

115. 1,3-Dipole mit zentralem S-Atom aus der Umsetzung von Aziden mit Thiocarbonyl-Verbindungen: Eine unerwartete MeS-Wanderung im Abfangprodukt eines ‘Thiocarbonyl-aminids’ mit Dithiobenzoessäure-methylester¹⁾

von Grzegorz Mlostoń* und Jarosław Romański

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

und Anthony Linden und Heinz Heimgartner*

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

Herrn Professor Dr. Klaus Hartke in Würdigung seiner Beiträge zur Schwefelorganischen Chemie gewidmet

(26.VI.95)

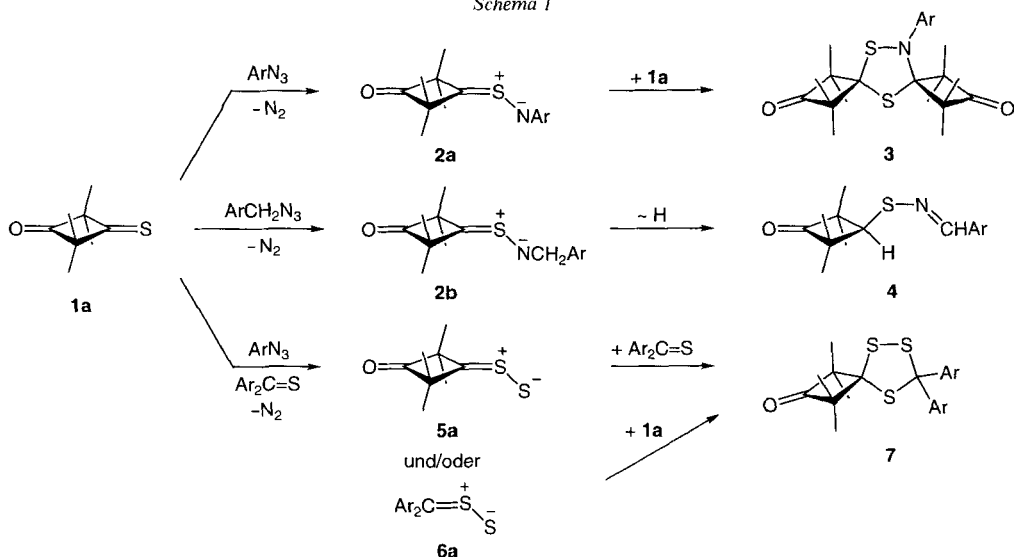
1,3-Dipoles with a Central S-Atom from the Reaction of Azides and Thiocarbonyl Compounds: An Unexpected MeS Migration in the Trapping Product of a ‘Thiocarbonyl-aminide’ with Methyl Dithiobenzoate

Reaction of PhN_3 with *O*-methyl thiobenzoate (**11a**) and thioacetate (**11c**) as well as with the dithio esters **11b, d** at 80° yields the corresponding imidates and thioimides **12** (Scheme 3). The formation of **12** is rationalized by a 1,3-dipolar cycloaddition of the azide and the C=S group followed by successive elimination of N_2 and S. In the three-component reaction of **11b**, PhN_3 , and the sterically crowded thioketone **1a**, 1,2,4-trithiolane **13a** and 1,4,2-dithiazolidine **3a** are formed in addition to **12b** (Scheme 4). The heterocycles **13a** and **3a** are trapping products of **1a** and ‘thiocarbonyl-thiolate’ **5a** and ‘thiocarbonyl-aminide’ **2a** ($\text{Ar}=\text{Ph}$), respectively (Scheme 6). These 1,3-dipoles are formed as reactive intermediates. Surprisingly, in the presence of catalytic amounts of acids, the major product is the (methyldithio)cyclobutyl thioimide of type **14** (Scheme 5), formed by an acid-catalyzed MeS migration in dithiazolidine **17**. A reaction mechanism is proposed in Scheme 7.

1. Einleitung. – Aus verschiedenen Arbeiten geht hervor, dass organische Azide mit Thiocarbonyl-Verbindungen deutlich langsamer reagieren als Diazo-Verbindungen und dass für die Umsetzungen höhere Temperaturen erforderlich sind (vgl. z. B. [1–6]). In den ersten Mitteilungen über Reaktionen mit Aziden wurde nur über die Bildung von Iminen berichtet [1] [2]. Später fanden wir, dass der Verlauf der Reaktion komplexer und die Zahl der Produkte vielfältiger sind als angenommen und sowohl vom eingesetzten Azid als auch von der Thiocarbonyl-Verbindung abhängen. So führten Umsetzungen von Arylaziden mit dem sterisch gehinderten 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**1a**) zum Abfangprodukt **3** des intermediären ‘Thiocarbonyl-aminids’ ((Alkylidensulfonio)aminid) **2a** (Scheme 1). Die Reaktionszeiten waren dabei stark vom Typ des Arylazids abhängig: So reagierte 4-Methoxyphenyl-azid mit **1a** deutlich schneller und 4-Nitrophenyl-azid langsamer als Phenyl-azid selbst [3]. Bei Umsetzungen von **1a** mit Benzyl-aziden wurden erstmals Produkte **4** einer intramolekularen H-Wanderung im intermediären ‘Thiocarbonyl-aminid’ **2b** gefunden [4].

¹⁾ Teilweise von G.M. an der Jahresversammlung der Polnischen Chemischen Gesellschaft in Warschau, September 1994, vorgetragen.

Schema 1

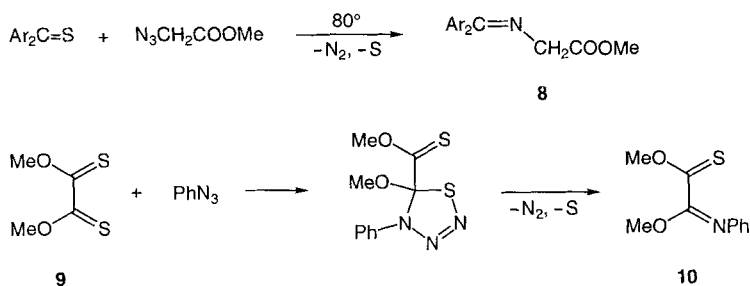


Überraschende Ergebnisse lieferten die Umsetzungen in Dreikomponenten-Systemen, in denen zusätzlich zu **1** und Aryl-azid ein aromatisches Thioketon vorlag [7] [8]. Als Hauptprodukte wurden dabei 1,2,4-Trithiolane vom Typ **7** erhalten, deren Bildung über 1,3-dipolare Cycloadditionen von intermediären 'Thiocarbonyl-thiolaten' **5** und/oder **6** erklärt wurde.

Bei der Umsetzung von 2-Azidocarbonsäure-ester, z. B. Azidoessigester, mit Thioketonen erhielt man 2-(*N*-Methylenamino)carbonsäure-ester **8**, die als wertvolle Bausteine für organische Synthesen verwendet werden können [9] (Schema 2).

In der vorliegenden Arbeit stellen wir neue Reaktionen von Aryl-aziden mit Mono- und Dithiobenzoesäure-estern vor. Im Gegensatz zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen mit Thioketonen sind entsprechende Umsetzungen mit Thiosäure-Derivaten fast unbekannt. Unseres Wissens wurde das einzige Beispiel vor einigen Jahren von *Hartke* und Mitarbeitern in einer kurzen Mitteilung beschrieben [10]: Sie erhielten aus Phenyl-azid (PhN_3) und Thiooxalsäure-*O,O*-dimethylester (**9**) die entsprechenden Imidate (Imidsäure-ester) **10** (Schema 2), die bei der Aufarbeitung (Chromatographie an SiO_2) zu den Keto-Verbin-

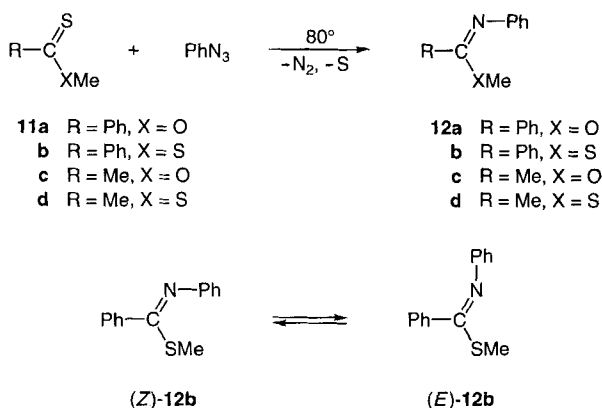
Schema 2



dungen hydrolysiert wurden. Aufgrund unserer bisherigen Ergebnisse konnte erwartet werden, dass bei Umsetzungen von Dithiocarbonsäure-estern mit Aziden *N*-substituierte Derivate von Imidsäure-thioestern (Thioimide) gebildet werden. Diese Verbindungsklasse ist sowohl von theoretischem (s. z. B. [11]) als auch von synthetisch-präparativem Interesse. Thioimide, die auf verschiedenen Wegen zugänglich sind [12], fanden Verwendung in der Naturstoffsynthese, z. B. in Alkaloid-Synthesen [13]. Die Herstellung von Imidaten und Thioimidaten *via* 1,3-dipolare Cycloaddition von Aziden mit Mono- und Dithiosäure-estern wurde bisher nicht ausgenutzt.

2. Resultate. – 2.1. *Umsetzungen im Zweikomponenten-Gemisch.* Sowohl Mono- als auch Dithiobenzoessäure-methylester (**11**, X=O bzw. S) setzten sich mit PhN₃ viel langsamer um als aromatische Thioketone, so dass die Reaktionen bei 80° mehrere h dauerten. In allen Fällen bildete sich elementarer S, und die volumetrische Bestimmung des freigesetzten N₂ ergab fast äquimolare Mengen. Als einziges organisches Produkt wurden die entsprechenden Methylimidate bzw. -thioimide **12** erhalten (Schema 3). Die Umsetzungen wurden ohne Lösungsmittel in überschüssigem PhN₃ bei 80° durchgeführt²⁾. Unter

Schema 3



diesen Bedingungen ist ein Reaktionsweg unter Bildung eines Nitrens praktisch auszuschliessen. Die Isolierung der Produkte erfolgte chromatographisch (SiO₂); nur im Falle des leicht zersetzlichen **12c** wurde das Produkt mittels Vakuumdestillation gereinigt.

Die Verbindungen **12** zeichnen sich im ¹H-NMR-Spektrum durch charakteristische Signale für die MeX-Gruppe aus: Während die MeO-Absorptionen von **12a** und **12c** als scharfes *s* bei ca. 3,9 ppm erscheinen, wird für die MeS-Gruppe von **12b** ein breites Signal um 2,35 ppm beobachtet. Die MeS-Gruppe im Essigsäure-Derivat **12d** absorbiert dagegen wieder als scharfes *s* bei 2,4 ppm. Die Verbreiterung des Signals bei **12b** ist mit der gegenseitigen Umwandlung von (*E/Z*)-Isomeren zu erklären. Walter und Meese zeigten [16], dass **12b** bei –30° in CDCl₃ als (*E/Z*)-Gemisch im Verhältnis von 19:6 vorliegt, wobei das *s* für MeS bei 2,55 bzw. 2,06 ppm erscheint. Das gleiche Phänomen wurde

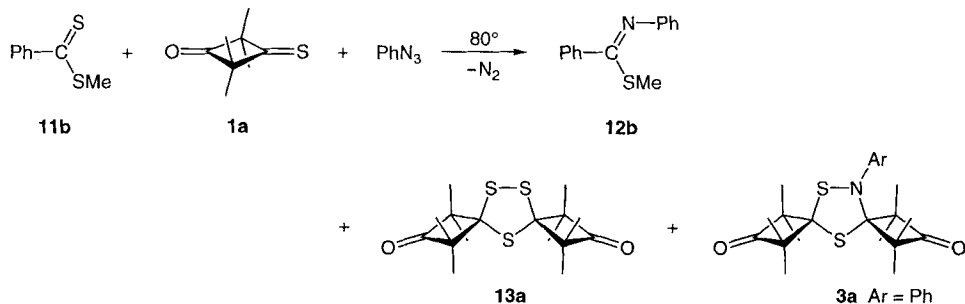
²⁾ PhN₃ allein ist bei 80° stabil und kann bei dieser Temperatur unzersetzt gehandhabt werden [14]. Die Zersetzung unter Bildung von Phenylnitren erfolgt erst bei deutlich höheren Temperaturen (vgl. dazu [15]).

später von denselben Autoren mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigt [11]. Für das O-Analogon **12a** trat dagegen auch bei -50° im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein MeO-Signal auf, das dem (*E*)-Isomeren zugeschrieben wurde. Im IR-Spektrum weisen die Verbindungen **12** charakteristische, intensive Absorptionsbanden für die (C=N)-Bindung auf, die bei den Imidaten **12a** und **12c** um 1660 und bei den Thioimidaten **12b** und **12d** um 1620 cm^{-1} liegen.

2.2. Umsetzungen im Dreikomponenten-Gemisch. Wie in der Einleitung erwähnt, verlaufen Umsetzungen von organischen Aziden mit Thioketonen über intermediär gebildete ‘Thiocarbonyl-aminide’ (*Schema 1*). Mit dem Ziel, diese 1,3-dipolaren Zwischenprodukte mit anderen Dipolarophilen abzufangen, wurde PhN_3 mit dem sterisch gehinderten Thioketon **1a** in Gegenwart von Methyl-dithiobenzoat (**11b**) bei 80° umgesetzt (vgl. [8]). Da in der Reaktivitätsreihe von Thiocarbonyl-Verbindungen gegenüber ‘Thiobenzophenon-methanid’ Dithioester und **1a** ähnliche Werte zeigten [17], wurde angenommen, dass das gebildete ‘Thiocarbonyl-aminid’ **2a** entweder von **1a** oder von **11b** abgefangen werden kann, bevor der Ringschluss zum Thiaziridin mit anschliessender Eliminierung von S eintritt (vgl. [3] [8]).

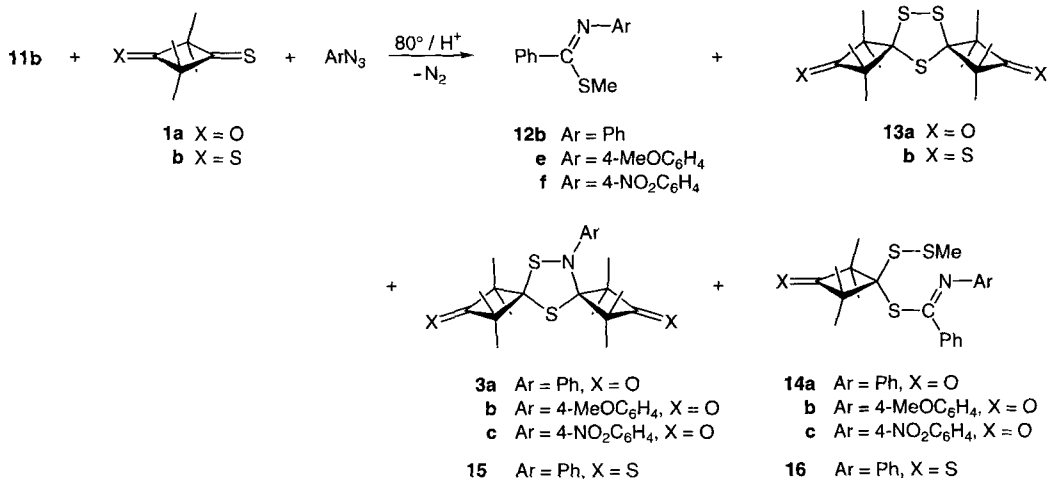
Nach 9 h Erhitzen eines (1:1)-Gemisches von **11b** und **1a** in überschüssigem PhN_3 kam die Reaktion zum Stillstand, nachdem *ca.* 70% der erwarteten N_2 -Menge freigesetzt worden war. Übliche Aufarbeitung lieferte **12b** und das symmetrische 1,2,4-Trithiolan **13a** im molaren Verhältnis 1:0,5; in geringer Menge lag zusätzlich das Dithiazolidin **3a** ($\text{Ar}=\text{Ph}$) vor (*Schema 4*). Die Isolierung der Produkte erfolgte mittels präp. DC (SiO_2). In getrennten Versuchen wurde gezeigt, dass bei Umsetzungen mit PhN_3 **1a** und **11b** tatsächlich etwa gleich rasch reagieren. Im Falle von **1a** wurde das intermediär gebildete **2a** mit hoher Ausbeute unter Bildung von **3a** abgefangen [3] (*Schema 1*). Das Trithiolan **13a** wurde dagegen nicht gefunden. Andererseits lieferte die Umsetzung von PhN_3 mit **11b** nur das Thioimidat **12b** (s. *Kap. 2.1*).

Schema 4



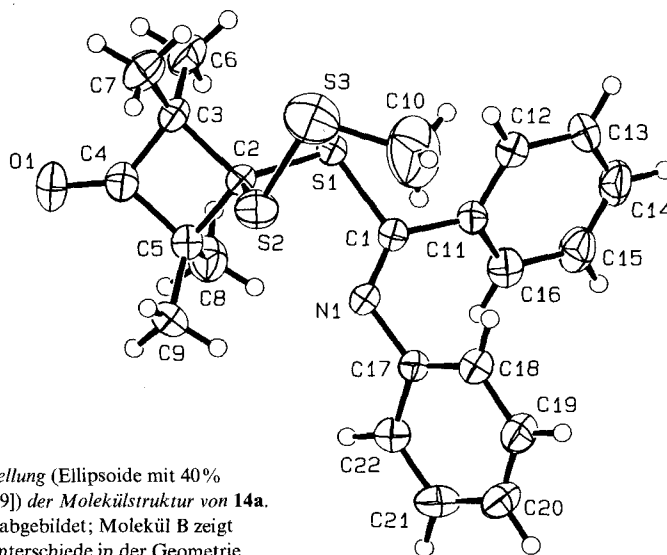
Wie im Falle von ‘Thiocarbonyl-methaniden’ gezeigt wurde [18], haben protische Verbindungen einen grossen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion. Auch bei der hier beschriebenen Dreikomponenten-Reaktion wurde in Gegenwart von katalytischen Mengen protischer Verbindungen ein ganz anderer Verlauf festgestellt. Als Hauptprodukte wurden nämlich überraschend Umlagerungsprodukte vom Typ **14** gefunden (*Schema 5*).

Schema 5



In einem typischen Versuch mit **1a**, **11b** und PhN₃ in Gegenwart katalytischer Mengen von Dithiobenzoesäure und Diphenylmethanol wurden mittels ¹H-NMR die folgenden Ausbeuten der Produkte bestimmt: **12b** 14%, **13a** 24%, **3a** 14% und **14a** 41%. Die analoge Reaktion mit **1b** lieferte ähnliche Ergebnisse (→ **12b/13b/15/16**). Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgte mittels präp. DC.

Die Umlagerungsprodukte vom Typ **14** zeichnen sich im ¹H-NMR-Spektrum durch scharfe *s* für MeS bei ca. 2,50 ppm aus. Von den vier Me-Gruppen des Cyclobutan-Ringes absorbieren zwei als scharfe *s* bei ca. 1,50 ppm, während die beiden andern als breites *s* um 1,60 ppm erscheinen. Ausserdem tritt im IR-Spektrum wieder die intensive (C=N)-Absorption der Thioimide bei 1620–1610 cm⁻¹ auf. Die EI-MS sind durch das Auftreten des Piks für [Ar–N≡CPh]⁺ charakterisiert.



Figur. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit [19]) der Molekülstruktur von **14a**. Es ist nur Molekül A abgebildet; Molekül B zeigt keine signifikanten Unterschiede in der Geometrie.

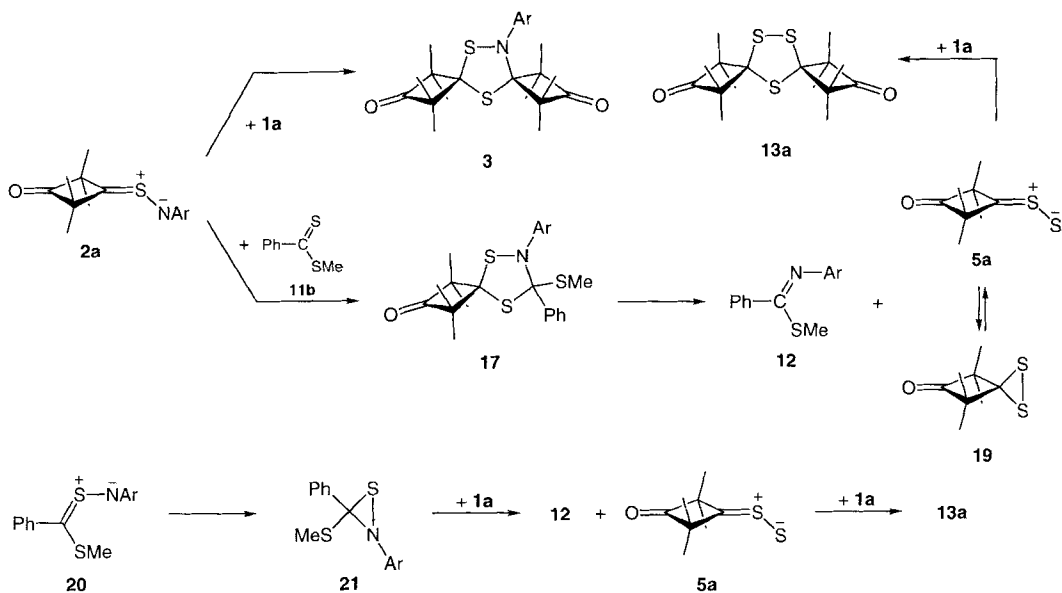
Die Struktur **14a** wurde mittels *Röntgen*-Kristallstrukturbestimmung abgeleitet (*Figur*). In der asymmetrischen Einheit von **14a** befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die aber keine signifikanten Unterschiede in der Geometrie aufweisen. Bemerkenswert an der Struktur ist einerseits die Geometrie der Disulfid-Gruppe, mit einem Torsionswinkel C(2)–S(2)–S(3)–C(10) von *ca.* 100°. Andererseits weicht die (C=N)-Gruppe geringfügig aus der Planarität ab (S(1)–C(1)–N(1)–C(17) –173,5 (3) bzw. –173,1 (3)° und C(11)–C(1)–N(1)–C(17) 11,1 (7) bzw. 11,5 (6)° für die Moleküle A und B). Die beiden Ph-Gruppen befinden sich auf der gleichen Seite der (C=N)-Bindung (*cis*-ständig).

Die Strukturen der Produkte vom Typ **3** und **13** sind schon in früheren Arbeiten diskutiert worden [3] [8].

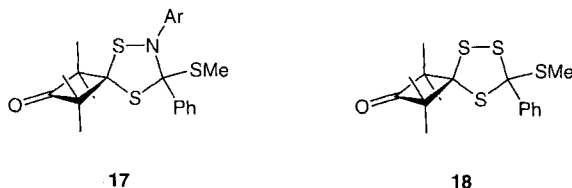
3. Diskussion. – Die Bildung von Imidaten **12** in der Zweikomponenten-Reaktion ist über eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Aryl-azids an die (C=N)-Bindung von **11**, gefolgt von N₂- und S-Eliminierung, zu erklären (vgl. [4] und dort zit. Lit.). Im Dreikomponenten-Gemisch aus **1a**, **11b** und PhN₃ wurden neben dem erwarteten **12b** zwei weitere Produkte **3a** und **13a** gefunden. Beim Dithiazolidin **3a** handelt es sich um das Abfangprodukt des intermediär gebildeten 'Thiocarbonyl-aminids' **2a** (Ar=Ph) durch **1a** [3] (*Schema 6*). Die Bildung des Trithiolans **13a** beweist das Auftreten des 'Thiocarbonyl-thiolats' **5a**, das durch **1a** abgefangen wird (vgl. [8]).

Dithiocarbonsäure-ester sind als reaktive Dipolarophile beschrieben worden, die z. B. mit 'Thiocarbonyl-Yliden' zu stabilen 1,3-Dithiolanen reagieren [20]. Es ist deshalb erstaunlich, dass im Dreikomponenten-Gemisch weder Dithiazolidine **17** noch Trithiolane vom Typ **18**, die Abfangprodukte der 'Thiocarbonyl-aminide' **2a** bzw. 'Thiocarbonyl-thiolate' **5a** mit **11b**, nachgewiesen werden konnten. Möglich ist allerdings, dass **17**

Schema 6

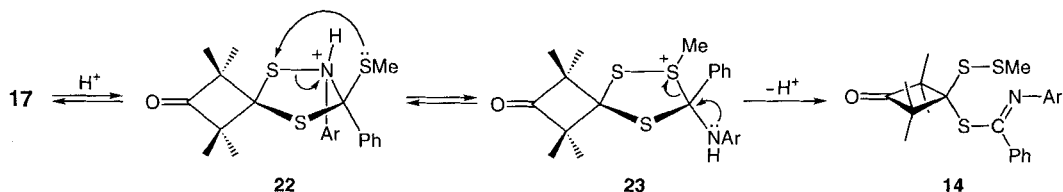


und **18** zwar gebildet werden, unter den Reaktionsbedingungen aber wieder zerfallen (*Schema 6*)³⁾. Bei diesem Zerfall entsteht das Imidat **12** und das Dithiiran **19**, das im Gleichgewicht mit dem reaktiven Dipol **5a** vorliegt (vgl. dazu [22] [23]). Der letztere wird mit **1a** zum Trithiolan **13a** abgefangen. Eine alternative Bildung von **12** und **13a** könnte aus der Addition von **11b** mit PhN_3 erfolgen, wobei das intermediäre ‘Thiocarbonyl-aminid’ **20** sehr schnell zum Thiaziridin **21** cyclisiert und unter S-Übertragung **12** und **5a** bildet. Da beide Reaktionswege zu denselben Produkten führen, kann keinem der Vorzug gegeben werden.



Die säurekatalysierte Dreikomponenten-Reaktion von **11b**, **1a** und ArN_3 liefert den Beweis, dass in diesen Systemen der Reaktionsweg über das Dithiazolidin **17** dominiert, denn *nur aus diesem Zwischenprodukt* können die dazu isomeren Umlagerungsprodukte **14** entstehen. Ein möglicher Reaktionsweg führt über eine MeS-Wanderung unter Bruch der N,S-Bindung von **17** (*Schema 7*). Welche Rolle der Katalysator spielt, ist nicht endgültig geklärt. Ein plausibler Vorschlag ist, dass durch Protonierung von **17** ($\rightarrow$ **22**) die Wanderung von MeS *via* **23** erleichtert wird. Es ist bemerkenswert, dass die Umlagerung $\mathbf{17} \rightarrow \mathbf{14}$ am effizientesten durch ein Gemisch von Dithiobenzoesäure und Diphenylmethanol (Benzhydrol) katalysiert wurde⁴⁾. Andererseits bildete sich in Gegenwart katalytischer Mengen CF_3COOH keine Spur von **14**.

Schema 7

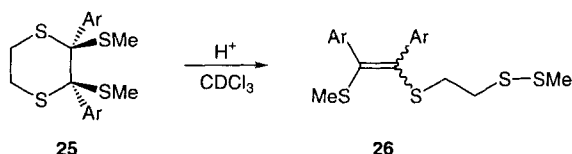


Eine ähnliche MeS-Wanderung wurde vor kurzem von *Bien* und *Hartke* beobachtet [24] (*Schema 8*): 1,4-Dithiane vom Typ **25** lagerten sich in Gegenwart von katalytischen Mengen Säure bei Raumtemperatur langsam in die Disulfide **26** um. Auch hier wurde eine Wanderung einer MeS-Gruppe zu einem Dithian-S-Atom im protonierten Molekül postuliert.

³⁾ Es ist bekannt, dass die Addukte von Nitronen mit Thioketonen (1,4,2-Oxathiazolidine) in Lösung bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit den Edukten stehen [21].

⁴⁾ Auch *t*-BuOH und Benzoesäure erwiesen sich als geeignete Katalysatoren; die Ausbeute an **14** war allerdings niedriger.

Schema 8



Wir danken dem *Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (KBN, Gesuch Nr. 2P30305905), dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. S. [3] [25]. Chromatographische Aufarbeitung auf SiO_2 -Platten (präp. DC). NMR-Spektren: in CDCl_3 . EI-MS: *LKB-2091*; bei 15 oder 70 eV, 110°; in m/z (rel. %).

2. *Ausgangsmaterialien*. Aryl-azide und Thiocarbonyl-Verbindungen wurden nach früher beschriebenen Methoden hergestellt: *Phenyl-azid* (PhN_3) [14] [26], *4-Methoxyphenyl-* und *4-Nitrophenyl-azid* [27], *2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon* (**1a**) und *2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dithion* (**1b**) [28], *O-Methyl-thiobenzoat* (**11a**) aus Methyl-benzoat durch Behandlung mit *Lawesson-Reagenz* in Toluol [29] und *O-Methyl-thioacetat* (**11c**) durch Umesterung von Methyl-dithioacetat (**11d**) [30]. Die Synthesen von *Methyl-dithiobenzoat* (**11b**) und Methyl-dithioacetat (**11d**) erfolgten nach dem Verfahren von *Davy* [31] direkt aus den entsprechenden Carbonsäuren; *Dithiobenzoessäure* wurde frisch aus PhMgCl und CS_2 bereitet [32].

3. *Umsetzungen von Zweikomponenten-Gemischen*. *Allgemeine Vorschrift*: Jeweils 2 mmol **11** wurden in 1 ml (ca. 1,07 g, 0,9 mmol) frisch destilliertem PhN_3 gelöst und unter Rühren auf 80° (Ölbäd) erwärmt. Die langsame N_2 -Entwicklung wurde volumetrisch verfolgt und das Gemisch so lange erwärmt (Angabe der Reaktionszeit bei den einzelnen Verbindungen), bis die Gasentwicklung zum Stillstand kam. Überschüssiges PhN_3 und andere flüchtige Anteile des Gemisches wurden bei 50°/0,1 Torr entfernt und der ölige Rückstand chromatographisch (**12a, b, d**) oder destillativ (**12c**) gereinigt.

Methyl-N-phenylbenzimidat (**12a**): 24 h, präp. DC (Petrolether/ CH_2Cl_2 2:3); 274 mg (65%) **12a**. Farbloses Öl. Destillation im Kugelrohr bei 90–95°/0,1 Torr ([33]: Sdp. 135°/10 Torr). IR (Film): 1662vs (br., C=N). $^1\text{H-NMR}$: 7,3–6,8, 6,7–6,55 (*m*, 10 arom. H); 3,90 (*s*, MeO).

Methyl-N-phenylthiobenzimidat (**12b**): 24 h, präp. DC (Petrolether/ CH_2Cl_2 13:7); 254 mg (56%) **12b**. Zähes gelbes Öl. Kristallisation aus Pentan bei –10°: Hellgelbe Kristalle. Schmp. 61–63° ([34]: Schmp. 62,5–63,5°). IR (KBr): 1616vs (C=N). $^1\text{H-NMR}$: 7,25–6,5 (*m*, 10 arom. H); 2,32 (br. *s*, MeS).

Methyl-N-phenylacetimidat (**12c**): 16 h, fraktionierte Mikrodestillation bei 85°/15 Torr: 218 mg (73%) **12c**. Farbloses, intensiv riechendes Öl ([35]: Sdp. 78–80°/12 Torr). IR (Film): 1660vs (C=N). $^1\text{H-NMR}$: 7,35–6,95 (*m*, 2 arom. H); 6,9–6,65 (*m*, 3 arom. H); 3,79 (*s*, MeO); 1,79 (*s*, Me).

Methyl-N-phenylthioacetimidat (**12d**): 16 h, präp. DC (Petrolether/ CH_2Cl_2 2:3); 202 mg (56%) **12d**. Farbloses, intensiv riechendes Öl. Destillation im Kugelrohr bei 60°/0,2 Torr (vgl. [36]: Farbloses Öl nach Chromatographie (SiO_2 , AcOEt)). IR (Film): 1622s (C=N). $^1\text{H-NMR}$: 7,4–6,85 (*m*, 2 arom. H); 6,8–6,6 (*m*, 3 arom. H); 2,38 (*s*, MeS); 2,00 (*s*, Me).

4. *Umsetzung des Dreikomponenten-Gemisches aus Methyl-dithiobenzoat* (**11b**), *2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon* (**1a**) und *Phenyl-azid*. In 1 ml frisch destilliertem PhN_3 wurden 336 mg (2,0 mmol) **11b** und 312 mg (2,0 mmol) **1a** gelöst und unter Rühren 8 h auf 80° (Ölbäd) erwärmt (43 ml N_2). Das überschüssige PhN_3 wurde bei 60°/0,1 Torr im Kugelrohr entfernt und der ölige Rückstand mittels $^1\text{H-NMR}$ analysiert (Me-Signale bei 2,5–0,5 ppm): **12b**/1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-5,10,11-trithiadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion (**13a**) 10:4,5 und Spuren von 1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-11-phenyl-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion (**3a**; schwaches *s* bei ca. 0,5 ppm). Die Trennung des Gemisches erfolgte mittels präp. DC (Petrolether/ CH_2Cl_2 7:13; 3malige Entwicklung). Die weniger polare Fraktion (R_f 0,7) lieferte 250 mg (55%) **12b** als gelbes Öl, nach Umlösen aus Pentan bei –10° gelbe Kristalle vom Schmp. 61–63°. Die polare Fraktion (R_f 0,5) ergab 150 mg (43%) **13a** als zähes, farbloses Öl, das nach wenigen h bei RT. kristallisierte. Umkristallisation aus Pentan bei –76° (Trockeneis) lieferte farblose Nadeln vom Schmp. 87–89° (Mischschmp.: keine Depression).

5. Dreikomponenten-Reaktion mit **1a**, **11b** und Aryl-aziden in Gegenwart von Säuren. 5.1. Mit PhN_3 . In 1 ml (ca. 9 mmol) frisch dest. PhN_3 wurden 336 mg (2 mmol) **11b** und 316 mg (2 mmol) **1a** gelöst. Die rote Lsg. wurde mit 30 mg (ca. 0,2 mmol) Dithiobenzoesäure und 36 mg (0,2 mmol) Diphenylmethanol versetzt⁵⁾. Die klare Lsg. wurde auf 80° (Ölbad) erwärmt; nach 8 h waren 54 ml N_2 freigesetzt worden. Flüchtige Anteile des Gemisches wurden bei 60°/0,1 Torr entfernt und der zurückgebliebene, ölige Rückstand mittels ^1H -NMR analysiert (MeS-Absorptionen bei 2,5–0,5 ppm): **12b/13a/3a/14a** 14:24:14:41. Präp. DC (Petrolether/ CH_2Cl_2 1:1) lieferte als Hauptfraktion mit R_f 0,6 460 mg (56%) **14a** als blassgelbes Öl, das über Nacht bei RT. kristallisierte und mit wenig Pentan digeriert wurde: Gelbgrüne Kristalle. Schmp. 123–125°. Umkristallisation aus EtOH ergab analysenreines **14a**. Die Produkte **3a**, **12b** und **13a** wurden nicht präparativ aufgearbeitet.

[2,2,4,4-Tetramethyl-1-(methylthio)-3-oxocyclobutyl]-N-phenylthiobenzimidat (**14a**): Hellgelbe Kristalle. Schmp. 125–126°. IR (KBr): 2996, 1779vs (C=O), 1607s (C=N), 1593, 1483, 1443, 1224, 1025, 953, 772, 767, 705, 691. ^1H -NMR: 7,3–7,25 (m, 5 arom. H); 7,2–7,15 (m, 2 arom. H); 7,0–6,9 (m, 1 arom. H); 6,7–6,65 (m, 2 arom. H); 2,52 (s, MeS); 1,62, 1,50 (2s, je 2 Me). ^{13}C -NMR: 218,8 (s, C=O); 163,0 (s, C=N); 149,5, 135,3 (2s, 2 arom. C); 129,8, 128,8, 128,5, 128,0, 123,4, 120,7 (6d, 10 arom. CH); 74,5 (s, CS_2); 68,3 (s, 2 Me_2C); 24,0 (q, MeS); 23,5 (q, 2 Me); 20,9 (br., 2 Me). EI-MS: 368 (3, $[M - \text{MeS}]^+$), 181 (15), 180 (100, PhCNPh^+), 91 (11), 77 (19). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NOS}_3$ (415,61): C 63,57, H 6,06, N 3,37, S 23,14; gef.: C 63,26, H 6,10, N 3,26, S 23,19.

5.2. Mit 4-Methoxyphenyl-azid. Umsetzung in Analogie zu Exper. 5.1 (6 h) und Chromatographie mit Petrolether/ CH_2Cl_2 1:1: 620 mg (46%) [2,2,4,4-Tetramethyl-1-(methylthio)-3-oxocyclobutyl]-N-(4-methoxyphenyl)thiobenzimidat (**14b**). Zähes, gelbes Öl. Kristallisation aus EtOH: Hellgelbe Kristalle. Schmp. 131–132°. IR (KBr): 2969, 1782vs (C=O), 1622vs (C=N), 1501s, 1464, 1444, 1293, 1240s (MeO), 1222s (MeO), 1180, 1167, 1040, 1029, 956, 910, 838, 701. ^1H -NMR: 7,35–7,25 (m, 5 arom. H); 6,70, 6,63 (AA'BB', 4 arom. H); 3,72 (s, MeO); 2,50 (s, MeS); 1,60 (br. s, 2 Me); 1,50 (s, 2 Me). ^{13}C -NMR: 219,0 (s, C=O); 162,6 (s, C=N); 156,1, 142,7, 135,6 (3s, 3 arom. C); 129,7, 128,6, 127,9, 122,1, 114,1 (5d, 9 arom. CH); 74,5 (s, CS_2); 68,2 (s, 2 Me_2C); 55,4 (q, MeO); 24,0 (q, MeS); 23,5 (q, 2 Me); 21,8 (br., 2 Me). EI-MS: 445 (2, M^+), 398 (5, $[M - \text{MeS}]^+$), 211 (13), 210 (100, $\text{PhCNC}_6\text{H}_4\text{OMe}^+$), 156 (3), 86 (6, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$), 77 (5). Anal. ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{S}_3$ (445,64): C 61,98, H 6,11, N 3,14, S 21,58; gef.: C 62,18, H 6,07, N 3,06, S 21,40.

5.3. Mit 4-Nitrophenyl-azid. Umsetzung in Analogie zu Exper. 5.1 (35 h) und Chromatographie mit Petrolether/ CH_2Cl_2 3:2: 770 mg (56%) [2,2,4,4-Tetramethyl-1-(methylthio)-3-oxocyclobutyl]-N-(4-nitrophenyl)thiobenzimidat (**14c**). Zähes, gelbes Öl, das bei RT. kristallisierte. Umkristallisation aus EtOH: Hellgelbe Kristalle. Schmp. 163–164°. IR (KBr): 2980, 2930, 1782vs (C=O), 1619s (C=N), 1585vs (NO_2), 1512, 1339vs (NO_2), 1230, 1110, 959, 950, 853, 758, 713. ^1H -NMR: 8,07, 6,76 (AA'BB', 4 arom. H); 7,3–7,25 (m, 5 arom. H); 2,53 (s, MeS); 1,60 (br. s, 2 Me); 1,49 (s, 2 Me). ^{13}C -NMR: 217,9 (s, C=O); 167,0 (s, C=N); 155,5, 143,6, 134,4 (3s, 3 arom. C); 130,7, 128,9, 127,9, 125,0, 120,7 (5d, 9 arom. CH); 74,8 (s, CS_2); 68,4 (s, 2 Me_2C); 24,1 (q, MeS); 23,4 (q, 2 Me); 21,9 (br., 2 Me). EI-MS: 460 (< 1, M^+), 413 (2, $[M - \text{MeS}]^+$), 226 (12), 225 (100, $\text{PhCNC}_6\text{H}_4\text{NO}_2^+$), 179 (15), 86 (4, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_3$ (460,61): C 57,36, H 5,25, N 6,08, S 20,88; gef.: C 57,22, H 6,12, N 5,98, S 20,81.

5.4. Umsetzung von **1b**, **11b** und PhN_3 . Umsetzung in Analogie zu Exper. 5.1 (4 h, 53 ml N_2) und Chromatographie mit Petrolether/ CH_2Cl_2 7:3, Fraktion mit R_f 0,6: 350 mg (39%) [2,2,4,4-Tetramethyl-1-(methylthio)-3-thioxocyclobutyl]-N-phenylthiobenzimidat (**16**). Zähes, blassrotes Öl. Umkristallisation aus Pentan mit wenig CH_2Cl_2 bei –10°: Blassrote Kristalle. Schmp. 113–115°. IR (KBr): 2970, 1612s (C=N), 1580, 1480, 1460, 1390, 1370, 1355, 1295, 1225, 1163s (C=S), 955, 775, 760, 710. ^1H -NMR: 7,26 (br. s, 5 arom. H); 7,2–7,15 (m, 2 arom. H); 6,95–6,9 (m, 1 arom. H); 6,7–6,65 (m, 2 arom. H); 2,53 (s, MeS); 1,69 (br. s, 2 Me); 1,58 (s, 2 Me). ^{13}C -NMR: 279,8 (s, C=S); 161,4 (s, C=N); 147,2, 132,9 (2s, 2 arom. C); 127,4, 126,4, 126,1, 125,6, 120,9, 118,3 (6d, 10 arom. CH); 76,1 (s, CS_2); 68,3 (s, 2 Me_2C); 25,2 (q, 2 Me); 23,6 (br. q, 2 Me); 21,7 (q, MeS). CI-MS: 432 (14, $[M + 1]^+$), 260 (100), 214 (58), 180 (9, PhCNPh^+). Anal. ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NS}_4$ (431,67): C 61,21, H 5,84, N 3,24, S 29,17; gef.: C 61,07, H 6,12, N 2,87, S 29,15.

Als Nebenprodukt mit R_f 0,8 wurden 120 mg (16%) 1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-5,10,11-trithiadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dithion (**13b**) als zähes Öl erhalten⁶⁾. Umkristallisation aus EtOH: Blassrote Kristalle.

⁵⁾ Unter den gleichen Bedingungen wurden auch andere Katalysatoren getestet. Mit CF_3COOH (2 Tropfen) konnten im Produkt weder **14a** noch **13a** nachgewiesen werden. Mit Benzoesäure (40 mg, 0,33 mmol) betrug das Verhältnis von **14a/13a** 1,5:1, mit Diphenylmethanol (36 mg, 0,2 mmol) 1:1, mit *t*-BuOH (30 mg, 0,4 mmol) 0,8:1,2, mit einem Gemisch von Benzoesäure (40 mg, 0,44 mmol) und Diphenylmethanol (36 mg, 0,2 mmol) 1:2 und mit Dithiobenzoesäure (30 mg, 0,2 mmol) 5,5:4,5. Die höchsten Ausbeuten an **14a** wurden mit dem Gemisch aus Dithiobenzoesäure/Diphenylmethanol erhalten.

⁶⁾ Als weiteres Nebenprodukt wurde **15** aufgrund der Signale im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert.

Schmp. 69–71°. IR (CHCl₃): 2970, 2928, 1465, 1378, 1300, 1260, 1140, 1095, 1010 (C=S), 865. ¹H-NMR: 1,56, 1,52 (2s, je 4 Me). ¹³C-NMR: 278,9 (s, C=S); 89,6 (s, 2 CS₂); 69,7 (s, 4 Me₂C); 30,1, 25,3 (2q, je 4 Me). CI-MS: 379 (23), 378 (21), 377 (100, [M + 1]⁺), 232 (25), 205 (34, [1b + S + 1]⁺), 191 (19), 173 (18, [1b + 1]⁺). Anal. ber. für C₁₆H₂₄S₅ (376,60): C 51,02, H 6,42, S 42,56; gef.: C 50,81, H 6,59, S 43,01.

6. Röntgen-Kristallstrukturbestimmung von **14a** (s. Tab. und Fig.⁷⁾). Intensitätsmessung und Verfeinerung. Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit CuK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem '12-kW rotating anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsfaktoren und für Absorptionen (empirische Korrekturen) [37] unterzogen. Die Struktur-Aufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [38]. Sie lieferte die Lage der S-, N- und einiger C-Atome. Alle übrigen Nicht-H-Atome wurden in einer Fourier-Erweiterung der Partiallösung lokalisiert [39]. Die Nicht-H-Atome wurden mit anisotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Die meisten H-Atome konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Um jedoch ein akzeptables Verhältnis von Reflexionen zu verfeinerten Parametern zu erhalten, wurden alle H-Atome in geometrisch berechneten Positionen mit einem (C–H)-Abstand von 0,95 Å und zugeordneten fixierten isotropen Temp.-Faktoren mit einem Wert von 1,2 B_{eq} des jeweiligen C-Atoms plziert, wobei die Orientierung der Me–H-Atome derjenigen aus den Differenzelektronendichte-Berechnungen entsprachen.

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindung **14a**

	14a		14a
Kristallisiert aus	EtOH	Temp. [°]	23(1)
Empirische Formel	C ₂₂ H ₂₅ NOS ₃	'Scan'-Typ	ω-2θ
Formelgewicht	415,63	Linearer Absorptionskoeffizient μ (CuK _α) [cm ⁻¹]	31,03
Kristallfarbe	blassgelb	Absorptionskorrektur	0,942, 1,000
Kristallform	Prismen	min, max	
Kristallgrösse	0,27 × 0,30 × 0,38	2θ _{max} [°]	120
Kristallsystem	triclin	Zahl der gemessenen Reflexe	3495
Raumgruppe	P1	Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe	3495
Z	2	Zahl der verwendeten Reflexe (I > 3σ(I))	3443
Ber. Dichte [gcm ⁻³]	1,252	Zahl der Variablen	484
Gitterparameter		R	0,0313
Zahl der zentrierten Reflexe	25	R _w ^{a)}	0,0372
Bereich [°]	93 < 2θ < 96	'Goodness of fit'	3,136
a [Å]	9,618(1)	Final Δ _{max} /σ	0,0002
b [Å]	12,795(2)	Δρ (max, min) [e Å ⁻³]	0,29, -0,17
c [Å]	9,5968(8)		
α [°]	90,326(9)		
β [°]	96,332(9)		
γ [°]	70,014(9)		
Volumen [Å ³]	1102,5(2)		

^{a)} Minimisierte Funktion $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $1/w = \sigma^2(F_o) + (0,005F_o)^2$.

Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet. Die kristallographischen Daten sind in der Tabelle, die Molekülstruktur in der Figur wiedergegeben. Die neutralen Streufaktoren für die schweren Atome wurden aus [40a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [41]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [42]; die Werte für Δf' und Δf'' stammen aus [40b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN-'software'-Pakets [43] und des CRYSTALS-Programmes [44] durchgeführt.

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle; die Routine MISSYM [45] des Programmes PLATON [46] zeigte aber, dass es keine höhere Symmetrie gibt. Zur Bestimmung

⁷⁾ Atomkoordinaten sowie Bindungslängen und -winkel sind beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

der absoluten Konfiguration wurde die Struktur unter Einbezug des Enantiopols oder *Flack's* x -Parameter [47] verfeinert. Da nur *Friedel*-Paare der Art $0 \pm k \pm l$ vorhanden waren, ist die Ungenauigkeit dieses Parameters ziemlich gross. Die Verfeinerung von x ergab aber 0,1 (1) und zeigt, dass die absolute Konfiguration, die in der *Figur* gezeichnet ist, sehr wahrscheinlich dem echten Enantiomorph entspricht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Schönberg, W. Urban, *J. Chem. Soc.* **1935**, 530.
- [2] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [3] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2147.
- [4] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1067.
- [5] G. Mlostoń, M. Petit, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 435; M. Petit, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *ibid.* **1994**, *77*, 1076.
- [6] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.
- [7] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1994**, 95–96, 355.
- [8] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1298.
- [9] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Pol. J. Chem.*, in Vorbereitung.
- [10] A. Kumar, K. Hartke, J. Köster, *Chemiker-Ztg.* **1982**, *106*, 144.
- [11] C. O. Meese, W. Walter, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 327, und dort zit. Lit.
- [12] H. Pielartzik, B. Irmisch-Pielartzik, T. Eicher, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Ed. J. Falbe, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E5, S. 812; W. Bauer, K. Kühlein, *ibid.*, S. 1218.
- [13] K. Maruoka, T. Miyasaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2831, und dort zit. Lit.
- [14] R. O. Lindsay, C. F. H. Allen, 'Organic Syntheses', J. Wiley, New York, 1955, Coll. Vol. 3, S. 710.
- [15] M. Appl, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2961.
- [16] W. Walter, O. Meese, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 922.
- [17] R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4185.
- [18] R. Huisgen, G. Mlostoń, A. Pröbstl, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4431.
- [19] C. K. Johnson, 'ORTEP II'. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [20] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201.
- [21] D. St. C. Black, K. G. Watson, *Aust. J. Chem.* **1973**, *26*, 2491; G. Mazzanti, G. Maccagnani, B. F. Bonini, P. Pedrini, B. Zwanenburg, *Gazz. Chim. Ital.* **1980**, *110*, 163; vgl. R. Huisgen, L. Fisera, H. Giera, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, im Druck.
- [22] G. Mlostoń, R. Huisgen, K. Polborn, '15th Internat. Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur', Caen, 1992, Abstracts of Papers PB11, S. 157.
- [23] 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.
- [24] N. Bien, Dissertation, Universität Marburg, 1994.
- [25] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [26] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1032.
- [27] I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2330.
- [28] E. W. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1562.
- [29] B. S. Pedersen, S. Scheibye, K. Clausen, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 293.
- [30] P. Vermeer, J. Meijer, H. J. Bos, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1974**, *93*, 51.
- [31] H. Davy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 457.
- [32] A. Schöberl, A. Wagner, in 'Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie', Ed. E. Müller, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1955, Band IX, S. 741.
- [33] H. Ohmani, K. Kusube, M. Masui, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **1981**, *29*, 1237; W. Walter, O. H. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 305.
- [34] D. Seyferth, J. B. Hoke, *Organometallics* **1988**, *7*, 524.
- [35] R. B. Moodie, P. N. Thomas, K. Schofield, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1977**, 1693.
- [36] K. Maruoka, T. Miyazaki, M. Ando, Y. Matsumura, S. Sakane, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2831.

- [37] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1968**, *24*, 351.
- [38] G. M. Sheldrick, 'SHELXS86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [39] V. Parthasarathi, P. T. Beurskens, H. J. B. Slot, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 860.
- [40] a) D. T. Cromer, J. T. Waber, in 'International Tables for X-Ray Crystallography', Eds. J. A. Ibers und W. C. Hamilton, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, Tabelle 2. 2A, S. 71; b) D. Cromer, J. A. Ibers, *ibid.*, Tabelle 2.3.1, S. 149.
- [41] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [42] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [43] 'TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0', Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
- [44] J. R. Carruthers, D. L. Watkin, 'CRYSTALS, Issue 9', Chemical Crystallography Laboratory, Oxford, U. K., 1986.
- [45] Y. LePage, *J. Appl. Cryst.* **1987**, *20*, 264; *ibid.* **1988**, *21*, 983.
- [46] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, C31.
- [47] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876; G. Bernardinelli, H. D. Flack, *ibid.* **1985**, *41*, 500.