nach *Vorschrift a* wurden 1,3 g (5,9 mmol) **9a** mit 7 mmol MeLi umgesetzt. Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Pentan/Et<sub>2</sub>O 30:1 ergab 1,25 g (90%) **12a** als farbloses Öl (dest. bei 160°/0,02 Torr)<sup>8)</sup>. IR: 3070w, 2980s, 2930m, 2870w, 1605s, 1600s, 1580m, 1490m, 1465m, 1450s, 1435m, 1385m, 1315m, 1180m, 955s, 910m, 835m, 695s, 620m. <sup>1</sup>H-NMR: 7,95–7,7 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 4,70 (s, H–C(5)); 2,16 (s, CH<sub>3</sub>S); 1,58, 1,45 (2s, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)). <sup>13</sup>C-NMR: 163,0 (s, C(2)); 133,1, 131,1, 128,3, 128,0 (6 arom. C); 80,5 (s, C(4)); 67,5 (d, C(5)); 27,2, 23,5 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 15,6 (q, CH<sub>3</sub>S). MS: 237 (4, M<sup>+</sup>), 146 (12), 145 (99), 104 (45), 103 (17), 88 (11), 86 (66), 84 (100). Anal. ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>2</sub> (237,39): C 60,72, H 6,37, N 5,90, S 27,01; gef.: C 61,00, H 6,51, N 5,80, S 27,25.

2.2. 5-Butylthio-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (12d). Nach *Vorschrift a* wurden 200 mg (0,9 mmol) **9a** mit 1,1 mmol BuLi umgesetzt: 1,52 mg (60%) **12d** als farbloses Öl (dest. bei 140°/0,05 Torr)<sup>9)</sup>. IR: 3070w, 2970s, 2940s, 2880m, 1685m, 1600m, 1580m, 1490w, 1465m, 1450m, 1385w, 1315m, 1180m, 1005w, 955s, 965m, 620w. <sup>1</sup>H-NMR: 7,95–7,7 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 4,75 (s, H–C(5)); 2,65 (t, J = 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S); 1,8–1,3 (m, mit s bei 1,52, 10 H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S); 0,92 (t, J = 7,5, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). <sup>13</sup>C-NMR: 163,5 (s, C(2)); 133,3, 131,0, 128,3, 128,0 (6 arom. C); 80,2 (s, C(4)); 66,6 (d, C(5)); 33,3, 31,4, 22,0 (3t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S); 27,1, 22,8 (2q, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(4)); 13,6 (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S). MS: 279 (M<sup>+</sup>,

<sup>8)</sup> In geringer Menge wurde 2-Methyl-dithiopropionsäure-methylester (**14a**) gebildet (s. *Tab. 2*).

<sup>9)</sup> Daneben wurden ca. 10% 2-Methyl-dithiopropionsäure-butylester (**14b**) gebildet (s. *Tab. 2*).

nicht sichtbar), 120 (41), 105 (100), 77 (46), 51 (16). CI-MS: 280 ( $M^+ + 1$ ). Anal. ber. für  $C_{15}H_{21}NS_2$  (279,47): C 64,47, H 7,57, N 5,01, S 22,95; gef.: C 64,51, H 7,49, N 4,94, S 22,74.

2.3. 5-(*tert*-Butylthio)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (**12e**). Nach *Vorschrift a* wurden 500 mg (2,3 mmol) **9a** mit 2,7 mmol (*t*-Bu)Li umgesetzt. Nach Chromatographie an  $SiO_2$  mit Hexan/ $Et_2O$  10:1 wurden 179 mg (28%) **12e** als farbloses Öl erhalten<sup>10)</sup>. IR: 3060w, 2970s, 2940m, 2900w, 2860w, 1595m, 1575m, 1490w, 1470w, 1460m, 1450m, 1380w, 1367m, 1315w, 1173s, 1160m, 1000w, 955s, 845w, 690m, 618w.  $^1H$ -NMR: 7,95–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,3 (*m*, 3 arom. H); 4,78 (*s*, H–C(5)); 1,63, 1,31 (2s,  $(CH_3)_2C(4)$ ); 1,40 (*s*,  $(CH_3)_3CS$ ).  $^{13}C$ -NMR (50,4 MHz): 165,3 (*s*, C(2)); 133,5, 131,1, 128,4, 128,0 (6 arom. C); 79,9 (*s*, C(4)); 62,7 (*d*, C(5)); 43,3 (*s*,  $(CH_3)_3CS$ ); 31,0 (*q*,  $(CH_3)_3CS$ ); 26,7, 20,7 (2*q*,  $(CH_3)_2C(4)$ ); MS: 279 (6,  $M^+$ ), 146 (11), 145 (100), 104 (25), 57 (14). Anal. ber. für  $C_{15}H_{21}NS_2$  (279,47): C 64,45, H 7,57, N 5,01, S 22,95; gef.: C 64,65, H 7,29, N 5,04, S 23,22.

2.4. 2-Methyl-dithioproionsäure-phenylester (**14c**). Nach *Vorschrift a* wurden 400 mg (1,8 mmol) **9a** mit PhLi umgesetzt. Nach Chromatographie wurde als einziges Produkt **14c** isoliert (300 mg, 85%).

2.5. 4,5-Dihydro-4-methyl-5-methylthio-2,4-diphenyl-1,3-thiazol (*cis/trans*-**12f**). Nach *Vorschrift a* wurde 1 g (3,5 mmol) **9d** mit 4,2 mmol MeLi umgesetzt. Nach Chromatographie an  $SiO_2$  mit Hexan/Benzol 3:1 wurden 403 mg (38%) *cis*-**12f** als farblose Kristalle vom Schmp. 116–116,5° und 372 mg (35%) *trans*-**12f** als farbloses Öl (dest. bei 160°/0,03 Torr) erhalten<sup>11)</sup>. *cis*-**12f**: IR: 3060w, 3000m, 2980m, 2920w, 1605m, 1580m, 1493m, 1450s, 1370w, 1315w, 1178w, 1070w, 1025m, 1000w, 960s, 925w, 650s, 640s, 617m.  $^1H$ -NMR: 8,1–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,75–7,55 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,25 (*m*, 6 arom. H); 4,98 (*s*, H–C(5)); 1,85 (*s*,  $CH_3S$ ); 1,75 (*s*,  $CH_3$ –C(4)).  $^{13}C$ -NMR (50,4 MHz): 164,0 (*s*, C(2)); 141,9, 133,2, 131,4, 128,5, 128,3, 127,6, 127,5, 127,2 (12 arom. C); 86,6 (*s*, C(4)); 68,0 (*d*, C(5)); 27,3 (*q*,  $CH_3$ –C(4)); 14,7 (*q*,  $CH_3S$ ). MS: 299 (2,  $M^+$ ), 208 (17), 207 (100), 206 (21), 166 (10), 104 (22), 103 (13), 78 (11). Anal. ber. für  $C_{17}H_{17}NS_2$  (299,46): C 68,19, H 5,72, N 4,68, S 21,41; gef.: C 68,44, H 5,81, N 4,50, S 21,15.

*trans*-**12f**: IR: 3060w, 3000m, 2985m, 2920w, 1600m, 1578m, 1493m, 1450s, 1370w, 1312w, 1070w, 1030w, 1000w, 955s, 700s, 695s, 620w.  $^1H$ -NMR: 8,05–7,85 (*m*, 2 arom. H); 7,6–7,25 (*m*, 8 arom. H); 4,96 (*s*, H–C(5)); 2,15 (*s*,  $CH_3S$ ); 1,88 (*s*,  $CH_3$ –C(4)).  $^{13}C$ -NMR (50,4 MHz): 165,6 (*s*, C(2)); 145,7, 133,0, 131,5, 128,6, 128,3, 127,3, 125,2 (12 arom. C); 85,3 (*s*, C(4)); 69,0 (*d*, C(5)); 23,5 (*q*,  $CH_3$ –C(4)); 16,3 (*q*,  $CH_3S$ ). MS: 299 (< 1,  $M^+$ ), 208 (18), 207 (100), 166 (11), 104 (23), 103 (13), 78 (11). Anal. ber. für  $C_{17}H_{17}NS_2$  (299,46): C 68,19, H 5,72, N 4,68, S 21,41; gef.: C 68,22, H 5,46, N 4,60, S 21,20.

2.6. 4,5-Dihydro-5-methylthio-2,4,4-triphenyl-1,3-thiazol (**12g**) und Diphenyldithioessigsäure-methylester (**14e**). Nach *Vorschrift a* wurden 240 mg (0,69 mmol) **9c** mit 0,83 mmol MeLi umgesetzt. Nach Chromatographie an  $SiO_2$  mit Pentan/ $Et_2O$  20:1 wurden 96 mg (38%) **12g** als gelblicher Festkörper vom Schmp. 95–100° und 70 mg (40%) **14e** als gelbes Öl (dest. bei 150°/0,1 Torr) erhalten. **12g**: IR: 3060w, 3005m, 2920w, 1605m, 1578m, 1492s, 1450s, 1315w, 1180m, 1075w, 1028m, 1000w, 945m, 700s, 690s, 663w, 640m.  $^1H$ -NMR: 8,15–7,8 (*m*, 2 arom. H); 7,75–7,15 (*m*, 13 arom. H); 5,71 (*s*, H–C(5)); 1,96 (*s*,  $CH_3S$ ).  $^{13}C$ -NMR: 164,6 (*s*, C(2)); 144,3, 142,0, 133,0, 131,4, 128,4, 128,0, 127,9, 127,5, 127,4, 127,2, 126,6 (18 arom. C); 91,4 (*s*, C(4)); 66,0 (*d*, C(5)); 15,7 (*q*,  $CH_3S$ ). MS: 361 ( $M^+$ , nicht sichtbar), 270 (24), 269 (97), 183 (11), 167 (30), 166 (47), 165 (70), 105 (34), 104 (17), 103 (100), 86 (20), 84 (33), 77 (32), 76 (45), 51 (19).

**14e**: IR: 3090w, 3070w, 3005m, 2925w, 1603m, 1498s, 1455s, 1420w, 1410w, 1085m, 1038s, 1025s, 1008w, 960s, 915w, 865w, 700s, 645m, 638m, 610w.  $^1H$ -NMR: 7,31 (*s*, 10 arom. H); 5,93 (*s*, H–C(2)); 2,65 (*s*,  $CH_3S$ ). MS: 258 (6,  $M^+$ ), 210 (22), 168 (17), 167 (100), 166 (14), 165 (39), 152 (13). Anal. ber. für  $C_{15}H_{14}S_2$  (258,41): C 69,72, H 5,46, S 24,81; gef.: C 70,10, H 5,67, S 24,67.

2.7. 4,5-Dihydro-4-isopropyl-4-methyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (*cis/trans*-**12h**). Nach *Vorschrift a* wurden 1,2 g (4,8 mmol) **9b** mit 5,7 mmol MeLi umgesetzt. Nach Chromatographie an  $SiO_2$  mit Pentan/ $Et_2O$  40:1 wurden 600 mg (47%) *cis*-**12h** und 544 mg (43%) *trans*-**12h** als farblose Öle (dest. bei 130°/0,04 Torr) erhalten<sup>12)</sup>. *cis*-**12h**: IR: 3070w, 2970s, 2950m, 2930m, 2885m, 1610s, 1600s, 1582m, 1495m, 1472m, 1450s, 1390m, 1370m, 1317w, 1170m, 1145w, 1110m, 1090m, 1000w, 960s, 695s, 675m, 620m.  $^1H$ -NMR (200 MHz): 7,95–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,55–7,3 (*m*, 3 arom. H); 4,65 (*s*, H–C(5)); 2,43 (*sept.*,  $J = 7,5$ ,  $(CH_3)_2CH$ ); 2,10 (*s*,  $CH_3S$ ); 1,34, 1,08 (2*d*,

<sup>10)</sup> Neben **12e** wurden 203 mg Produkt erhalten, bei dem es sich wahrscheinlich um Bis[1-(*tert*-butylthio)-2-methyl-1-propenyl]disulfid (**15**) handelt. IR: 3000m, 2960s, 2935m, 2910m, 2895m, 2860m, 1568w, 1470m, 1453m, 1430m, 1390w, 1363s, 1070w, 880m.  $^1H$ -NMR: 2,15, 2,12 (2s,  $(CH_3)_2C=$ ); 1,37 (*s*,  $(CH_3)_3C$ ).  $^{13}C$ -NMR: 155,3 (*s*,  $(CH_3)_2C=$ ); 125,5 (*s*,  $=C(S)_2$ ); 48,1 (*s*,  $(CH_3)_3C$ ); 31,4 (*q*,  $(CH_3)_3C$ ); 25,6, 24,3 (2*q*,  $(CH_3)_2C=$ ). MS: 350 (3,  $M^+$ ), 143 (31), 119 (15), 87 (26), 86 (18), 85 (11), 57 (100).

<sup>11)</sup> Neben *cis*- und *trans*-**12f** wurden ca. 10% 2-Phenyl-dithioproionsäure-methylester (**14d**) gebildet (s. Tab. 2).

<sup>12)</sup> Neben *cis*- und *trans*-**12h** wurden ca. 5% 2,3-Dimethyl-dithiobuttersäure-methylester (**14f**) gebildet (s. Tab. 2).

$J = 7.5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,23 (s,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz): 162,6 (s, C(2)); 133,6, 131,0, 128,4, 128,2 (6 arom. C); 86,6 (s, C(4)); 68,3 (d, C(5)); 33,3 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 20,1, 19,4 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 17,4 (q,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ); 15,0 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 265 (3,  $M^+$ ), 174 (14), 173 (100), 158 (60), 132 (10), 131 (25), 119 (10), 104 (64), 77 (14), 72 (10), 71 (11), 59 (11), 55 (26). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  (265,44): C 63,35, H 7,21, N 5,28, S 24,15; gef.: C 63,06, H 7,01, N 5,15, S 24,01.

**trans-12h**: IR: 3070w, 2970s, 2950m, 2930m, 2880w, 1610m, 1605m, 1585m, 1493w, 1465w, 1450s, 1392w, 1385m, 1317w, 1180m, 1090w, 1045w, 1005w, 958s, 695m, 670m, 617m.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz): 7,9–7,75 (m, 2 arom. H); 7,65–7,3 (m, 3 arom. H); 4,93 (s,  $\text{H--C(5)}$ ); 2,20 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2,10 (sept.,  $J = 7.5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,51 (s,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ); 1,05, 1,02 (2d,  $J = 7.5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz): 161,9 (s, C(2)); 133,4, 131,0, 128,4, 128,2 (6 arom. C); 87,0 (s, C(4)); 64,0 (d, C(5)); 36,0 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 18,4, 18,3 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 17,9 (q,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ); 16,4 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 265 (3,  $M^+$ ), 175 (10), 174 (14), 143 (100), 158 (64), 131 (20), 119 (17), 104 (62), 77 (13), 75 (10), 72 (17), 71 (15), 55 (19). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  (265,44): C 63,35, H 7,21, N 5,28, S 24,15; gef.: C 63,30, H 7,11, N 5,33, S 24,02.

2.8. 4,5-Dihydro-4-methyl-5-methylthio-2-phenyl-4-vinyl-1,3-thiazol (*cis*/*trans*-12i). Nach *Vorschrift a* wurden 500 mg (2,1 mmol) **9e** mit 2,5 mmol MeLi umgesetzt. Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  12:1 ergab 157 mg (21%) *cis*-12i und 130 mg (17%) *trans*-12i als farblose Öle (dest. bei  $70^\circ/0,02$  Torr)<sup>13</sup>. *cis*-12i: IR: 3090w, 3065w, 2980m, 2920m, 1608m, 1598m, 1578m, 1490m, 1450s, 1405w, 1365w, 1315w, 1178w, 1125w, 1075w, 1020w, 990m, 967s, 930m, 832m, 690s, 660w, 625w.  $^1\text{H}$ -NMR: 8,0–7,8 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 6,4–6,05 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 5,8–5,15 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 4,70 (s,  $\text{H--C(5)}$ ); 2,03 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,47 (s,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz): 163,9 (s, C(2)); 138,2 (d,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 133,2, 131,3, 128,5, 128,2 (6 arom. C); 114,4 (t,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 84,7 (s, C(4)); 66,2 (d, C(5)); 25,6 (q,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ); 14,2 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 249 (1,  $M^+$ ), 158 (12), 157 (100), 156 (31), 116 (33), 115 (10), 104 (18), 99 (12).

*trans*-12i: IR: 3090w, 3060w, 2980m, 2920w, 1598m, 1577m, 1490w, 1450s, 1370w, 1312w, 1185w, 1075w, 1025w, 1000w, 990w, 965s, 930m, 855w, 825w, 690s, 665w, 615w.  $^1\text{H}$ -NMR: 7,95–7,8 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 6,2–5,85 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 5,4–5,0 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 4,76 (s,  $\text{H--C(5)}$ ); 2,15 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,65 (s,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz): 165,3 (s, C(2)); 140,9 (d,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 133,0, 131,4, 128,5, 128,2 (6 arom. C); 113,6 (t,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ); 83,8 (s, C(4)); 66,4 (d, C(5)); 21,4 (q,  $\text{CH}_3\text{--C(4)}$ ); 15,5 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 249 (1,  $M^+$ ), 158 (14), 157 (100), 156 (35), 116 (38), 115 (11), 104 (20), 99 (12). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NS}_2$  (249,40): C 62,61, H 6,06, N 5,62, S 25,71; gef.: C 62,53, H 6,28, N 5,55, S 25,61.

2.9. 4,5-Dihydro-4,4,5-trimethyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (**16a**). Nach *Vorschrift b* wurde 1,0 g (4,5 mmol) **9a** mit 5,4 mmol MeLi und 9 mmol MeI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  20:1 wurden 1,0 g (88%) **16a** als farbloses Öl erhalten. IR: 3070w, 2995s, 2940m, 2930m, 2880w, 1600s, 1580s, 1492m, 1450s, 1390m, 1378m, 1365m, 1320w, 1180m, 1105m, 1080m, 1008w, 960s, 695m, 675m, 625m.  $^1\text{H}$ -NMR: 7,95–7,65 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 2,16 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,80 (s,  $\text{CH}_3\text{--C(5)}$ ); 1,60, 1,33 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(4)}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR: 163,5 (s, C(2)); 133,3, 131,0, 128,3, 127,8 (6 arom. C); 81,5 (s, C(4)); 76,5 (s, C(5)); 23,1, 23,0, 22,9 (3q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(4)}$ ,  $\text{CH}_3\text{--C(5)}$ ); 15,3 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 251 (< 1,  $M^+$ ), 204 (10), 203 (10), 188 (28), 146 (11), 145 (100), 105 (16), 104 (68), 103 (35), 101 (35), 100 (46), 99 (12), 86 (13), 85 (87), 77 (37), 76 (18), 67 (22), 59 (37), 58 (15), 57 (14), 53 (10), 51 (26). Anal. ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NS}_2$  (251,42): C 62,11, H 6,81, N 5,57, S 25,51; gef.: C 62,21, H 6,89, N 5,30, S 25,30.

2.10. 5-Ethyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (**16b**). Nach *Vorschrift b* wurden 400 mg (1,8 mmol) **9a** mit 2,2 mmol MeLi und 3,6 mmol EtI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1 wurden 420 mg (87%) **16b** als farbloses Öl erhalten. IR: 3060w, 2980s, 2930m, 2915m, 2875w, 1593s, 1565m, 1490w, 1447s, 1432m, 1417w, 1385m, 1360m, 1310w, 1175m, 1105w, 1000w, 955s, 832m, 690s, 660w, 620m.  $^1\text{H}$ -NMR: 7,95–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,2 (m, 3 arom. H); 2,5–1,8 (m, mit s bei 2,08,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,66, 1,31 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(4)}$ ); 1,20 (t,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ). MS: 265 (< 1,  $M^+$ ), 218 (10), 146 (12), 145 (100), 115 (19), 114 (25), 104 (36), 99 (11), 81 (11), 77 (10), 59 (15). Anal. ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  (265,44): C 63,34, H 7,21, N 5,28, S 24,16; gef.: C 63,34, H 6,96, N 5,31, S 24,40.

2.11. 5-Allyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (**16c**). Nach *Vorschrift b* wurden 500 mg (2,3 mmol) **9a** mit 2,7 mmol MeLi und 4,6 mmol Allyl-bromid umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  20:1 wurden 490 mg (78%) **16c** als farbloses Öl erhalten. IR: 3090w, 3070w, 2985s, 2940m, 2930m, 1642w, 1598s, 1580s, 1490m, 1450s, 1435m, 1420m, 1385m, 1365m, 1317w, 1180m, 1130w, 1080w, 1005m, 960s, 925m, 692s, 675m, 622m.  $^1\text{H}$ -NMR: 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,55–7,3 (m, 3 arom. H); 6,3–5,8 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2$ ); 5,35–5,05 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2$ ); 3,2–2,6 (m,  $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2$ ); 2,10 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,65, 1,35 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C(4)}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (50,4 MHz): 163,0 (s, C(2)); 135,0 (d,  $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2$ ); 133,3, 131,3, 128,4, 127,9 (6 arom. C); 118,1 (t,

<sup>13</sup>) Neben *cis*- und *trans*-12i wurden ca. 10% 2-Methyl-3-butendithiosäure-methylester (**14g**) gebildet (s. Tab. 2).

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 81,8 (s, C(4)); 80,5 (s, C(5)); 39,8 (t,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ); 24,0, 23,1 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$ ); 15,0 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 277 ( $M^+$  nicht sichtbar), 230 (12), 146 (11), 145 (100), 104 (35), 77 (10). CI-MS: 278 ( $M^+ + 1$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}_2$  (277,44): C 64,93, H 6,90, N 5,05, S 23,11; gef.: C 65,18, H 6,70, N 5,00, S 23,40.

2.12. 4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-methylthio-2-phenyl-5-trimethylsilyl-1,3-thiazol (**16d**). Nach *Vorschrift b* wurden 500 mg (2,3 mmol) **9a** mit 2,7 mmol MeLi und 4,6 mmol  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1 wurden 345 mg (49%) **16d** als farbloses Öl erhalten. IR: 3060w, 2980m (br.), 2920w, 1595m, 1578m, 1490w, 1450w, 1418m, 1382w, 1360m, 1315w, 1175m, 982w, 950s, 890s, 840s, 690s, 620w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,95–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,30 (m, 3 arom. H); 2,00 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,73, 1,35 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$ ); 0,36 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz): 162,7 (s, C(2)); 133,0, 131,0, 128,4, 128,1 (6 arom. C); 85,0 (s, C(4)); 65,7 (s, C(5)); 27,0, 25,3 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$ ); 14,4 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 0,5 (q,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ). MS: 309 (1,  $M^+$ ), 294 (14), 146 (11), 145 (100), 105 (16), 104 (32), 86 (23), 85 (12), 73 (52). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{Si}$  (309,57): C 58,20, H 7,45, N 4,52, S 20,72; gef.: C 58,31, H 7,70, N 4,26, S 20,50.

2.13. 5-Butylthio-4,5-dihydro-4,4,5-trimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (**16e**). Nach *Vorschrift b* wurden 200 mg (0,9 mmol) **9a** mit 1,1 mmol BuLi und 1,8 mmol MeI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  15:1 wurden 223 mg (84%) **16e** als farbloses Öl (dest. bei 135°/0,06 Torr) erhalten. IR: 3060w, 2960s, 2930s, 2875m, 1593m, 1575m, 1490w, 1465m, 1448s, 1385w, 1373w, 1360m, 1075m, 1000w, 952s, 920w, 690s, 620w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,95–7,75 (m, 2 arom. H); 7,55–7,25 (m, 3 arom. H); 2,65 (t,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2,0–1,1 (m, mit s bei 1,80 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ), bei 1,57 und 1,36 ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$ ) und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ; 13 H); 0,86 (t,  $J = 7,5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz): 164,1 (s, C(2)); 133,6, 131,1, 128,4, 128,0 (6 arom. C); 81,6 (s, C(4)); 76,3 (s, C(5)); 31,7 (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 31,0 (t,  $\text{CH}_2$ ); 24,2 (q,  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 23,0, 22,7 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(4)$ ); 22,2 (t,  $\text{CH}_2$ ); 13,7 (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ). MS: 293 (< 1,  $M^+$ ), 204 (15), 146 (12), 145 (100), 104 (27), 101 (25), 77 (13), 67 (20), 59 (27), 57 (10). Anal. ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NS}_2$  (293,50): C 65,48, H 7,89, N 4,77, S 21,85; gef.: C 65,33, H 7,85, N 4,71, S 21,60.

2.14. 4,5-Dihydro-4-isopropyl-4-methyl-5-methylthio-2-phenyl-1,3-thiazol (*cis/trans*-**16f**). Nach *Vorschrift b* wurden 580 mg (2,3 mmol) **9b** mit 2,8 mmol MeLi und 4,6 mmol MeI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  40:1 wurden 291 mg (45%) *cis*-**16f** und 232 mg (36%) *trans*-**16f** als farblose Öle erhalten. *cis*-**16f**: IR: 3070w, 2990s, 2970s, 2930m, 2880w, 1610m, 1602s, 1580m, 1477w, 1450s, 1390m, 1380m, 1370m, 1318w, 1092s, 1078s, 1005w, 960s, 695s, 675m, 620m.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 2,62 (sept.,  $J = 7,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,18 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,91 (s,  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 1,35, 1,10 (2d,  $J = 7,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 1,18 (s,  $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ : 161,4 (s, C(2)); 133,5, 130,7, 128,2, 127,7 (6 arom. C); 85,6 (s, C(4)); 78,5 (s, C(5)); 33,7 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 23,3 (q,  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 21,5, 18,4 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 15,4 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 13,2 (q,  $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ ). MS: 279 (< 1,  $M^+$ ), 190 (17), 189 (23), 188 (100), 173 (28), 158 (19), 104 (27), 86 (13), 85 (26), 77 (17), 71 (11), 59 (24), 55 (13), 51 (13). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NS}_2$  (279,50): C 64,47, H 7,57, N 5,01, S 22,95; gef.: C 64,26, H 7,32, N 4,78, S 22,70.

*trans*-**16f**: IR: 3070w, 2990s, 2975s, 2930m, 2880w, 1610m, 1600m, 1580m, 1493w, 1450s, 1395w, 1380m, 1375m, 1318w, 1105w, 1080s, 1045w, 1005w, 957s, 695m, 675m, 625w, 615w.  $^1\text{H-NMR}$ : 7,9–7,7 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 2,33 (sept.,  $J = 7,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 2,30 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 1,85 (s,  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 1,35 (s,  $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ ); 1,25, 1,08 (2d,  $J = 7,5$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  (50,4 MHz): 162,5 (s, C(2)); 133,8, 130,9, 128,3, 128,0 (6 arom. C); 85,8 (s, C(4)); 75,5 (s, C(5)); 32,3 (d,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 25,2 (q,  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); 20,9, 18,5 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ); 16,6 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 14,1 (q,  $\text{CH}_3-\text{C}(4)$ ). MS: 279 (< 1,  $M^+$ ), 190 (10), 189 (23), 188 (100), 173 (10), 172 (11), 121 (16), 104 (22), 86 (10), 85 (22), 77 (18), 69 (12), 59 (15), 55 (13), 51 (11). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NS}_2$  (279,50): C 64,47, H 7,57, N 5,01, S 22,95; gef.: C 64,64, H 7,31, N 5,12, S 22,70.

In analoger Weise wurde **9b** mit MeLi und anschliessend mit  $(\text{D}_3)\text{MeI}$  umgesetzt. Anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $(\text{D}_3)$ -*cis*-**16f** und  $(\text{D}_3)$ -*trans*-**16f** wurden die  $\text{CH}_3-\text{C}(5)$  in *cis*-**16f** und *trans*-**16f** zugeordnet.  $(\text{D}_3)$ -*cis*-**16f**: IR: Zusätzliche Banden bei 2255, 2240, 2150.  $^1\text{H-NMR}$ : Restsignal bei 1,91 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ : Restsignal bei 23,3 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); m bei 78,5 (C(5)). MS: 282 (< 1,  $M^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{D}_3\text{NS}_2$  (282,47): C 63,78, N 4,95, S 22,70; gef.: C 63,78, N 4,75, S 22,51.

$(\text{D}_3)$ -*trans*-**16f**: IR: Zusätzliche Banden bei 2255, 2240, 2130.  $^1\text{H-NMR}$ : Restsignal bei 1,85 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ : Restsignal bei 25,2 ( $\text{CH}_3-\text{C}(5)$ ); m bei 75,5 (C(5)). MS: 282 (< 1,  $M^+$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{D}_3\text{NS}_2$  (282,47): C 63,78, N 4,95, S 22,70; gef.: C 64,04, N 4,80, S 22,46.

2.15. 1-(2-Hydroxyethyl)thio-2-methyl-1-(methylthio)prop-1-en (= 5-methyl-4-methylthio-3-thiahex-4-enol; **17a**). Nach *Vorschrift b* wurden 500 mg (2,3 mmol) **9a** mit 2,8 mmol MeLi umgesetzt. Danach wurde während 5 min ein schwacher Strom Ethylen-oxid in die Lsg. eingeleitet und über Nacht weitergerührt. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  2:1 wurden 43 mg (8%) **12a** und 178 mg (54%) **17a** als farbloses Öl (dest. bei 140°/15 Torr) erhalten. IR: 3460w (br.), 3000s, 2920s, 2880m, 2850w, 1434m, 1420m, 1403m, 1385m, 1368m, 1327w, 1275w, 1058s, 1015m, 937m, 887m.  $^1\text{H-NMR}$ : 3,63 (t,  $J = 6$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2,90 (t,  $J = 6$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 2,23 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2,05 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 2,3–1,8 (br., OH; verschwindet bei Zugabe von  $\text{D}_2\text{O}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR: 146,2 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 123,2 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 60,9 (t,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 36,3 (t,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ); 24,0, 23,7 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 17,1 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). CI-MS: 179 ( $M^+ + 1$ ). Anal. ber. für  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OS}_2$  (178,32): C 47,15, H 7,90, S 35,96; gef.: C 47,02, H 7,98, S 35,70.

2.16. 1-(tert-Butyl)thio-2-methyl-1-(methylthio)prop-1-en (**17b**). Nach *Vorschrift b* wurden 300 mg (1,36 mmol) **9a** mit 1,6 mmol (*t*-Bu)Li und 2,7 mmol MeI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  wurden 80 mg (21%) **12e** und 173 mg (67%) **17b** als gelbliches Öl (dest. bei  $110^\circ/15$  Torr) erhalten. IR: 2960s, 2920s, 2860s, 1472w, 1455m, 1435m, 1395w, 1365s, 1160s, 1072w, 970w, 955w, 855m.  $^1\text{H}$ -NMR: 2,30 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2,11, 2,10 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 1,38 (s,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ). MS: 190 (11,  $M^+$ ), 134 (28), 87 (12), 86 (100), 85 (12), 71 (11), 57 (37). Anal. ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_2$  (190,37): C 56,78, H 9,53, S 33,69; gef.: C 57,07, H 9,71, S 33,41.

2.17. 2-Methyl-1-methylthio-1-(phenylthio)prop-1-en (**17c**). Nach *Vorschrift b* wurden 600 mg (2,7 mmol) **9a** mit 3,2 mmol PhLi und 5,4 mmol MeI umgesetzt. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  mit Pentan wurden 500 mg (87%) **17c** als leicht gelbes Öl isoliert. IR: 3080w, 3070w, 3000m, 2930s, 2860w, 1590s, 1480s, 1447s, 1370m, 1090m, 1075m, 980w, 960w, 893m, 695m.  $^1\text{H}$ -NMR: 7,40 (s, 5 arom. H); 2,22 (s,  $\text{CH}_3\text{S}$ ); 2,15, 2,10 (2s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR: 147,5 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 136,5, 128,6, 127,1, 125,3 (6 arom. H); 122,0 (s,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 24,6, 23,5 (2q,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}$ ); 17,0 (q,  $\text{CH}_3\text{S}$ ). MS: 210 (38,  $M^+$ ), 101 (100), 86 (16), 85 (22), 77 (100), 71 (19), 69 (11), 65 (12), 61 (35), 59 (24), 53 (21), 51 (18). Anal. ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2$  (210,36): C 62,81, H 6,71, S 30,48; gef.: C 62,54, H 6,56, S 30,70.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Ed. D. Klamann, G. Thieme, Stuttgart, 1985, Band E11.
- [2] A. Thuillier, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 23, 253.
- [3] D. Paquer, M. Vazeux, *J. Metallorg. Chem.* **1977**, 140, 257.
- [4] A. I. Meyers, T. A. Tait, D. L. Comins, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 4657.
- [5] P. Beak, J. W. Worley, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 597.
- [6] P. Beak, J. Yamamoto, Ch. J. Upton, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3052.
- [7] D. Paquer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 1439.
- [8] P. Metzner, J. Vialle, A. Vibet, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4295.
- [9] S. H. Bertz, G. Dabbagh, M. Williams, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4415.
- [10] L. Léger, M. Saquet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, 657.
- [11] L. Léger, M. Saquet, A. Thuillier, S. Julia, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 96, 313.
- [12] S. Masson, M. Saquet, A. Thuillier, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2949.
- [13] P. Wipf, Ch. Jenny, H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [14] M. Dagonneau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, II-269.
- [15] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 374.
- [16] Ch. Jenny, R. Prewé, J. H. Bieri, H. Heimgartner, in Vorbereitung.
- [17] L.-I. Olsson, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, 31, 639.
- [18] Ch. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 174.