

139. Reaktion von 2-Diazopropan mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen

von Grzegorz Mlostoń*

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

und Heinz Heimgartner*

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

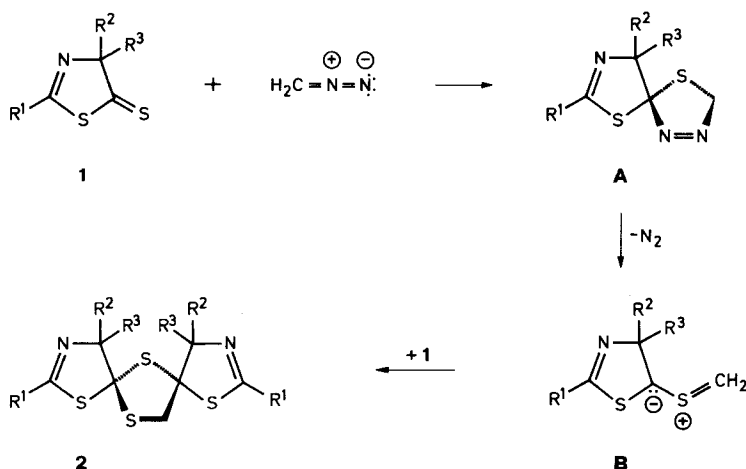
(24. VI. 92)

Reaction of 2-Diazopropane and 1,3-Thiazole-5(4*H*)-thiones

At 0°, 1,3-thiazoles **1** and 2-diazopropane in pentane or MeOH undergo a smooth 1,3-dipolar cycloaddition to give spirocyclic 2,4-dihydro-1,3,4-thiadiazoles **6** (*Scheme 3*). Elimination of N₂ occurs already at 20°, yielding spirocyclic thiiranes **7**. At room temperature, the latter decompose slowly to give 4,5-dihydro-5-isopropylidene-1,3-thiazoles **8**. The desulfurization **7** → **8** can be accelerated by heating or by addition of trimethyl phosphite. The intermediate of the N₂ elimination of **6** is a thiocarbonyl ylide **D** which can be trapped with the reactive dipolarophiles thiobenzophenone and fumarodinitrile (*Scheme 4*). In the absence of these trapping reagents, **D** undergoes ring closure to thiiranes **7**. The cycloaddition of **D** and a second molecule of **1**, the so-called *Schönberg* reaction, is not observed.

1. Einleitung. – Vor kurzem berichteten wir über 1,3-dipolare Cycloadditionen von Thiocarbonyl-yliden mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** [1]. Einmal mehr erwies sich bei diesen Umsetzungen, dass die exocyclische (C=S)-Bindung von **1** sehr reaktiv gegenüber 1,3-dipolaren Partnern ist, d. h. exzellente dipolarophile Eigenschaften besitzt (vgl. [2–4]). Wie schon in [1] erwähnt, setzte sich auch Diazomethan als 1,3-Dipol mit **1** um, wobei neben weiteren Produkten das 1,3-Dithiolan **2** erhalten wurde [5]. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in *Schema 1* skizziert, in Analogie zu der als *Schönberg*-Reaktion [6]

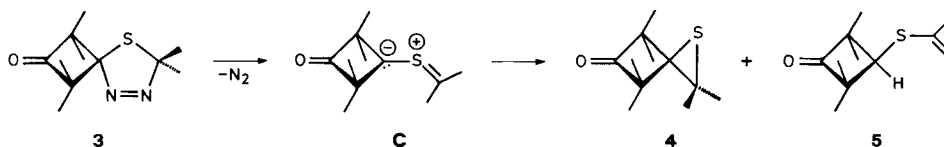
Schema 1



bekannten Umsetzung von Thioketonen mit Diazo-Verbindungen (s. [6–12]). Dabei wird als primäres Addukt **A** gebildet, das unter N_2 -Abspaltung zum Thiocarbonyl-ylid **B** führt. Erneute 1,3-dipolare Cycloaddition mit **1** liefert die Dispiro-Verbindung **2**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Verallgemeinerung der Reaktion von Diazo-Verbindungen mit **1** setzten wir auch 2-Diazopropan um. Reaktionen von 2-Diazopropan mit Thiocarbonyl-Verbindungen wurden nur sehr spärlich untersucht. *Huisgen* und *Mlostoň* erhielten bei der Umsetzung mit dem sterisch gehinderten 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon das spirocyclische 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol **3** [9] [13] (Schema 2). Bei Temperaturen um 50° erfolgte die N_2 -Abspaltung ($\tau_{1/2}(50^\circ, \text{Toluol}) = 125 \text{ min}$). Dabei ging das als Zwischenprodukt postulierte Thiocarbonyl-ylid **C** den typischen Ringschluss zum Thiiran **4** ein. Daneben wurde *via* eine sigmatrope [1,4]-H-Verschiebung das monocyclische **5** gebildet. Das dipolare Zwischenprodukt **C** konnte mit MeOH abgefangen werden, wobei das entsprechende O,S-Acetal erhalten wurde.

Schema 2



Weitere Umsetzungen mit 2-Diazopropan wurden von *Schaumann et al.* [14] bzw. *Hartke et al.* [15] beschrieben: Bei der Reaktion mit Thioketenen wurden bemerkenswert stabile 2,5-Dihydro-2,2-dimethyl-5-methyliden-1,3,4-thiadiazole erhalten¹⁾. Die Umsetzung mit Thiooxal-estern lieferte ebenfalls stabile (1:1)-Addukte der 1,3-dipolaren Cycloaddition an die (C=S)-Gruppe, die thermisch unter N_2 -Abspaltung in Thiocroton-säure-ester zerfielen.

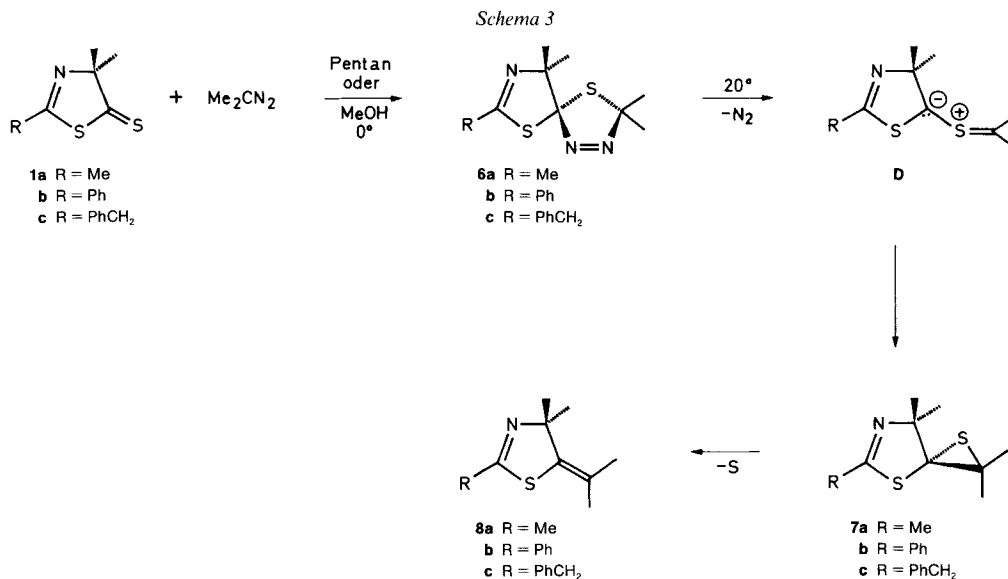
2. Umsetzung von 2-Diazopropan mit 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen. – Bei der Umsetzung der 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione **1a–c** in Pentan oder MeOH bei 2–3° mit 2-Diazopropan trat eine rasche Reaktion ein, deren Endpunkt an der vollständigen Entfärbung der rot-orange-farbenen Thiazolthion-Lösung zu erkennen war. Abdampfen des Lösungsmittels bei 20° lieferte jeweils ein Rohprodukt, bei dem es sich laut ¹H-NMR um ein (1:1)-Addukt handelt. Da sich dieses schon bei Raumtemperatur unter N_2 -Abspaltung zu den Folgeprodukten vom Typ **7** und **8** (Schema 3) zersetzte, schreiben wir ihm die 1,3,4-Thiadiazol-Struktur **6** zu²⁾.

In allen drei Fällen absorbieren die dem Spiro-Zentrum benachbarten Me-Gruppen an C(9) als 2 *s* im Bereich von 1,55–1,9 ppm, während die beiden Me-Gruppen an C(2) als ein *s* bei 1,35–1,45 ppm erscheinen. Die Benzyl-H-Atome in **6c** treten als AB-System auf, d. h. sie sind diastereotop.

Die N_2 -Abspaltung aus den Primärprodukten erfolgte bei Raumtemperatur rasch. Für das Benzyl-Derivat **6c** wurde der Verlauf der Reaktion bei 17° kinetisch verfolgt, wobei das entwickelte N_2 volumetrisch bestimmt wurde. Die Geschwindigkeitskonstante

¹⁾ Über den thermischen Zerfall dieser Heterocyclen (N_2 -Abspaltung) wurde in [14] nichts berichtet.

²⁾ Einen weiteren Hinweis liefern die Abfangreaktionen im Falle der Umsetzung mit **1c** (s. später).



k dieser Reaktion 1. Ordnung wurde zu $1,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ beträgt also rund 1 h.

Das bei der N_2 -Abspaltung entstehende Produkt war ebenfalls nur mässig stabil, so dass es nicht gelang, dieses in reiner Form zu isolieren. Aufgrund der folgenden Daten und in Analogie zu den in der Einleitung zitierten Arbeiten handelt es sich dabei jeweils um das entsprechende spirocyclische Thirian **7**.

Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen nun die 4 Me-Gruppen an C(2) und C(7) als 4 s, die Benzyl-H-Atome in **7c** sind wiederum diastereotop. Das ^{13}C -NMR von **7a** zeigt neben der charakteristischen Absorption von C(5) bei 160,8 ppm und 5 Me-Signalen zwischen 33,2 und 22,9 ppm 3 s bei 84,9, 78,4 und 46,1 ppm, die vermutlich C(3), C(7) bzw. C(2) zugeordnet werden können.

Beim Stehenlassen der Produkte **7a–c** bei Raumtemperatur trat eine spontane Abspaltung von elementarem S ein unter Bildung der stabilen Endprodukte **8**. Diese S-Abspaltung verlief je nach Substituent an C(5) von **7** unterschiedlich rasch, am schnellsten bei **7b** (R = Ph) und am langsamsten bei **7a** (R = Me). Sie konnte durch Zugabe von Trimethyl-phosphit und Erwärmen beschleunigt werden. Nach chromatographischer Aufarbeitung und Destillation wurden die 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-1,3-thiazole **8a–c** in Ausbeuten von 63–88% erhalten.

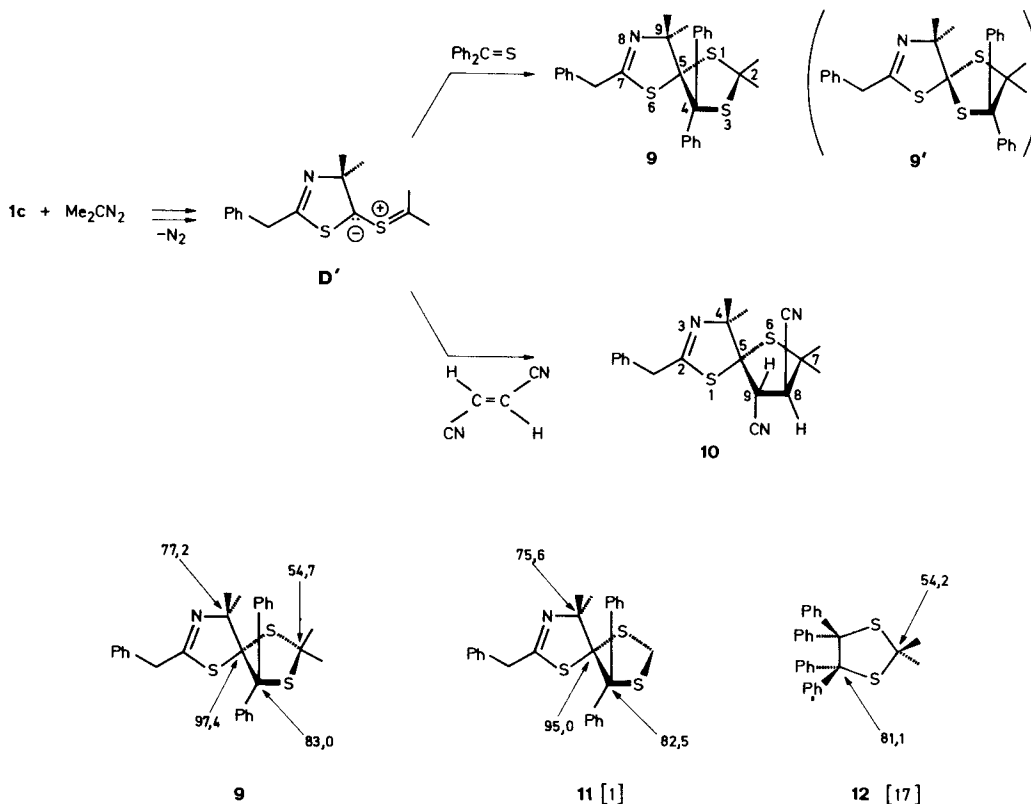
Im IR-Spektrum der Verbindungen **8**, die alle korrekte Elementaranalysen für C, H, N und S ergaben, treten charakteristische Banden für die (C=N)- und für die exocyclische (C=C)-Bindung auf. Erstere erscheint bei **8a** und **8c** bei 1650 bzw. 1643 cm^{-1} , im 2-Phenyl-Derivat **8b** bei 1610 cm^{-1} , letztere bei 1635, 1628 bzw. 1608 cm^{-1} . Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Isopropyliden-Me-Gruppen jeweils 2s im Bereich von 1,9–1,65 ppm, die Me-Gruppen an C(4) absorbieren als s bei 1,6–1,45 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum absorbieren die Ring-C-Atome bei 162–158 (C(2)), 140–139 (C(5)) und 80,5–79,5 ppm (C(4)), die C-Atome der Isopropyliden-Gruppe bei ca. 121 (s), 27,5 (q) und 20,7 (q) und die beiden Me-Gruppen an C(4) als q bei ca. 27,0 ppm.

Im Falle der Umsetzung von 2-Diazopropan mit dem Benzyl-Derivat **1c** wurde das als Zwischenprodukt formulierte Thiocarbonyl-ylid **D'** durch 1,3-dipolare Cycloadditionen

abgefangen. Dazu wurden die sehr reaktiven Dipolarophile Thiobenzophenon und Fumarodinitril (vgl. [9] [16]) im Überschuss eingesetzt, in der Hoffnung, dass mit ihnen die bimolekulare Cycloaddition rascher eintritt als der monomolekulare Ringschluss zum Thiiran. Wie in den voranstehend beschriebenen Versuchen wurde 1 mmol **1c** in 1 ml CDCl_3 bei $2-3^\circ$ mit 2-Diazopropan versetzt, bis die Lösung vollständig entfärbt war. Nach Zugabe von 2 mmol Thiobenzophenon wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Übliche Aufarbeitung ergab in 67% Ausbeute ein Produkt der Zusammensetzung $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NS}_3$ (Elementaranalyse, MS), was derjenigen eines Adduktes **9** bzw. seines Regioisomeren **9'** (Schema 4) entspricht. Das ^1H -NMR-Spektrum ist sowohl mit der Formel **9** als auch mit **9'** in Einklang. Eine Entscheidung zugunsten des Isomeren **9** erlauben das Massen- und das ^{13}C -NMR-Spektrum: Aufgrund von Vergleichen mit anderen 4,4-Dimethyl-5,5-diphenyl-1,3-dithiolanen [17] müsste **9'** im MS einen intensiven Pik bei m/z 208 für das Fragment $\text{Me}_2\text{C}=\text{CPh}_2^+$ aufweisen. Dieser Pik fehlt im MS des Adduktes vollständig. Die Zuordnung der entscheidenden s für C(2), C(4), C(5) und C(9) im ^{13}C -NMR-Spektrum wurde aufgrund eines Vergleichs mit den Verbindungen **11** und **12** getroffen (s. Schema 4).

In analoger Weise wurde **1c** mit 2-Diazopropan und anschliessend mit einer Lösung von Fumarodinitril in CDCl_3 umgesetzt. Im ^1H -NMR-Spektrum des rohen Gemisches

Schema 4



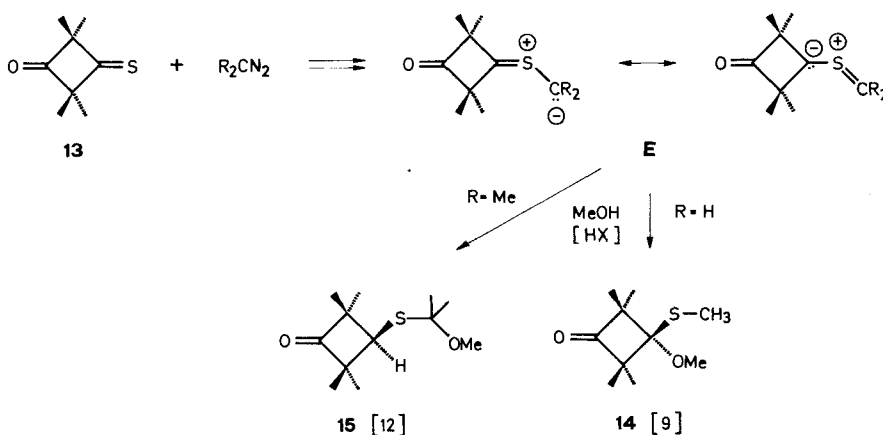
wurden keine Signale der früher beschriebenen Produkte beobachtet. Nach präp. DC erhielt man in 63% Ausbeute das Addukt **10** (Schema 4). Aufgrund der Kopplungskonstanten zwischen H–C(8) und H–C(9) ($^3J = 12,5$ Hz) schreiben wir den beiden CN-Gruppen an C(8) und C(9) die *trans*-Stellung zu. Die Orientierung der CN-Gruppe an C(9) *cis* zu S(1) ist nicht bewiesen; Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen zeigen jedoch, dass die Orientierung *cis* zu Me₂C(4) zu erheblichen sterischen Wechselwirkungen führt.

3. Diskussion. – Die beschriebenen Reaktionen von 2-Diazopropan und 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** verlaufen wie erwartet *via* 1,3-dipolare Cycloadditionen an die exocyclische (C=S)-Bindung von **1** unter Bildung spirocyclischer 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole **6**, die bei Raumtemperatur unter N₂-Abspaltung zu Thiocarbonyl-yliden zerfallen. Letztere können sowohl mit Thiobenzophenon als auch mit Fumarodinitril abgefangen werden. Es ist bemerkenswert, dass keine Produkte der sogenannten *Schönberg*-Reaktion (s. Kap. 1) vom Typ **2** (Schema 1) beobachtet werden. Dieser Befund muss wohl mit der grösseren Stabilität der 2,2-disubstituierten 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole **6** (Schema 3) im Vergleich mit den an C(2) unsubstituierten vom Typ A (Schema 1) erklärt werden. Während sich nämlich bei der Zugabe von 2-Diazopropan zu **1** bei 0° rasch und quantitativ das unter diesen Bedingungen stabile **6** bildet, zerfällt **A** offenbar schon bei der Herstellung teilweise in das Thiocarbonyl-ylid **B**, das mit noch vorhandenem **1** eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **2** eingeht. Die grössere Stabilität von **6** ermöglichte im Falle von **6c** die kinetische Bestimmung der Halbwertszeit der N₂-Abspaltung bei 17°.

Erstaunlich ist auch, dass auch keine Dimeren der Thiocarbonyl-ylide **D** gebildet werden, wie sie in anderen Fällen [7] [8] [18] und auch bei Umsetzungen von **1** mit Diazomethan und Diazoessigester [5] beobachtet wurden. Diese geringere Dimerisierungsreaktivität der Dipole **D** kann auf die grössere sterische Hinderung durch die beiden Me-Gruppen zurückgeführt werden.

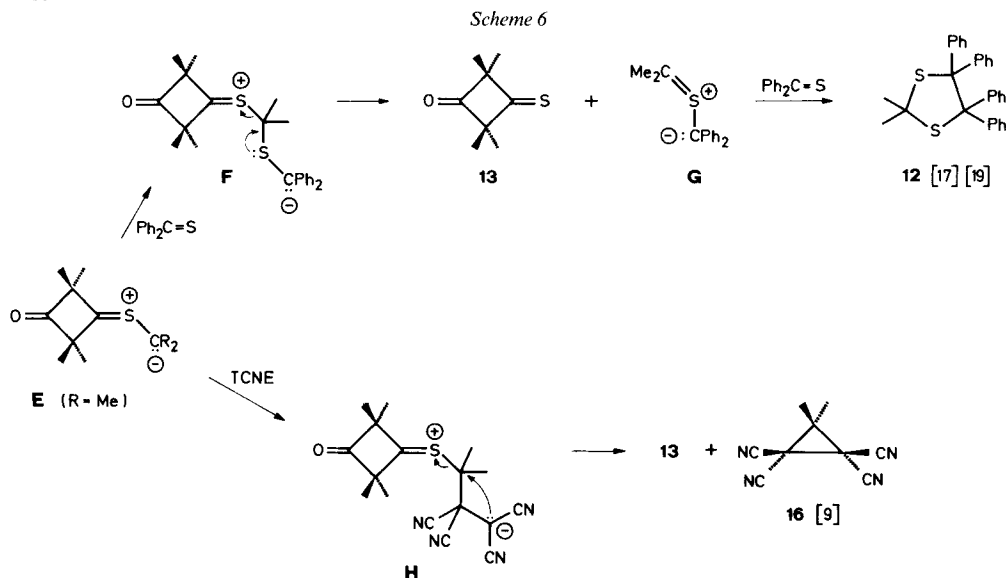
Im Gegensatz zu Reaktionen von Diazomethan und 2-Diazopropan mit 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**13**) werden bei Umsetzungen von **1** mit 2-Diazopropan in Pentan bzw. MeOH keine Unterschiede festgestellt. Insbesondere werden keine MeOH-Addukte vom Typ **14** oder **15** beobachtet, wie sie bei Umsetzungen von **13** in

Scheme 5



MeOH erhalten wurden [9] [12] (*Schema 5*). Der Ringschluss zum Thiiran **7** verläuft offensichtlich rascher als die Reaktion mit MeOH.

Auch die beim Abfangen von **E** ($R = \text{Me}$; aus **13** und 2-Diazopropan) mit Thiobenzophenon beobachtete 'Carben-Übertragung' [19] bzw. die mit Ethentetracarbonitril (= Tetracyanoethen; TCNE) beobachtete Cyclopropan-Bildung [9] (*Schema 6*) lassen sich bei den in *Schema 4* skizzierten Abfangexperimenten nicht beobachten. Beide Reaktionen wurden über zwitterionische Zwischenstufen erklärt (s. **F–H**) [9] [19], die als Zwischenprodukte einer zweistufig verlaufenden 1,3-dipolaren Cycloaddition formuliert wurden (vgl. dazu [9] [11] [20]). Allerdings kann aus dem Fehlen der entsprechenden Produkte bei der Umsetzung von **D'** mit Thiobenzophenon bzw. Fumarodinitril nicht zwingend geschlossen werden, dass die Cycloadditionen zu **9** bzw. **10** konzertiert verlaufen.



G. M. dankt der *Polnischen Akademie der Wissenschaften* für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsprogrammes PR 01.13.1.12 und *H. H.* dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1]. Schmp.: Büchi SMP-20; in Kapillare; unkorrigiert. IR: Bruker IFS-45; wenn nicht anders angegeben in KBr; Angaben in cm^{-1} . NMR: Bruker WP-80 (^1H , 80 MHz), Bruker WP-80-DS (^{13}C , 20,15 MHz); bei ca. 25° in CDCl_3 , δ in ppm rel. zu internem TMS ($= 0$ ppm), J in Hz. MS: Finnigan MAT-90; Elektronenstoss-Ionisation (EI-MS) bei 70 eV; in m/z (rel. %).

1. *Ausgangsmaterialien.* 1.1. 2-Diazopropan. Aus Aceton-hydrazone [21] durch Oxidation mit gelbem HgO hergestellt [22] und bei -78° aufbewahrt. Bei RT. zersetzte es sich stürmisch unter Entwicklung von N_2 . Als Produkt wurde quantitativ Aceton-azin erhalten.

1.2. *Thiobenzophenon*. Nach Lawesson [23] aus Benzophenon hergestellt und chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Pentan mit zunehmender Menge CH_2Cl_2). Das tiefblaue Produkt (Schmp. 54–56°; [23]: 50–52°) wurde bei –78° aufbewahrt. Dabei blieb es während mehrerer Monate unzersetzt.

1.3. *Fumarodinitril* (= (E)-1,2-Dicyanoethen). Das käufliche (Janssen), schwarze Material wurde vor Gebrauch bei 90°/20 Torr sublimiert. Farblose Kristalle. Schmp. 96–97°.

2. *Umsetzung von 2-Diazopropan mit 1,3-Thiazol-5(4H)-thionen* 1. 2.1. *Allgemeine Vorschrift*. Jeweils 0,1 mmol **1** wurden in 2 ml Pentan bzw. MeOH gelöst und im Eiswasser-Bad auf 2–3° gekühlt. Zu dieser orange-roten Lsg. wurde frisch hergestelltes 2-Diazopropan getropft, bis die orange Farbe vollständig verschwunden war. Jeder Tropfen 2-Diazopropan reagierte sofort mit dem gelösten Thion, so dass die Umsetzung nach 2–3 min beendet war. Das Lsgm. wurde bei ca. 20°/20 Torr abgedampft und das zurückgebliebene, farblose Öl sofort in 2 ml kaltem CDCl_3 aufgenommen und bei –78° aufbewahrt. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde mittels ^1H -NMR analysiert. Die Umsetzungen in Pentan bzw. MeOH zeigten jeweils keine Unterschiede.

Bei der Aufnahme der NMR-Spektren der Thiadiazole **6** bei 24° trat eine intensive N_2 -Entwicklung auf. Die Lsg. wurden über Nacht im offenen NMR-Röhrchen bei RT. stehen gelassen und am nächsten Tag erneut vermessen. Dabei wurden neue Produktgemische festgestellt, wobei wiederum keine Unterschiede zwischen den entsprechenden Pentan bzw. MeOH-Lsg. beobachtet wurden. Identische Reaktionsgemische wurden deshalb vereinigt, die Lsgm. abgedampft und die öligen Rückstände bei RT. aufbewahrt. Schon nach kurzer Zeit bildete sich kristallines **5**. Am schnellsten verlief die spontane Entschwefelung im Falle des Thiirans **7b**: schon nach 7 d waren nur noch ^1H -NMR-Signale von **8b** vorhanden. Die Thiirane **7a** und **7c** waren nach 7 d zu ca. 20 bzw. 80 % in die Olefine **8a** bzw. **8c** umgewandelt.

Um die Entschwefelung zu beschleunigen, wurde die Lsg. von **7a** oder **7c** in CHCl_3 mit ungefähr äquimolarer Menge Trimethyl-phosphit unter Rückfluss erhitzt. Nach 8 bzw. 2 h war die Entschwefelung vollständig. Die Lsg. wurde i. V. eingedampft und das rohe Olefin **8** i. V. destilliert oder mittels präp. DC (Kieselgel, CH_2Cl_2 /Pentan 8:2; jeweils stark fluoreszierende, gut getrennte Zone mit R_f ca. 0,3) gereinigt. Erneute Destillation bzw. Kristallisation (**8b**) führte zu analysereinen Verbindungen.

2.2. *Mit 2,4,4-Trimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1a)*. 2.2.1. 2,2,7,9,9-Pentamethyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**6a**). Nicht isolierbar; in CDCl_3 stabil bei 3°, zersetzte sich unter N_2 -Abspaltung rasch bei 20°. ^1H -NMR: 2,24 (s, Me–C(7)); 1,85, 1,60 (2s, $\text{Me}_2\text{C}(9)$); 1,35 (s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$).

2.2.2. 2,2,5,7,7-Pentamethyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**7a**). Nicht in reiner Form isoliert; zersetzte sich langsam unter S-Abspaltung. Sowohl nach Chromatographie als auch nach Destillation Gemisch mit **8a**. **7a**: ^1H -NMR: 2,20 (s, Me–C(5)); 2,20, 1,82, 1,74, 1,47 (4s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$, $\text{Me}_2\text{C}(7)$). ^{13}C -NMR: 160,8 (s, C(5)); 84,9, 78,4, 46,1 (3s, C(2), C(3), C(7)); 33,2, 28,5, 27,0, 25,6, 22,9 (5q, 5 Me).

2.2.3. 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-2,4,4-trimethyl-1,3-thiazol (**8a**). Nach Destillation bei 50°/0,2 Torr (Kugelrohr) und präp. DC, 258 mg (63%). Farbloses Öl mit intensivem Geruch, erstarrte bei –20°. IR (Film): 2973s, 2930s, 2862m, 1650m (C=N), 1635s (C=C), 1449m (br.), 1437m (br.), 1375m, 1358m, 1249m, 1209m, 1151s, 896m, 877m, 645m. ^1H -NMR: 2,15 (s, Me–C(2)); 1,86, 1,71 (2s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 1,47 (s, $\text{Me}_2\text{C}(4)$). ^{13}C -NMR: 158,4 (s, C(2)); 140,2 (s, C(5)); 120,5 (s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 79,8 (s, C(4)); 27,7 (q, Me–C(2)); 27,0 (q, $\text{Me}_2\text{C}(4)$); 20,7, 20,2 (2q, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$). MS (25°): 169 (71, M^+), 154 (100, $[M - \text{Me}]^+$), 128 (83, $[M - \text{MeCN}]^+$), 113 (48), 95 (24), 85 (22), 83 (10, MeCNCMe_2^+), 79 (17), 59 (19), 42 (15, MeCN^+). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NS}$ (169,27): C 63,86, H 8,93, N 8,27, S 18,94; gef.: C 63,47, H 8,56, N 7,99, S 18,94.

2.3. *Mit 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (1b)*. 2.3.1. 2,2,9,9-Tetramethyl-7-phenyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**6b**). Nicht isolierbar, in CDCl_3 stabil bei 3°, zersetzte sich unter N_2 -Abspaltung bei 20° rasch. ^1H -NMR: 7,85–7,65 (m, 2 arom. H); 7,5–7,3 (m, 3 arom. H); 1,87, 1,67 (2s, $\text{Me}_2\text{C}(9)$); 1,46 (br. s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$).

2.3.2. 2,2,7,7-Tetramethyl-5-phenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**7b**). Nicht in reiner Form isoliert; bei RT. trat spontane Entschwefelung zu **8b** ein. **7b**: ^1H -NMR: 7,8–7,6 (m, 2 arom. H); 7,45–7,25 (m, 3 arom. H); 1,90, 1,79, 1,59, 1,46 (4s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$, $\text{Me}_2\text{C}(7)$).

2.3.3. 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol (**8b**). Nach präp. DC und Destillation bei 70°/0,001 Torr (Kugelrohr), 408 mg (88%). Farbloses Öl mit intensivem Geruch. Aus Pentan bei –78° feine, farblose Nadeln. Schmp. 21–22°. IR (Film): 2974s, 2931s, 2861m, 1610m (C=N), 1608s (C=C), 1582w, 1490w, 1447s, 1375w, 1358w, 1264s, 1177m, 1089w, 960s, 909w, 765s, 735m, 681s, 621m. ^1H -NMR: 7,8–7,6 (m, 2 arom. H); 7,4–7,2 (m, 3 arom. H); 1,89, 1,79 (2s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 1,60 (s, $\text{Me}_2\text{C}(4)$). ^{13}C -NMR: 159,5 (s, C(2)); 139,2 (s, C(5)); 133,5 (s, arom. C); 130,9, 128,4, 127,8 (3d, 5 arom. CH); 121,0 (s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 80,4 (s, C(4)); 27,3 (q, $\text{Me}_2\text{C}(4)$); 27,8, 20,8 (2q, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$). MS (25°): 231 (38, M^+), 216 (100, $[M - \text{Me}]^+$), 145 (5, PhCNCMe_2^+), 128 (42, $[M - \text{PhCN}]^+$), 113 (21), 104 (14, PhCNH^+), 103 (10, PhCN^+), 95 (11), 77 (10), 59 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NS}$ (231,34): C 72,74, H 7,35, N 6,05, S 13,86; gef.: C 73,19, H 7,35, N 5,86, S 13,85.

2.4. Mit 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**1c**). 2.4.1. 7-Benzyl-2,2,9,9-tetramethyl-1,6-dithia-3,4,8-triazaspiro[4.4]nona-3,7-dien (**6c**). Nicht isolierbar; in CDCl_3 bei 3° rel. stabil, zersetzte sich unter N_2 -Abspaltung rasch bei RT. $^1\text{H-NMR}$: 7,25 (br. s, 5 arom. H); 4,05–3,7 (AB, $J_{\text{gem}} = 16,0$, PhCH_2); 1,84, 1,55 (2s, $\text{Me}_2\text{C}(9)$); 1,37 (s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$).

2.4.2. 5-Benzyl-2,2,7,7-tetramethyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]hept-5-en (**7c**). Nicht in reiner Form isoliert; zersetzte sich langsam unter S-Abspaltung. Nach 7 d Stehen bei RT. wurden nach präp. DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 7:3) 502 mg zähes Öl erhalten. $^1\text{H-NMR}$: (32:68)-Gemisch **7c/8c**. **7c**: $^1\text{H-NMR}$: 7,20 (br. s, 5 arom. H); 3,95–3,6 (AB, $J_{\text{gem}} = 16,0$, PhCH_2); 1,71, 1,70, 1,51, 1,37 (4s, $\text{Me}_2\text{C}(2)$, $\text{Me}_2\text{C}(7)$).

2.4.3. 2-Benzyl-4,5-dihydro-5-isopropyliden-4,4-dimethyl-1,3-thiazol (**8c**). Nach präp. DC und Destillation bei 130°/0,001 Torr (Kugelrohr), 427 mg (87%). Farbloses Öl mit intensivem Geruch, das sich bei RT. langsam gelb färbte. IR (Film): 2973m, 2930m, 2862m, 1643w (C=N), 1628s (C=C), 1602w, 1496m, 1454m, 1376w, 1358m, 1247m, 1217m, 1192w, 1177w, 1089m (br.), 876m, 701s, 641m. $^1\text{H-NMR}$: 7,20 (br. s, 5 arom. H); 3,72 (br. s, PhCH_2); 1,82, 1,64 (2s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 1,52 (s, $\text{Me}_2\text{C}(4)$). $^{13}\text{C-NMR}$ 162,1 (s, C(2)); 139,7 (s, C(5)); 136,1 (s, 1 arom. C); 128,9, 128,6, 127,0 (3d, 5 arom. CH); 120,9 (s, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$); 79,6 (s, C(4)); 41,0 (t, PhCH_2); 27,0 (q, $\text{Me}_2\text{C}(4)$); 27,7, 20,7 (2q, $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}$). MS (25°): 245 (75, M^+), 230 (82, $[M - \text{Me}]^+$), 159 (4, $\text{PhCH}_2\text{CNCMe}_2^+$), 128 (100), 117 (12, PhCH_2CN^+), 113 (31), 95 (18), 91 (25, PhCH_2^+), 85 (15), 59 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NS}$ (245,36): C 73,42, H 7,80, N 5,71, S 13,07; gef.: C 73,87, H 7,76, N 5,69, S 13,10.

2.4.4. Kinetik des Zerfalls von **6c** bei $17 \pm 1^\circ$. Zu einer Lsg. von 235 mg (1 mmol) **1c** in 1,5 ml CDCl_3 wurde bei 2–3° 2-Diazopropan getropft, bis die Lsg. entfärbt war. Unter intensivem Rühren wurde die Lsg. im thermostatisierten Wasserbad bei $17 \pm 1^\circ$ gehalten und gebildetes N_2 volumetrisch bestimmt. Für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k und der Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ wurden die Ergebnisse über 3 h herangezogen (s. Tab.). Nach dieser Zeit betrug die Menge des gebildeten N_2 15 ml, d.h. ca. 60% des stöchiometrischen Volumens (letzteres wurde erst nach ca. 8 h erreicht). Die Auswertung der Funktion $\ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)] = f(t)$ für eine Reaktion 1. Ordnung ergab $k = 1,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ und $\tau_{1/2} = 59 \text{ min}$.

Tabelle. N_2 -Volumina bei der Zersetzung von **6c**

t [min]	V_t [ml]	$V_\infty - V_t$ [ml]	$\ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)]$	t [min]	V_t [ml]	$V_\infty - V_t$ [ml]	$\ln[V_\infty/(V_\infty - V_t)]$
5	0,8	14,2	0,055	80	8,8	6,2	0,883
10	1,7	13,3	0,120	90	9,8	5,2	1,059
20	3,1	11,9	0,231	100	10,2	4,8	1,139
30	4,4	10,6	0,347	120	12,9	2,1	1,966
40	5,2	9,8	0,426	130	13,4	1,6	2,338
50	6,0	9,0	0,511	145	14,4	0,6	3,219
60	7,0	8,0	0,629	180	15,0 = V_∞		
70	7,8	7,2	0,734				

3. Abfangexperimente für das Thiocarbonyl-ylid **D** aus der Umsetzung mit **1c**. 3.1. Mit Thiobenzophenon. Eine Lsg. von 235 mg (1 mmol) **1c** in 1 ml CDCl_3 wurde bei 2–3° mit 2-Diazopropan versetzt, bis die Lsg. vollständig entfärbt war. Unter Rühren wurde dann eine Lsg. von 396 mg (2 mmol) Thiobenzophenon in 0,5 ml CDCl_3 zugegeben, über Nacht bei RT. weitergerührt und dann mittels präp. DC (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ 1:1) aufgearbeitet. Die polarste der drei Hauptzonen (R_f ca. 0,3) gab 320 mg (67%) zähes Öl, dessen NMR, MS und Elementaranalyse einem Cycloaddukt **9** entsprach. Die zweite Fraktion (R_f ca. 0,5) lieferte 85 mg **1c** als gelbes Öl ($^1\text{H-NMR}$), die unpolarste Fraktion (70 mg, R_f ca. 0,6) bestand aus mindestens 3 weiteren Komponenten. Das ölige Hauptprodukt (320 mg) wurde 10 d bei RT. stehen gelassen, mit wenig MeOH digeriert und einige h bei –20° stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle wurden abgenutscht: 177 mg (37%) 7-Benzyl-2,2,9,9-tetramethyl-4,4-diphenyl-1,3,6-trithia-8-azaspiro[4.4]non-7-en (**9**). Farblose Plättchen, Schmp. 114–117°. Erneutes Umlösen aus Hexan mit wenig CH_2Cl_2 lieferte analysenreine Substanz vom Schmp. 115–117°. IR: 1633s (C=N), 1601m, 1494s, 1453s, 1442s, 1382m, 1378m, 1217m, 1156s, 756s, 749s, 697s. $^1\text{H-NMR}$: 7,8–7,5 (m, 4 arom. H); 7,3–6,95 (m, 11 arom. H); 3,55, 3,34 (AB, $J_{\text{gem}} = 16,0$, PhCH_2); 1,69 (br. s, Me_2C); 1,36 (br. s, Me_2C). $^{13}\text{C-NMR}$: 166,5 (s, C(7)); 147,3, 143,4, 135,2 (3s, 3 arom. C); 130,9, 130,4, 129,0, 128,6, 127,5, 127,1, 126,4 (7d, 15 arom. CH); 97,4, 83,0, 77,2, 54,7 (4s, C(2), C(4), C(5)); 41,3 (t, PhCH_2); 33,8, 33,0, 29,4, 24,8 (4q, 4 Me). MS (220°): 475 (2, M^+), 401 (34, $[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{S}]^+$), 369 (4, $[M - \text{Me}_2\text{CS}_2]^+$), 354 (6), 284 (10), 240 (16, $\text{Ph}_2\text{CSCMe}_2^+$), 210 (56), 178 (6), 165 (24),

159 (100, $\text{PhCH}_2\text{CNCMe}_2^+$), 100 (10), 91 (20), 74 (5, Me_2CS^+), 59 (8). Anal. ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NS}_3$ (475,70): C 70,69, H 6,14, N 2,94, S 20,22; gef.: C 70,57, H 6,19, N 3,00, S 20,15.

3.2. Mit Fumarodinitril. Zu einer Lsg. von 180 mg (0,76 mmol) **1c** in 1 ml CHCl_3 wurde unter Rühren bei 2–3° tropfenweise 2-Diazopropan gegeben, bis die Lsg. vollständig entfärbt war. Die kalte Lsg. wurde mit einer Lsg. von 6 mg (1 mmol) Fumarodinitril in 0,5 ml CDCl_3 versetzt, weiter gerührt und bei RT. über Nacht stehen gelassen. $^1\text{H-NMR}$: keine Signale von **4c** oder **5c**; nur Signale von **10**. Das Rohprodukt wurde nach präp. DC (Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ 98:2) als farbloses, zähes Öl isoliert, das nach Zugabe von Pentan kristallisierte. Umkristallisation aus EtOH ergab 170 mg (63%) analysenreines 2-Benzyl-4,4,7,7-tetramethyl-1,6-dithia-3-azaspiro[4.4]oct-2-en-8,9-dicarbonitrile (**10**). Farblose Kristalle. Schmp. 135–136°. IR: 2974m, 2964m, 2245w (CN), 1633s (C=N), 1499m, 1454s, 1420m, 1381m, 1376m, 1219m, 1167m, 1065m, 892m, 768m, 712s. $^1\text{H-NMR}$: 7,22 (br. s, 5 arom. H); 3,86, 3,70 (AB, $J_{\text{gem}} = 15,0$, PhCH_2); 3,67, 3,35 (AB, $J_{\text{gem}} = 12,5$, H–C(8), H–C(9)); 1,60, 1,54, 1,51, 1,29 (4s, 4 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 168,0 (s, C(2)); 134,7 (s, 1 arom. C); 129,3, 128,7, 127,5 (3d, 5 arom. CH); 114,6 (s, 2 CN); 82,9, 79,4, 50,4 (3s, C(4), C(5), C(7)); 47,6, 45,6 (CH(8), CH(9)); 41,1 (t, PhCH_2); 30,6, 29,5, 24,8, 21,6 (4q, 4 Me). MS (170°): 355 (6, M^+), 159 (100, $\text{PhCH}_2\text{CNCMe}_2^+$), 144 (8), 118 (5, $\text{PhCH}_2\text{CNH}^+$), 117 (4, PhCH_2CN^+), 91 (12), 74 (2). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}_2$ (355,50): C 64,19, H 5,95, N 11,82, S 18,02; gef.: C 64,42, H 5,84, N 11,90, S 18,43.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1386.
- [2] H. Heimgartner, *Croat. Chem. Acta* **1986**, *59*, 237.
- [3] H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1991**, *58*, 281.
- [4] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [5] M. Kägi, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1992.
- [6] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2201.
- [7] I. Kalwinski, X. Li, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7032.
- [8] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, X. Li, G. Mlostoń, J. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511.
- [9] a) R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lectures Heterocycl. Chem.* **1987**, *9*, S-1;
b) R. Huisgen, in 'Advances in Cycloaddition', Ed. D. P. Curran, Jai Press Inc., London, 1988, Vol. 1, S. 1.
- [10] R. Huisgen, G. Mlostoń, C. Fulka, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2207.
- [11] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mlostoń, A. Buyle-Padias, H. K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 266.
- [12] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.
- [13] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Heterocycles* **1990**, *30*, 737.
- [14] E. Schaumann, H. Behr, J. Lindstaedt, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 66.
- [15] K. Hartke, A. Kumar, J. Köster, G. Henssen, T. Kissel, T. Kämpchen, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3096.
- [16] a) R. Huisgen, X. Li, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4185; b) R. Huisgen, E. Langhals, *ibid.* **1989**, *39*, 5369.
- [17] G. Mlostoń, R. Huisgen, unveröffentlicht.
- [18] X. Li, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4181.
- [19] G. Mlostoń, R. Huisgen, 'Annual Meeting of the Polish Chemical Society', Łódź, 1988, Abstracts A, S. 110.
- [20] R. Huisgen, G. Mlostoń, E. Langhals, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6401; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4085.
- [21] Th. Curtius, L. Pflug, *J. Prakt. Chem.* **1891**, *44*, 535.
- [22] S. O. Andrews, A. C. Day, P. Raymond, H. C. Whiting, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 27.
- [23] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223.