114. Umsetzung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen mit Diazomethan

von **Martin Kägi**[1]), **Anthony Linden** und **Heinz Heimgartner***

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

und **Grzegorz Mlostoń**

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

Herrn Professor *Rolf Huisgen* zum 73. Geburtstag gewidmet

(29.III.93)

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

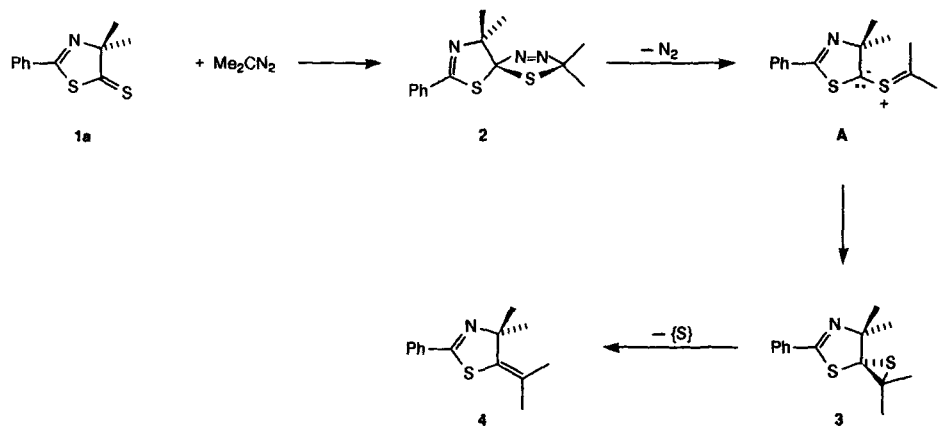
Reaction of 4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thiones **1** with diazomethane in Et_2O at −78° or 0° leads to a mixture of the corresponding 1,4-dithiane **10**, 1,3-dithiole **11**, thiirane **12**, 4,5-dihydro-5-methylidene-1,3-thiazole **13**, and 1,3-thiazol-5(4*H*)-one **14** (*Scheme 3*). The structures of **10a**, **11a**, and **11b** have been established by X-ray crystallography. The formation of the products can be explained *via* an intermediate thiocarbonyl ylide of type **E** (*Scheme 4*), generated by the 1,3-dipolar cycloaddition of diazomethane with the exocyclic C=S bond of **1** and elimination of N_2. Head-to-head dimerization of **E** yields **10**, 1,3-dipolar cycloaddition of **E** and **1** gives the '*Schönberg* product' **11**, and cyclization of **E** leads to **12**, which undergoes a desulfurization to give **13**. The thiazolone **14** is formed by hydrolysis of **E**. The similarity of the ratio of the products at −78° and at 0° shows that, in contrast to the reaction of **1** and 2-diazopropane, the elimination of N_2 in the primary cycloadduct already occurs at −78°.

1. Einleitung. – Im Rahmen unserer Untersuchung über 1,3-dipolare Cycloadditionen an die (C=S)-Bindung von 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thionen **1** (vgl. z. B. [1–3]) haben wir auch Umsetzungen mit Diazo-Verbindungen untersucht. Vor kurzem wurden die Ergebnisse der Reaktionen mit 2-Diazopropan veröffentlicht, die *via* 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazole **2**, Thiocarbonyl-ylide **A** und Thiirane **3** zu 4,5-Dihydro-5-isopropyliden-1,3-thiazolen **4** führen [4] (*Schema 1*). Mit reaktiven Dipolarophilen, wie Thiobenzophenon und Fumarodinitril, ist es gelungen, das Thiocarbonyl-ylid **A** unter Bildung von [3 + 2]-Cycloaddukten abzufangen. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Reaktionen von **1** mit Diazomethan vorgestellt.

Umsetzung von Thioketonen mit Diazo-Verbindungen, die zu Thiiranen oder 1,3-Dithiolanen führen, sind zum ersten Mal 1920 von *Staudinger* und *Siegwart* [5] und später von *Bergmann et al.* [6] und *Schönberg et al.* [7] beschrieben worden (s. a. [8]). Erst viel später wurde durch Studien im Münchner Arbeitskreis der Mechanismus dieser Reaktion aufgeklärt, für die von *Mlostoń* und *Huisgen* 1985 die Bezeichnung *Schönberg*-Reaktion eingeführt worden ist [9]. Die Bildung von 1,3-Dithiolanen bei der Umsetzung von Thionen mit aliphatischen Diazo-Verbindungen verläuft über 1,3-dipolare Cycloadditio-

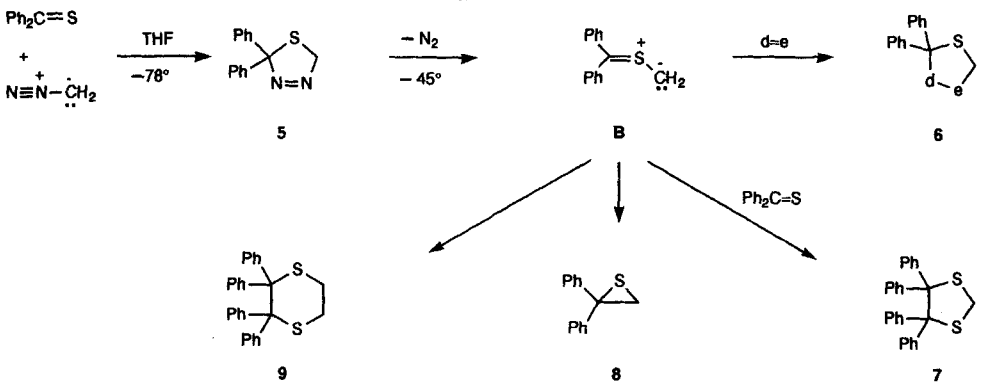
[1]) Teil der Diplomarbeit von *M. K.*, Universität Zürich, 1992.

Schema 1



nen der intermediär gebildeten Thiocarbonyl-*S*-methylide an nicht umgesetztes Thion [9–16]. So entsteht bei −78° aus Thiobenzophenon und CH_2N_2 das Dihydrothiadiazol **5**, das erst beim Erwärmen auf −45° durch N_2-Abspaltung das Thiocarbonyl-ylid **B** liefert. Letzteres kann mit Dipolarophilen d=e unter Bildung der Cycloaddukte **6** abgefangen werden. Handelt es sich bei d=e um Thiobenzophenon, wird das von *Schönberg* isolierte Dithiolan **7** erhalten [10] (*Schema 2*).

Schema 2



Bemerkenswert ist, dass die Reaktion regiospezifisch verläuft und nur das an C(2) unsubstituierte **7** entsteht, d.h. dass die CH_2-Gruppe ausschliesslich an das S-Atom des Thions gebunden wird. Dies gilt allgemein für *S*-Methylide aromatischer Thioketone [10] [11], während aliphatische Thioketon-*S*-methylide mit aromatischen Thioketonen in der Regel zu beiden regioisomeren Cycloaddukten führen [9]. Die Reaktion aliphatischer Thioketon-*S*-methylide mit aliphatischen Thioketonen verlaufen wiederum regiospezi-

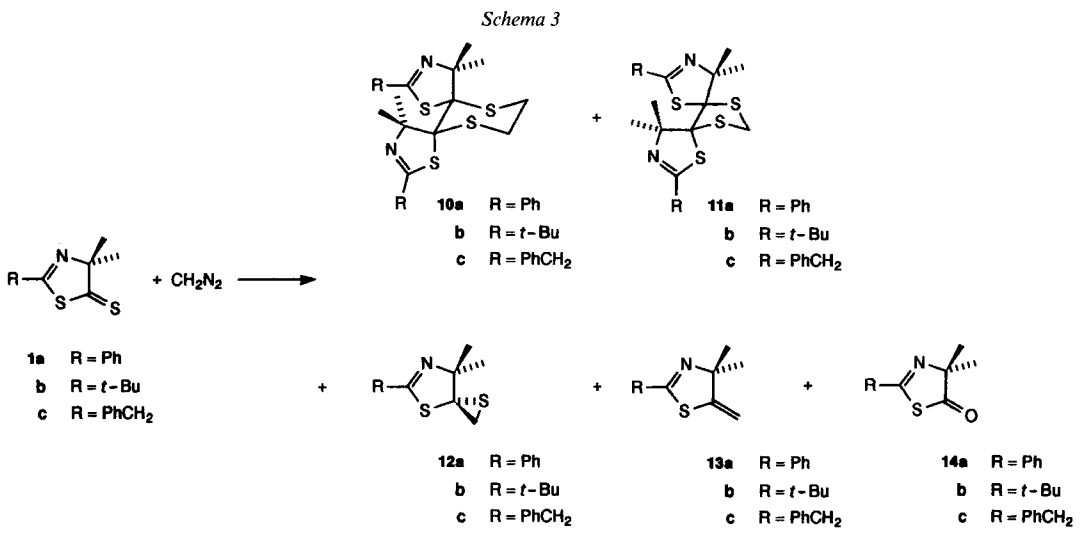
fisch, jedoch mit umgekehrter Orientierung verglichen mit *S*-Methyliden aromatischer Thioketone [9] [13], was mit sterischer Hinderung im Übergangszustand erklärt wird. Ebenfalls von sterischen Effekten abhängig ist die Orientierung bei der Addition von Thiocarbonyl-yliden an 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione [3].

In Abwesenheit von Dipolarophilen geht **B** einen Ringschluss zum Thiiran **8** oder eine Dimerisierung zu Dithianen **9** ein [10].

2. Umsetzung von CH_2N_2 mit 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thionen. – Die Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1a**) erfolgte nach zwei unterschiedlichen Verfahren: Bei *Methode 1* wurde die orange Lösung von **1a** in Et_2O bei −78° langsam zu einer Lösung von CH_2N_2 getropft. Ziel dieses Vorgehens war es, **1a** bei tiefer Temperatur vollständig in das Thiadiazol vom Typ **2** zu überführen, um anschliessend, bei erhöhter Temperatur, das Thiocarbonyl-ylid zu erzeugen und mit verschiedenen Dipolarophilen abzufangen, oder gemäss **A** → **3** → **4** reagieren zu lassen. Der Verlauf der Reaktion konnte einfach verfolgt werden, da die Farbe der Reaktionsmischung innerhalb weniger Minuten von orange nach gelb wechselte. Bei *Methode 2* wurde CH_2N_2 bei −78° bzw. 0° durch eine Lösung von **1a** in Et_2O geleitet. Bei 0° sollte gebildetes Thiadiazol spontan N_2 abspalten unter Bildung des Thiocarbonyl-ylids. Dieses müsste von noch nicht umgesetztem **1a** abgefangen werden, wodurch das '*Schönberg*-Produkt' gebildet würde. Auch hier trat innerhalb weniger Minuten die oben beschriebene Farbänderung ein. In allen Fällen wurde nach beendeter Zugabe von **1a** bzw. CH_2N_2 auf Raumtemperatur erwärmt. Bei längerem Rühren wurde die Abscheidung von elementarem S beobachtet. Beide Verfahren lieferten die selben Produkte, nämlich das 1,4-Dithian **10a**, das 1,3-Dithiolan **11a**, das Thiiran **12a** und das 4,5-Dihydro-5-methyliden-1,3-thiazol **13a**, in vergleichbaren Ausbeuten (*Schema 3*, *Exper. Teil*). Daneben wurden jeweils geringe Mengen des Thiazolons **14a** [17] nachgewiesen.

Nach dem Abdampfen des Et_2O wurden die Produkte mittels präp. DC aufgetrennt. In einem typischen Ansatz nach *Methode 2* wurden dabei reines **10a** (20%) und **11a**

Schema 3



(19%) neben Gemischen von **12a** und **13a** (*ca.* 22%) sowie **13a** und **14a** (*ca.* 11%) erhalten. Die Mischfraktion **12a**/**13a** wurde 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen, wobei sich das Thiiran **12a** spontan entschwefelte und elementares S gebildet wurde[2]). Erneute Chromatographie lieferte reines **13a**. Die Identifizierung der Produkte erfolgte anhand der IR-, ^{1}H- und ^{13}C-NMR- und Massenspektren sowie der Elementaranalysen. Da die relative Konfiguration der (2:2)- und (2:1)-Addukte **10a** und **11a** aus den Spektren nicht abgeleitet werden konnte, wurden aus $EtOH/CH_2Cl_2$ bzw. Toluol gewonnene Einkristalle einer Röntgen-Kristallstrukturbestimmung unterworfen (*Kap. 3*). Die Strukturen sind in den *Fig. 1* und *2* wiedergegeben.

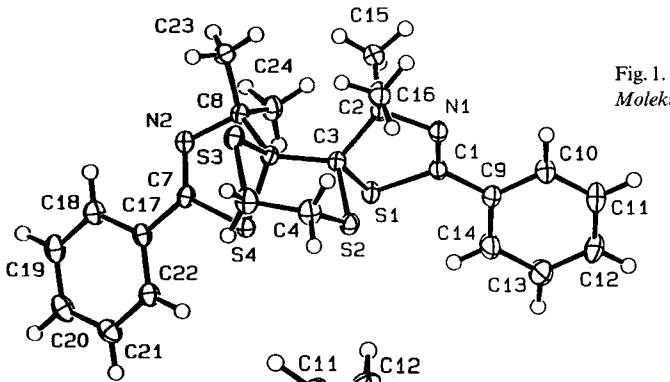


Fig. 1. *ORTEP-Darstellung* [18] *der Molekül-Struktur von* **10a** *im Kristall*

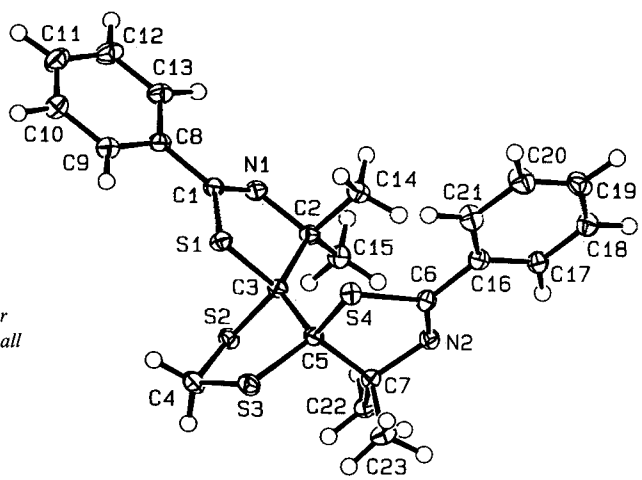


Fig. 2. *ORTEP-Darstellung* [18] *der Molekül-Struktur von* **11a** *im Kristall*

Das CI-MS von **10a** weist ein Signal bei *m/z* 471 auf, ein Hinweis, dass es sich um ein Dimeres des Thiazolthiocarbonyl-ylids handeln könnte. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt charakteristische Signale für die beiden CH_2-Gruppen bei 4,10 (je *ddd*, ^2J = 13,9, ^3J = 12,9, 3,4), 3,55 (*ddd*, ^2J = 13,8, ^3J = 12,9, 3,4), 2,92 (*dt*, ^2J = 13,9, ^3J = 3,2) und 2,75 ppm (*dt*, ^2J = 13,8, ^3J = 3,2) auf, die mit der Struktur **10a** ((Kopf-Kopf)-Dimer) in Einklang stehen: die *ddd*'s entsprechend den zwei axialen H-Atomen, die je eine grosse Kopplung mit einem *anti*-ständigen und einem geminalen H-Atom und eine kleinere Kopplung mit dem *gauche*-ständigen H-Atom aufweisen; die *dt*'s sind den zwei äquatorialen H-Atomen zuzuordnen, die je eine grosse Kopplung durch das geminale H-Atom und zwei kleinere durch zwei H-Atome in *gauche*-Stellung erfahren (*Fig. 3*).

---

[2]) Diese Umwandlung erfolgte auch in Lösung (Et_2O oder $CHCl_3$) quantitativ und konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die abgeschiedenen gelben Kristalle wurden mittels MS als S_8 identifiziert.

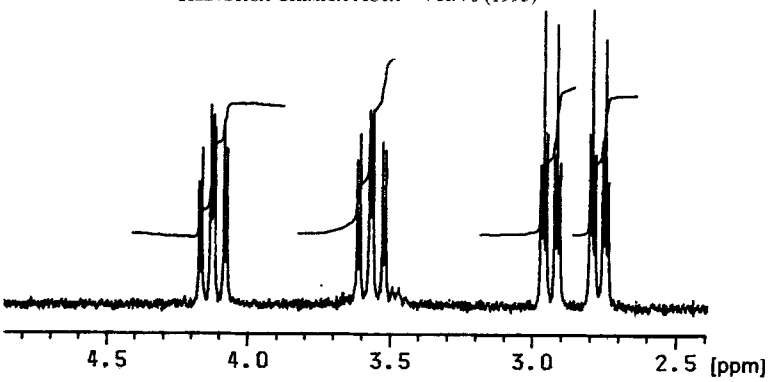


Fig. 3. *Ausschnitt aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum* ($CDCl_3$, 300 MHz) *von* **10a**

Die Strukturen **C** und **D**, die durch (Kopf-Schwanz)-Dimerisierung des Thiocarbonyl-ylids **E** entstehen würden (*Schema 4*), widersprechen den Befunden aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum. Hingegen kann die Struktur **10a'**, eines Diastereoisomeren von **10a**, nicht ausgeschlossen werden, sofern beide möglichen Konformationen vorliegen und nicht zu rasch ineinander übergehen. Die Röntgen-Kristallstrukturanalyse lieferte jedoch den Beweis, dass es sich um **10a** handelt.

Die Verbindung **11a** ist das Produkt der erwarteten 1,3-dipolaren Cycloaddition eines Thiazolthiacarbonyl-*S*-methylids **E** an die Thiocarbonyl-Gruppe von **1a** (*Schönberg*-Reaktion).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein *AB*-System bei 4,11 und 3,88 ppm (J = 8,0 Hz), das der CH_2-Gruppe entspricht. Die isomeren Strukturen **F** und **G**, die *via* regioisomere Cycloadditionen gebildet würden, können anhand des ^{1}H-NMR-Spektrums aber nicht ausgeschlossen werden. Das selbe gilt für **11a'**, ein Diastereoisomeres von **11a** (*Schema 4*). Dagegen können aufgrund des ^{13}C-NMR-Spektrums die Strukturen **F** und **G** ausgeschlossen werden, da die CH_2-Gruppe bei 29,0 ppm absorbiert, einem charakteristischen Wert für C(2) in 1,3-Dithiolanen (vgl. [9]).

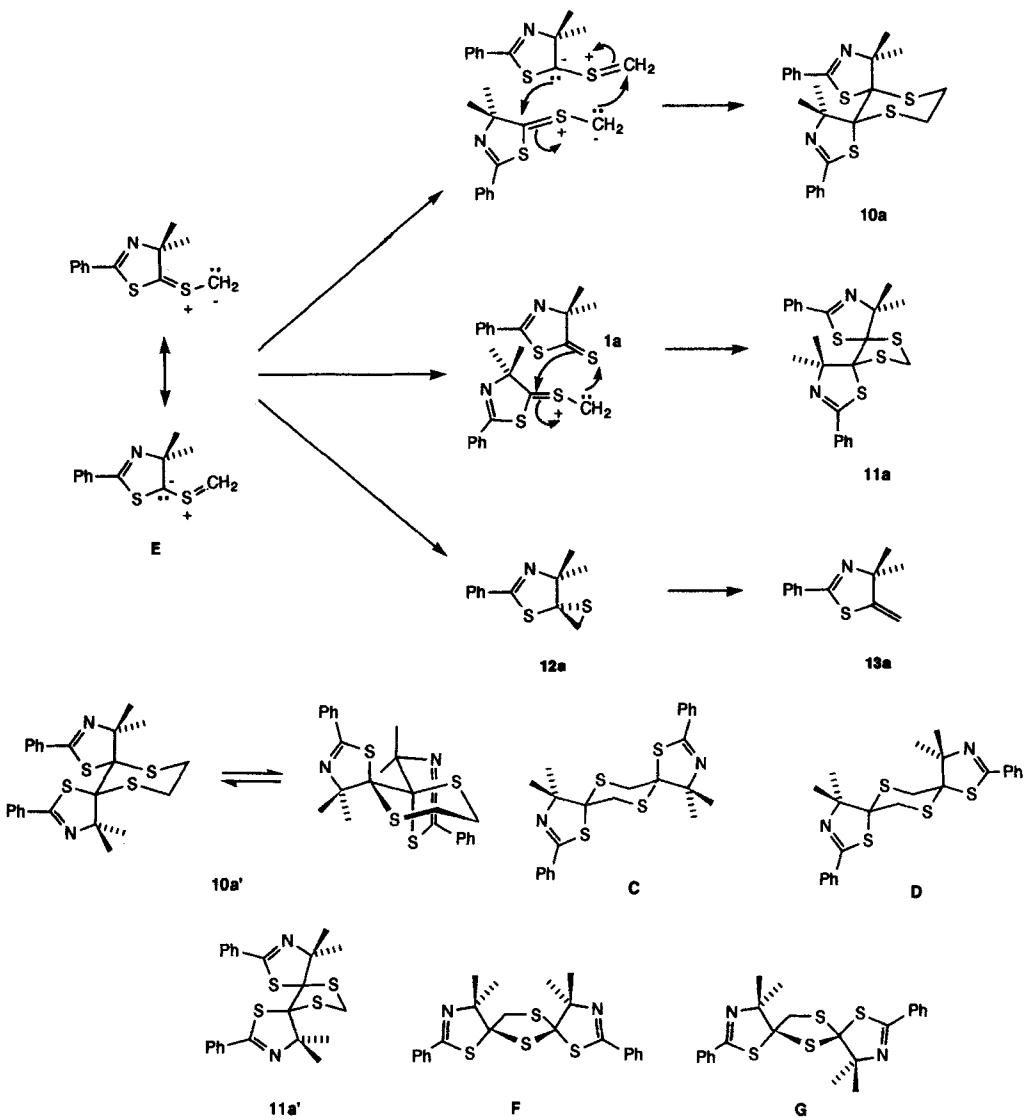
Im ^{13}C-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, *ca.* 30°) waren die Signale der quartären C-Atome mit Ausnahme von C(2), C(8) nicht zu identifizieren. Erst eine Messung bei 70° in (D_6)Benzol, in Gegenwart von [Cr(acac)$_3$], liess auch ein Signal für C(4), C(10) erkennen; das Signal für C(5) und C(6) war auch unter diesen Bedingungen nicht nachzuweisen. Dieser Befund könnte auf eine dynamische Struktur von **11a** zurückzuführen sein, wobei der 1,3-Dithiolan-Ring bei Raumtemperatur wahrscheinlich mit einer Frequenz umklappt, die der Resonanz-Frequenz von C(4), C(10) bzw. C(5), C(6) entspricht (Koaleszenz). Durch Zugabe von [Cr(acac)$_3$], das die N-Atome komplexiert, und durch die Erhöhung der Temperatur werden die verschiedenen Konformeren rascher ineinander übergeführt. Die Atome der beiden Thiazol-Ringe von **11a** sind dadurch im Mittel paarweise homotop; das nun erhaltene Signal von C(4), C(10) stellt einen dynamischen Mittelwert dar. Auch die Signale der anderen sich entsprechenden Atome treten deshalb im ^{1}H- und im ^{13}C-NMR nur einfach auf. Die Struktur **11a** wurde mittels Röntgen-Kristallstrukturanalyse bewiesen (*Fig. 2*).

Das Thiiran **12a** entsteht durch Cyclisierung von **E** (*Schema 4*).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der wenig stabilen Verbindung **12a** weist ein charakteristisches *AB*-System bei 2,93 und 2,81 ppm (J = 2,4 Hz) für die CH_2-Gruppe auf; das entsprechende Signal im ^{13}C-NMR-Spektrum ist ein t bei 27,8 ppm. Durch spontane S-Abspaltung aus **12a**, wie sie schon im Falle des entsprechenden 2,2-Dimethyl-Derivates beobachtet worden ist [4], wird das 5-Methylidenthiazol **13a** gebildet. Die Methyliden-Gruppe erscheint im ^{1}H-NMR-Spektrum als *AB*-System bei 5,25 und 5,17 ppm (J = 1,6 Hz), im ^{13}C-NMR-Spektrum als t bei 102,8 ppm.

In analoger Weise wie **1a** wurden 2-(*tert*-Butyl)- und 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion (**1b** bzw. **1c**) nach *Methode 2* mit CH_2N_2 umgesetzt; die Reaktionen

Schema 4



verliefen gleich wie die Umsetzung von **1a**, aber mit geringeren Ausbeuten. Im Falle von **1b** wurden die Produkte **10b**–**13b**, mit **1c** jedoch nur **10c**, **11c** und **13c** erhalten (*Schema 3*). Die Dispiro-Verbindung **10b** wurde als (1:1)-Gemisch zusammen mit einer Verbindung **Z** isoliert, bei der es sich laut ^{1}H-NMR und MS um ein Isomeres von **11b** handeln könnte (ähnliches *AB*-System wie **11b** aber hochfeldverschoben), das heisst eine Verbindung analog **11a′** bzw. **F** oder **G** (s. *Schema 3*). Für **10b** und **10c** wird aufgrund der charakteristischen Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum eine Struktur analog zu **10a** angenommen; von

11b wurden geeignete Einkristalle erhalten und die Struktur wurde mittels *Röntgen*-Methoden bewiesen (*Fig. 4*).

Das Thiiran **12b** und das 5-Methylidenthiazol **13b** wurden anhand der charakteristischen Signale im ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektrum durch Vergleich mit **12a** und **12b** identifiziert. Auch in diesem Falle wurde mittels H-NMR gezeigt, dass **12b** schon bei Raumtemperatur zu **13b** weiterreagiert. Die Reaktion war nach *ca.* 5 Tagen vollständig abgelaufen. Das Benzyl-Derivat **12c** konnte nicht nachgewiesen werden; offenbar lagert es sich schon unter den Reaktionsbedingungen vollständig in **13c** um.

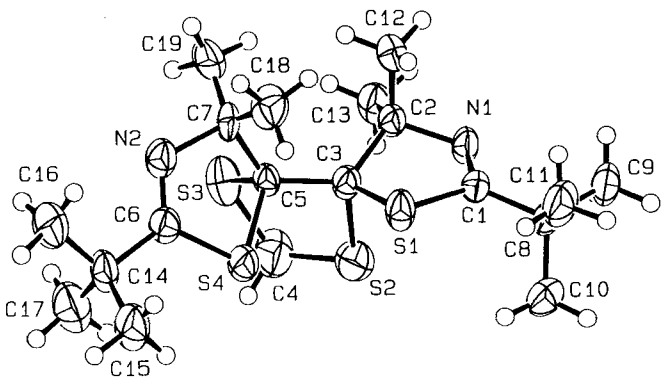


Fig. 4. *ORTEP-Darstellung* [18] *der Molekül-Struktur von* **11b** *im Kristall*

3. Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen von 10a, 11a und 11b (s. *Tab. 1, Fig. 1–3*)[3]). – *Intensitätsmessung und Verfeinerung.* Alle Intensitätsmessungen wurden auf einem *Rigaku-AFC5R*-Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator) und einem '12-kW rotating-anode generator' durchgeführt. Die Intensitäten der Reflexe wurden Korrekturen für *Lorentz-* und Polarisationsfaktoren und für **10a** und **11a** für Absorptionen (empirische Korrekturen, Programm DIFABS [19]) unterzogen. Im Falle von **11b** wurde während der Datensammlung eine teilweise Zersetzung des Kristalls beobachtet. Die Intensitäten von drei repräsentativen Reflexen sanken während der Messung in nicht linearer Weise um *ca.* 55%. Sie wurden deshalb mit einem berechneten Korrektur-Faktor (Polynom 5. Ordnung) versehen. Infolge des Ausmasses der Zersetzung ist die Qualität der Verfeinerung geringfügig herabgesetzt. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem SHELXS86 [20]. Die kristallographischen Daten sind in *Tab. 1*, die Molekül-Strukturen in *Fig. 1–3* wiedergegeben.

Alle schwereren Atome wurden mit anisotropen Temperatur-Faktoren verfeinert. Alle H-Atome von **10a** und **11a** konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Ihre Lagen wurden mit individuellen isotropen Temperatur-Faktoren verfeinert. Für **11b** wurden die H-Atome in berechneten Positionen (d(C–H) = 0.95 Å) mitgeführt und nur die Temperatur-Faktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden 'full-matrix least-squares'-Verfahren verwendet.

Die neutralen Streu-Faktoren für die schwereren Atome wurden aus [21a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [21b]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [22]; die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ stammen aus [23]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des 'TEXSAN-Software'-Pakets [24] durchgeführt.

---

[3]) Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim *Cambridge Crystallographic Data Centre*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

Tab. 1. *Kristallographische Daten für die Verbindungen* **10a**, **11a** *und* **11b**

	10a	**11a**	**11b**
kristallisiert aus	$EtOH/CH_2Cl_2$	Toluol	EtOH
empirische Formel	$C_{24}H_{26}N_2S_4$	$C_{23}H_{24}N_2S_4$	$C_{19}H_{32}N_2S_4$
Formelgewicht	470,72	456,70	416,72
Kristall-Farbe	farblos	farblos	farblos
Kristall-Form	Prismen	Platten	Prismen
Kristall-Grösse	0,09 × 0,20 × 0,35	0,15 × 0,43 × 0,50	0,12 × 0,25 × 0,42
Kristall-System	monoclin	monoclin	monoclin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Z	4	4	4
ber. Dichte [gcm^{-3}]	1,370	1,386	1,222
Gitterparameter			
Zahl der zentrierten Reflexe	25	20	21
Bereich [°]	$29 < 2\theta < 39$	$22 < 2\theta < 26$	$24 < 2\theta < 26$
a [Å]	10,124(3)	11,542(2)	9,395(2)
b [Å]	8,363(3)	8,380(2)	12,113(3)
c [Å]	27,334(8)	23,139(4)	20,380(3)
β [°]	99,53(2)	102,09(1)	102,38(2)
V [$Å^3$]	2282(1)	2188,3(8)	2265,2(8)
Temp. [°C]	-100 ± 1	-100 ± 1	21 ± 1
Scan-Typ	ω	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
linearer Absorptions-koeffizient $\mu(MoK_\alpha)$ [cm^{-1}]	4,134	4,289	4,077
Absorptionskorrektur min, max	0,939, 1,186	0,859, 1,104	–
$2\theta_{max}$ [°]	55	60	50
Zahl der gemessenen Reflexe	5924	7677	4486
Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	5249	6387	4215
Zahl der verwendeten Reflexe ($I > 3\sigma(I)$)	4082	4883	2475
Zahl der Variablen	375	359	258
Gewichtsschema, p für $1/w = \sigma^2(F_0) + (pF_0)^2/4$	0,01	0,01	0,01
R	0,0354	0,0344	0,0683
R_w [a])	0,0361	0,0344	0,0698
Goodness of fit	1,852	1,961	4,080
Final Δ_{max}/σ	0,0003	0,0005	0,0001
$\Delta\rho$ (max) [$e Å^{-3}$]	0,40, −0,29	0,34, −0,27	1,18, −0,35

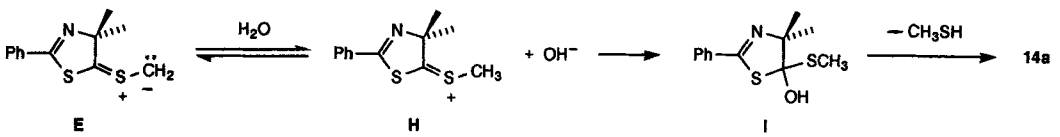
[a]) Minimisierte Funktion $\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2$

4. Diskussion. – Die Bildung der aus der Umsetzung der 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5-(4*H*)-thione **1** mit CH_2N_2 isolierten Produkte **10**–**14** (*Schema 3*) verläuft über ein gemeinsames Zwischenprodukt, das Thiocarbonyl-ylid **E** (*Schema 4*). Dabei entspricht das Dithian **10** dem von *Huisgen* und Mitarbeitern bei der Umsetzung von Thiobenzophenon und CH_2N_2 erhaltenen (Kopf-Kopf)-Dimeren der 1,3-dipolaren Zwischenstufe, das Dithiol **11** dem aus der 1,3-dipolaren Cycloaddition an die Thiocarbonyl-Gruppe resultierenden '*Schönberg*-Produkt' und das Thiiran **12** dem Cyclisierungsprodukt des Thiocarbonyl-ylids [10] (vgl. a. [11] [25]). Aus letzterem wird durch Abspaltung von elementarem S das Methyliden-Derivat **13** gebildet. Beim 1,3-Thiazol-5(4*H*)-on **14** handelt es sich um das Hydrolyse-Produkt des Thiocarbonyl-ylids[4]). Dabei wird z. B. das Thiocarbonyl-ylid

[4]) Die 1,3-Thiazol-5-(4*H*)-thione **1** selbst werden bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungsmitteln nicht hydrolysiert.

E protoniert [26] und das Sulfoniumion **H** durch nucleophile Addition des OH^--Ions (oder von H_2O) in das Thio-halbacetal **I** übergeführt, welches unter Abspaltung von Methanthiol **14a** liefert (*Schema 5*). Analoge Reaktionen von Thiocarbonyl-yliden mit Alkoholen und Thiolen, die zu isolierbaren O,S-Acetalen bzw. Dithio-acetalen führen, sind bekannt [13] [26][5]).

Schema 5

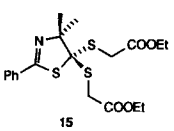


Überraschenderweise lieferten die beiden in *Kap. 2* beschriebenen Verfahren der Umsetzung von **1** mit CH_2N_2 innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Produktzusammensetzung. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem der Reaktion von Thiobenzophenon und CH_2N_2, welche bei Raumtemperatur in 95% Ausbeute das '*Schönberg*-Produkt' **7**, bei −78° und anschliessendem Aufwärmen dagegen in 95% Ausbeute das entsprechende 1,4-Dithian **9** (*Schema 2*) liefert (s. [10] und dort zit. Lit.)[6]). Dass im Falle des 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thions **1a** auch die Reaktion bei −78° und überschüssigem CH_2N_2 zur Bildung von **11a** führt, muss damit erklärt werden, dass das primäre Cycloaddukt auch bei −78° nicht stabil ist, sondern schon bei dieser Temperatur N_2 abspaltet und das Thiocarbonyl-ylid **E** liefert. Die Aktivierungsenergie der N_2-Abspaltung ist nach *Mlostoń* und *Huisgen* abhängig von der Stabilität des zu bildenden Thiocarbonyl-ylids [28][7]). Dies würde bedeuten, dass es sich bei **E** um ein stabilisiertes Ylid handeln muss, was z. B. durch mehrere mögliche Grenzstrukturen veranschaulicht werden kann[8]).

Die vergleichbaren Mengen der gebildeten Produkte zeigen auch, dass die Dimerisierung von **E**, die 1,3-dipolare Cycloaddition von **E** mit **1a** und die Elektrocyclisierung von **E** zu **12a** alle mit ähnlichen Geschwindigkeiten ablaufen.

---

[5]) Bei der Umsetzung von **1a** mit Diazoessigsäure-ethylester in feuchten Lösungsmitteln wird **14a** in Ausbeuten bis 60% erhalten. Als Nebenprodukt tritt das Dithioacetal **15**, gebildet aus dem entsprechenden Sulfonium-Ion vom Typ **H** und 2-Mercaptoessigsäure-ethylester, auf [27].

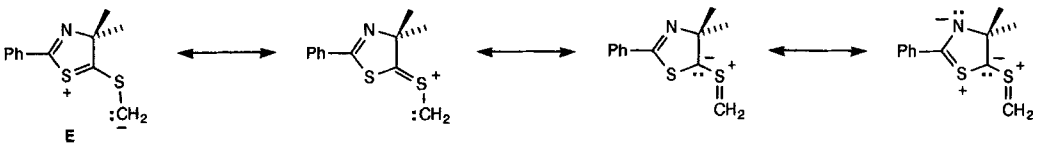


15

[6]) Die unterschiedliche Produkt-Bildung wird dadurch erklärt, dass das primär gebildete CH_2N_2-Addukt, das 2,2-Diphenyl-1,3,4[2*H*,5*H*]-thiadiazol, bei −78° stabil ist. Nach quantitativer Bildung bei −78° zersetzt es sich erst bei *ca.* −20° zum Thiocarbonyl-ylid, das dann zu **9** dimerisiert [10]. Bei der Reaktion bei 20° wird das Thiocarbonyl-ylid spontan gebildet und durch noch vorhandenes Thiobenzophenon abgefangen.

[7]) Aromatische Thiocarbonyl-ylide werden aus ihren Vorläufern leichter gebildet als aliphatische. Dies könnte einerseits auf die Planarität der aromatischen Thiocarbonyl-ylide (und damit auf die konjugationsbedingte Erhöhung der thermodynamischen Stabilität) und andererseits auf sterische Hinderung in den Vorläufern zurückgeführt werden (vgl. [11] [13] [28]). So spaltet z. B. das 1,3,4[2*H*,5*H*]-Thiadiazol aus Thiobenzophenon und CH_2N_2 schon bei −45° N_2 ab, das entsprechende Addukt aus Adamantanthion, und CH_2N_2 dagegen erst bei 40°, und für die Zersetzung von 2,2-Di(*tert*-butyl)-1,3,4[2*H*,5*H*]-thiadiazol werden Temperaturen um 100° benötigt. Sperrige Substituenten im Thiocarbonyl-ylid erschweren offensichtlich dessen Bildung.

[8]) Aufgrund von Betrachtungen an *Dreiding*-Modellen und der Tatsache, dass 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion-*S*-oxid (*Z*)-Geometrie aufweisen [29], ist anzunehmen, dass auch die Methylide vom Typ **E** als (*Z*)-Isomere vorliegen.



Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung. *G. M.* dankt dem Rektor der Universität Łódź für die Unterstützung im Rahmen des *Uni-Łódź-Forschungsprogrammes*.

Experimenteller Teil

Allgemeines. DC (präp. DC): DC-Fertigplatten Kieselgel *60* F_{254} (*Merck*). Säulenchromatographie (SC): Kieselgel *60*, Korngrösse 40–63 µm (*Merck*), Angabe der Elutionsmittel in Volumenverhältnissen (*v/v*). Schmp.: *Mettler FP-52*, unkorrigiert. IR: *Perkin-Elmer 781*; wenn nicht anders angegeben in $CHCl_3$; Angaben in cm^{-1}. NMR: wenn nicht anders angegeben bei *ca.* 25° in $CDCl_3$, δ in ppm relativ zu internem TMS (= 0 ppm). ^{1}H-NMR: *Bruker AC 300* (300 MHz) oder *Bruker AM 400* (400 MHz), *J* in Hz. ^{13}C-NMR: *Varian XL 200* (50,4 MHz), Multiplizitäten aus DEPT-Aufnahmen. MS: *Varian MAT 112S*, chemische Ionisation (CI) mit NH_3 als Reaktand-Gas; in *m/z* (rel. %).

1. *Allgemeine Vorschrift.* CH_2N_2 wurde bei 0° durch Zugabe von konz. NaOH zu einer Lsg. von *N*-Nitrosotoluol-4-sulfomethylamid (Diazald) in EtOH erzeugt. Zur Umsetzung von 1 mg **1** wurden 10 mg Diazald (entsprechend *ca.* 6 equiv. CH_2N_2) in 0,1 ml EtOH vorgegeben. Mittels eines N_2-Stromes wurde das CH_2N_2 in das Reaktionsgefäss eingeleitet.

Umsetzungen mit CH_2N_2. *Methode 1*: Im trockenen Reaktionsgefäss wurde bei −78° (CO_2/Aceton) unter stetigem Rühren CH_2N_2 in abs. Et_2O gelöst (0,05 ml Et_2O pro umzusetzendes mg **1**). Danach wurde in kleinen Portionen die orange Lsg. von **1** in abs. Et_2O (1 mg/0,05 ml) mittels Spritze zugegeben. Die Farbe des Gemisches änderte sich innerhalb weniger min von orange nach gelb. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt und das Gemisch 1 h weitergerührt. Während des Aufwärmens auf RT. wurde eine Gas-Entwicklung (N_2) beobachtet, gefolgt von der Abscheidung eines Feststoffes in Form von weissen Schlieren (elementares S); die Farbe der Lsg. verblasste von kräftigem gelb nach hellgelb bis farblos.

Methode 2: Im trockenen Reaktionsgefäss wurde **1** in abs. Et_2O gelöst (0,1 ml pro mg **1**). Nach Abkühlen auf −78° (CO_2/Aceton) wurde unter stetigem Rühren CH_2N_2 eingeleitet, bis die Farbe der Lsg. von orange nach gelb wechselte. Die Mischung wurde aus dem Kühlbad entfernt und während 1 h weitergerührt (gleiche Beobachtungen wie unter *Methode 1* beschrieben).

Die Umsetzungen von **1a–c** lieferten jeweils nach *Methode 1* und *2* die gleichen Produkte in vergleichbaren Ausbeuten. Für die Reaktion mit **1a** sind die Ergebnisse von je 2 Versuchen in *Tab. 2* zusammengestellt. Zusätzlich wurde **1a** nach *Methode 2*, aber bei 0° mit CH_2N_2 umgesetzt. Auch dabei wurden keine wesentlichen Unterschiede festgestellt.

Tab. 2. *Ausbeuten* [%] *der Produkte aus der Umsetzung von* **1a** *mit* CH_2N_2

Methode/Temp.	**10a**	**11a**	**12a** + **13a**	Gesamtausbeute
1/−78°	23	12	41	76
	19	21	40	80
2/−78°	22	15	45	82
	20	19	33	72
2/0°	23	20	35	78
	27	29	42	98

Ebenso führten die Umsetzungen von **1b** mit CH_2N_2 nach *Methode 2* bei −78° bzw. 0° zu vergleichbaren Ergebnissen (*Tab. 3*).

Tab. 3. *Ausbeuten [%] der Produkte aus der Umsetzung von* **1b** *mit* CH_2N_2

Methode/Temp.	**10b**	**11b**	**12b + 13b**	Gesamtausbeute
2/−78°	8	18	24	50
	8	33	36	77
2/0°	6	19	34	59
	6	21	14	41

In einigen der Umsetzungen wurden Spuren der entsprechenden 1,3-Thiazol-5(4*H*)-one **14** nachgewiesen. Dieser Anteil erhöhte sich bei nicht wasserfreiem Arbeiten. So wurde bei einer Umsetzung von **1a** in nicht getrocknetem Et_2O *ca.* 20% **14a** [17] isoliert.

2. *Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion* (**1a**). Es wurden 134 mg (0,605 mmol) **1a** nach *Methode 2* bei −78° umgesetzt. Nach Filtrieren durch Watte wurde das Filtrat i. RV. eingeengt und mittels präp. DC (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) aufgetrennt. Die im UV (254 nm) sichtbaren Zonen wurden im Mörser zermahlen und die Produkte mit Et_2O ausgewaschen. Nach Abdampfen des Et_2O i. RV. und Trocknen i. HV. wurden die Additionsprodukte **10a** und **11a** rein erhalten, das Thiiran **12a** wurde als Gemisch mit dem 5-Methylidenthiazol **13a** isoliert und **13a** als Mischfraktion mit dem Thiazolon **14a**. Die Mischfraktion **12a**/**13a** wurde 5 d bei RT. stehen gelassen, wobei aus **12a** durch Abspaltung von S **13a** entstand. Mittels präp. DC (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) wurde **13a** von S und restlichem Thiiran **12a** abgetrennt.

4,4,10,10-Tetramethyl-2,8-diphenyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]tetradeca-2,8-dien (**10a**): 29 mg (20,4%). Farblose Kristalle. Schmp. 210,7–212,0°. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,2. IR (CH_2Cl_2): 3030*w*, 2980*w*, 2920*w*, 2870 (sh), 1605*m*, 1578*w*, 1490*m*, 1463*w*, 1448*m*, 1415*w*, 1410*w*, 1385*w*, 1365*w*, 1312*w*, 1298*w*, 1242*w*, 1200*m*, 1175*m*, 1150*m*, 1075*w*, 1028*w*, 1000*w*, 955*s*, 935 (sh), 870*w*, 682*w*, 645*w*, 615*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,85–7,75 (*m*, 4 arom. H); 7,5–7,3 (*m*, 6 arom. H); 4,10 (*ddd*, ^2J = 13,9, ^3J = 12,9, 3,4, 1 H); 3,55 (*ddd*, ^2J = 13,8, ^3J = 12,9, 3,4, 1 H); 2,92 (*dt*, ^2J = 13,9, ^3J = 3,2, 1 H); 2,75 (*dt*, ^2J = 13,8, ^3J = 3,2, 1 H); 1,96, 1,95, 1,89, 1,66 (4*s*, 2 $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR: 163,0, 162,6 (2*s*, C(2), C(8)); 133,6, 132,8 (2*s*, 2 arom. C); 131,3, 131,0, 128,5, 128,3, 127,9, 127,5 (6*d*, 10 arom. CH); 91,3, 83,8, 80,5, 79,3 (4*s*, C(4), C(5), C(6), C(10)); 33,3, 30,3 (2*t*, 2 CH_2); 31,5, 28,8, 26,2, 25,7 (4*q*, 2 $(CH_3)_2C$). CI-MS: 472 (5), 471 (19, $[M + 1]^+$), 381 (10), 380 (20), 379 (100, $[(M + 1) - S(CH_2)_2S]^+$), 354 (8). Anal. ber. für $C_{24}H_{26}N_2S_4$ (470,74): C 61,24, H 5,57, N 5,95; gef.: C 61,14, H 5,53, N 5,79.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus EtOH/CH_2Cl_2 gewonnen.

4,4,10,10-Tetramethyl-2,8-diphenyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.3]trideca-2,8-dien (**11a**): 26 mg (18,8%). Farblose Kristalle. Schmp. 154–155°. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,3. IR (CH_2Cl_2): 3025*w*, 2995 (sh), 2975 (sh), 2955 (sh), 2930*s*, 2855*m*, 1600*m*, 1578*m*, 1490*m*, 1460*m*, 1448*m*, 1385*w*, 1375*w*, 1362*w*, 1312*w*, 1297*w*, 1240*w*, 1198*m*, 1175*m*, 1152*m*, 1075*w*, 1027*w*, 1000*w*, 955*s*, 870*w*, 835*w*, 685*m*, 640*w*, 612*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,8–7,75 (*m*, 4 arom. H); 7,5–7,35 (*m*, 6 arom. H); 4,11, 3,88 (2*d*, ^2J = 8,0, CH_2); 1,97, 1,73 (2*s*, 2 $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, [Cr(acac)$_3$], 50°): 167,7 (*s*, C(2), C(8)); 133,2 (*s*, 2 arom. C); 131,0, 128,2 127,6 (3*d*, 10 arom. CH); 95,7, 79,9 (2 br. *s*, C(4), C(5), C(6), C(10)); 29,0 (*t*, CH_2); 28,1, 23,7 (2*q*, 2 $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR ((D$_6$)Benzol, [Cr(acac)$_3$], 70°): 162,6 (*s*, C(2), C(8)); 134,2 (*s*, 2 arom. C); 131,2, 128,6, 128,2 (3*d*, 10 arom. CH); 96,5, 80,7 (2*s*, C(4), C(5), C(6), C(10)); 29,3 (*t*, CH_2); 29,0, 24,4 (2*q*, 2 $(CH_3)_2C$). CI-MS: 460 (5), 459 (18), 458 (25), 457 (100, $[M + 1]^+$), 381 (11), 380 (21), 379 (100, $[(M + 1) - SCH_2S]^+$). Anal. ber. für $C_{23}H_{24}N_2S_4$ (456,72): C 60,49, H 5,30, N 6,13; gef.: C 60,54, H 5,14, N 6,35.

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus Toluol gewonnen.

7,7-Dimethyl-5-phenyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]heptadec-5-en (**12a**): 32 mg (22,5%). Milchig-gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,7. Zum Zeitpunkt der spektroskopischen Messungen hatte sich *ca.* die Hälfte des Thiirans **12a** zum 5-Methylidenthiazol **13a** zersetzt; die ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren wurden durch Vergleich mit den Spektren von reinem **13a** ausgewertet. ^{1}H-NMR (400 MHz): 7,8–7,7 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,4 (*m*, 3 arom. H); 2,93, 2,81 (2*d*, ^2J = 2,4, CH_2); 1,42, 1,38 (2*s*, $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR: 163,1 (*s*, C(5)); 133,3 (*s*, 1 arom. C); 131,3, 128,5, 127,9 (3*d*, 5 arom. CH); 78,7 (*s*, C(7)); 67,6 (*s*, C(3)); 27,8 (*t*, CH_2); 26,4, 23,5 (2*q*, $(CH_3)_2C$). CI-MS: 236 (5, $[M + 1]^+$), 206 (6), 205 (14), 204 (100, $[(M + 1) - S]^+$). CI-MS einer frisch isolierten Probe von **12a**: 237 (15), 236 (100, $[M + 1]^+$), 204 (17), 189 (10), 180 (10), 164 (10).

4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-5-methyliden-2-phenyl-1,3-thiazol (**13a**): 12 mg (9,8%; enthält *ca.* 30% *4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-on* (**14a**) [17]. Zur Charakterisierung wurde **13a** verwendet, das aus der Entschwefelung des Thiirans **12a** bei RT. erhalten wurde. Gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,8. IR: 3060*w*,

2980*s*, 2930*m*, 2860*w*, 1615*m*, 1605*s*, 1578*m*, 1490*w*, 1460*w*, 1448*m*, 1402*w*, 1378*w*, 1360*w*, 1312*w*, 1292*w*, 1261*s*, 1180*s*, 1115*w*, 1075*m*, 1028*w*, 1000*w*, 950*s*, 920*w*, 862*m*, 692*s*, 662*m*, 620*s*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,8–7,75 (*m*, 2 arom. H); 7,5–7,35 (*m*, 3 arom. H); 5,25, 5,17 (2*d*, ^2J = 1,6, CH_2=); 1,50 (*s*, $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR: 156,6 (*s*, C(2)); 131,1 (*d*, 1 arom. CH); 130,8, 128,8 (2*s*, 1 arom. C, C(5)); 128,5, 128,0 (2*d*, 4 arom. CH); 102,8 (*t*, CH_2); 82,4 (*s*, C(4)); 29,4 (*q*, $(CH_3)_2C$). CI-MS: 206 (8), 205 (13), 204 (100, $[M + 1]^+$). Anal. ber. für $C_{12}H_{13}NS$ (203,31): C 70,89, H 6,45, N 6,89, S 15,77; gef.: C 70,46, H 6,46, N 7,14, S 15,85.

3. *Umsetzung von 2-(*tert*-Butyl)-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion* (**1b**). Es wurden 117 mg (0,581 mmol) **1b** nach *Methode 2* bei 0° umgesetzt. Zur Trennung der Produkte wurde wie unter *Kap. 2* verfahren. Das Additionsprodukt **11b** wurde nach Umkristallisieren aus EtOH rein erhalten, **10b** als (1:1)-Gemisch mit einer unbekannten Verbindung **Z**. Das Thiiran **12b** war mit dem Thiazolon **14b** und weiteren unbekannten Reaktionsprodukten verunreinigt; es wurde mittels präp. DC (Hexan/Et_2O 4:1, 2mal eluiert) rein gewonnen. Das 5-Methylidenthiazol **13b** was unmittelbar nach der Reaktion nicht nachzuweisen. Es wurde durch Zersetzung von **12b** bei RT. erhalten.

*2,8-Di(*tert*-butyl)-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]tetradeca-2,8-dien* (**10b**): 14 mg (5,6%; als (1:1)-Gemisch mit Stereoisomerem **Z** von **11b**). Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,45. Durch Vergleich des ^{1}H-NMR-Spektrums mit demjenigen von **10a** konnten die Signale der Verbindungen **10b** und **Z** zugeordnet werden. IR: 2970*s*, 2935*m*, 2905*m*, 2865*w*, 1612*m*, 1605 (sh), 1478*m*, 1460*m*, 1415*w*, 1392*w*, 1382*w*, 1365*s*, 1262*w*, 1240*w*, 1160*w*, 1150*m*, 1043*s*, 1008*m*, 998*m*, 965*w*, 940*w*, 909*s*, 882*m*, 858*w*, 712*w*, 660*m*, 652*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 4,03 (*ddd*, ^2J = 13,9, ^3J = 12,8, 3,6, 1 H); 3,55–3,4 (*m*, 1 H); 2,87 (*dt*, ^2J = 13,9, ^3J = 2,8, 1 H); 2,63 (*dt*, ^2J = 13,0, ^3J = 3,6, 1 H); 1,97–1,36 (8*s*, davon 4 zu **10b** gehörend, 2 $(CH_3)_2C$); 1,19–1,17 (4*s*, davon 2 zu **10b** gehörend, 2 $(CH_3)_3C$). CI-MS: 434 (3), 433 (15), 432 (21), 431 (94, $[M + 1]^+$), 216 (100, $[M/2 + 1]^+$).

Verbindung **Z** (5,6%; als (1:1)-Gemisch mit **10b**): ^{1}H-NMR (300 MHz): 3,47, 3,27 (2*d*, ^2J = 11,8, CH_2); 1,97–1,36 (8*s*, 4 davon zu **Z** gehörend, 2 $(CH_3)_2C$); 1,19–1,17 (4*s*, 2 davon zu **Z** gehörend, 2 $(CH_3)_3C$). CI-MS: 420 (3), 419 (14), 418 (21), 417 (100, $[M + 1]^+$).

*2,8-Di(*tert*-butyl)-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.3]trideca-2,8-dien* (**11b**): 23 mg (19%). Farblose Kristalle. Schmp. 79–81°. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,55. IR: 2970*s*, 2938 (sh), 2905*m*, 2865*w*, 1612*m*, 1476*m*, 1460*m*, 1387*w*, 1365*s*, 1262*w*, 1243 (sh), 1210*w*, 1198*w*, 1155*m*, 1045*s*, 998*s*, 972*w*, 948*w*, 880*w*, 868*w*, 847*w*, 660*w*. ^{1}H-NMR (400 MHz): 4,00, 3,75 (2*d*, ^2J = 7,8, CH_2); 1,85, 1,56 (2*s*, 2 $(CH_3)_2C$); 1,20, 1,19 (2*s*, 2 $(CH_3)_3C$). ^{13}C-NMR ((D_6)Benzol, 70°): 173,8 (*s*, C(2), C(8)); 79,6 (*s*, C(4), C(10)); 38,1 (*s*, $(CH_3)_3C$); 33,0 (*t*, CH_2); 28,8 (*q*, $(CH_3)_3C$); 28,2, 24,2 (2*q*, 2 $(CH_3)_2C$). Das Signal für C(5), C(6) konnte nicht lokalisiert werden. CI-MS: 419 (20), 418 (24), 417 (97, $[M + 1]^+$), 371 (8), 341 (11), 340 (22), 339 (100, $[(M + 1) - SCH_2S]^+$), 262 (6), 246 (32), 216 (6), 125 (11).

Für die Röntgen-Kristallstrukturbestimmung wurden Einkristalle aus EtOH gewonnen.

*5-(*tert*-Butyl)-7,7-dimethyl-1,4-dithia-6-azaspiro[2.4]heptadec-5-en* (**12b**): 40 mg (32%). Gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,75. ^{1}H-NMR (400 MHz): 2,84, 2,71 (2*d*, ^2J = 2,3, CH_2); 1,28, 1,24 (2*s*, $(CH_3)_2C$); 1,21 (*s*, $(CH_3)_3C$). CI-MS: 218 (9), 217 (10), 216 (100, $[M + 1]^+$), 184 (21, $[(M + 1) - S]^+$).

*2-(*tert*-Butyl)-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methliyden-1,3-thiazol* (**13b**). Aus Zersetzung von **12b** bei RT. erhalten. IR: 2970*s*, 2925*m*, 2902 (sh), 2865*w*, 1620*s*, 1612*s*, 1478*m*, 1460*m*, 1395*w*, 1378*w*, 1365*s*, 1262*w*, 1045*m*, 1008*s*, 950*m*, 910*w*, 892*w*, 858*w*, 828*w*, 660*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 5,12, 5,04 (2*d*, ^2J = 1,5, CH_2=); 1,37 (*s*, $(CH_3)_2C$); 1,22 (*s*, $(CH_3)_3C$).

4. *Umsetzung von 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4*H*)-thion* (**1c**). Es wurden 117 mg (0,497 mmol) **1c** nach *Methode 2* bei −78° umgesetzt. Analog zu *Kap. 2* wurde mittels präp. DC (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) aufgearbeitet. Das Thiiran **12c** konnte nicht isoliert werden, sondern nur das Zersetzungsprodukt **13c**. Die Additionsprodukte **10c** und **11c** wurden als Gemisch erhalten, das mittels präp. DC (Hexan/Et_2O 1:1, 2mal eluiert) aufgetrennt wurde.

2,8-Dibenzyl-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,14-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.4]tetradeca-2,8-dien (**10c**): 17 mg (13,7%). Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et_2O 1:1, 2mal eluiert) 0,15, R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,1. IR: 3060*w*, 2990 (sh), 2985 (sh), 2955*s*, 1628*s*, 1604*m*, 1587*w*, 1498*m*, 1457*m*, 1418*w*, 1410 (sh), 1388*w*, 1368*w*, 1292*w*, 1265*w*, 1242*w*, 1192*m*, 1150*s*, 1108*s*, 1078 (sh), 1032*w*, 1005*w*, 978*w*, 940*w*, 910*s*, 868*m*, 850*w*, 703*s*, 662*w*, 638*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,35–7,2 (*m*, 10 arom. H); 3,79, 3,65 (*AB*, J_{AB} = 14,9, PhCH_2); 3,73, 3,70 (*AB*, J_{AB} = 9,0, PhCH_2); 3,75–3,65 (*m*, 1 H); 3,44 (*td*, ^2J = 13,5, ^3J = 13,5, 3,2, 1 H); 2,77 (*dt*, ^2J = 13,5, ^3J = 3,2, 1 H); 2,57 (*dt*, ^2J = 13,7, ^3J = 3,0, 1 H); 1,92, 1,83, 1,75, 1,58 (4*s*, 2 $(CH_3)_2C$). ^{13}C-NMR: 165,2, 164,8 (2*s*, C(2), C(8)); 136,3, 135,9 (2*s*, 2 arom. C); 128,9, 128,6, 128,5, 127,2, 126,9 (5*d*, 10 arom. CH); 91,2, 83,2, 80,8, 79,8 (4*s*, C(4), C(5), C(6), C(10)); 41,2, 41,1 (2*t*, 2 PhCH_2); 33,9, 29,9 (2*t*, 2 CH_2); 31,2, 28,1, 26,5, 25,6 (4*q*, 2 $(CH_3)_2C$). CI-MS: 502 (6), 501

(24), 500 (33), 499 (100, $[M + 1]^+$), 485 (12, $[(M + 1) - CH_2]^+$), 409 (11), 408 (23), 407 (3, $[(M + 1) - S(CH_2)_2S]^+$), 312 (27), 308 (15), 284 (6), 278 (8), 250 (4, $[M/2 + 1]^+$), 236 (19), 192 (10), 159 (6).

2,8-Dibenzyl-4,4,10,10-tetramethyl-1,7,11,13-tetrathia-3,9-diazadispiro[4.0.4.3]trideca-2,8-dien (**11c**): 16 mg (10%)[9]). Farbloses Öl. R_f (Hexan/Et_2O 1:1, 2mal eluiert) 0,25, R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,1. IR: 3060*w*, 2990 (sh), 2980*s*, 2955*s*, 2875*w*, 1635 (sh), 1618*s*, 1604*m*, 1587*w*, 1498*m*, 1463 (sh), 1457*m*, 1418*w*, 1388*m*, 1368*m*, 1292*w*, 1267 (sh), 1242*w*, 1192*m*, 1150*s*, 1100*s*, 1078 (sh), 1032*w*, 1005*w*, 978*w*, 940*w*, 910*s*, 868*m*, 850 (sh), 703*s*, 662*w*, 630*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,35–7,2 (*m*, 10 arom. H); 3,89 (*d*, ^2J = 7,4, 1 H); 3,85–3,7 (*m*, 2 PhCH_2); 3,47 (*d*, ^2J = 7,4, 1 H); 1,88, 1,71, 1,59, 1,54 (4*s*, 2 $(CH_3)_2$C). ^{13}C-NMR: 165,9 (*s*, C(2), C(8)); 135,2 (*s*, 2 arom. C); 129,0, 128,9, 128,6, 127,2 (4*d*, 10 arom. CH); 94,0, 80,9 (2*s*, C(4), C(5), C(6), C(10)); 41,5 (*t*, 2 PhCH_2); 28,9 (*t*, CH_2); 27,6, 25,9 (2*q*, 2 $(CH_3)_2$C). CI-MS: 488 (6), 487 (23), 486 (32), 485 (100, $[M + 1]^+$), 439 (6, $[(M + 1) - SCH_2]^+$), 409 (12), 408 (25), 407 (87, $[(M + 1) - Ph]^+$), 312 (16), 308 (6), 293 (6), 292 (34), 282 (7), 250 (5), 236 (17), 192 (7), 159 (8).

2-Benzyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-5-methyliden-1,3-thiazol (**13c**): 38 mg (30,7%). Gelbliches Öl. R_f (Hexan/Et_2O 3:1, 2mal eluiert) 0,4. IR: 3060*w*, 3020*w*, 2995 (sh), 2978*s*, 2935*m*, 2888*w*, 1627*s*, 1615*s*, 1605*m*, 1510 (sh), 1498*m*, 1455*s*, 1432*w*, 1422*w*, 1378*m*, 1362*m*, 1245*m*, 1172*m*, 1127*s*, 1100*s*, 1080 (sh), 1048*w*, 1032*w*, 1004*w*, 915*w*, 910*m*, 862*m*, 702*s*, 660*m*, 618*m*. ^{1}H-NMR (300 MHz): 7,35–7,2 (*m*, 5 arom. H); 5,47, 5,43 (2*d*, ^2J = 5,6, CH_2=); 3,83 (*s*, PhCH_2); 1,42 (*s*, $(CH_3)_2$C). ^{13}C-NMR: 156,3 (*s*, C(2)); 135,5 (*s*, arom. C); 129,0 (*d*, 2 arom. CH); 128,8 (*s*, C(5)); 128,7, 127,3 (*d*, arom. CH); 103,0 (*t*, CH_2=); 81,4 (*s*, C(4)); 40,8 (*t*, PhCH_2); 29,1 (*q*, $(CH_3)_2$C). EI-MS: 217 (6, M^+), 100 (19), 91 (26), 85 (44), 77 (6), 67 (7), 65 (23), 64 (20), 63 (9), 59 (24), 58 (52), 45 (35), 41 (100). CI-MS: 219 (7), 218 (100, $[M + 1]^+$).

5. *Umwandlung des Thiirans* **12a** *in* **13a**. Ein *ca.* (2:1)-Gemisch von **12a** und **13a** (30 mg) wurde in $CDCl_3$ gelöst und bei RT. stehengelassen. Nach 6 d hatte sich an der Glaswand ein blassgelber Festkörper abgeschieden, bei dem es sich laut MS um S_8 handelte. Die $CDCl_3$-Lsg. enthielt laut ^{1}H-NMR nur **12a** und **13a** in einem Verhältnis von 1:9.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] H. Heimgartner, *Croatica Chem. Acta* **1986,** *59,* 237.
[2] H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon* **1991,** *58,* 281.
[3] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991,** *74,* 1386.
[4] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1992,** *75,* 1825.
[5] H. Staudinger, J. Siegwart, *Helv. Chim. Acta* **1920,** *3,* 833.
[6] E. Bergmann, M. Magat, D. Wagenberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930,** *63,* 2576.
[7] A. Schönberg, D. Cernik, W. Urban, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931,** *64,* 2577.
[8] A. Schönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.* **1967,** *100,* 767.
[9] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1985,** *23,* 2201.
[10] I. Kalwinsch, X. Li, J. Gottstein, R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981,** *103,* 7032.
[11] R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinsch, X. Li, G. Mlostoń, J. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984,** *93,* 511.
[12] 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.
[13] R. Huisgen, G. Mlostoń, C. Fulka, *Heterocycles* **1985,** *23,* 2207.
[14] R. Huisgen, J. Penelle, G. Mlostoń, A. Buyle-Padias, H.K. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992,** *114,* 266.
[15] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Łódź, 1991.
[16] R. Huisgen, G. Mlostoń, *Heterocycles* **1990,** *30,* 737.
[17] D. Obrecht, Dissertation, Universität Zürich, 1983; vgl. D. Obrecht, H. Heimgartner, *Chimia* **1982,** *36,* 78.
[18] C.K. Johnson, ORTEP II. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
[19] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983,** *39,* 158.
[20] G.M. Sheldrick, SHELXS-86. A program for crystal structure solution, in 'Crystallographic Computing 3', Eds. G.M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, Oxford University Press, Oxford, 1985, S. 175.

[9]) Enthält gemäss ^{1}H-NMR *ca.* 25% Verunreinigung (laut MS 501 (13), 500 (17), 499 (55, $[M + 1]^+$) eventuell Stereoisomeres von **10c**).

[21] D. T. Cromer, J. T. Waber, 'International Tables for X-ray Crystallography', The Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, a) pp. 71–98; b) pp. 149–150.
[22] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965,** *42,* 3175.
[23] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964,** *17,* 781.
[24] TEXSAN, TEXRAY Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0. Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.
[25] P. K. Claus, in 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Ed. D. Klamann, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11/2, S. 1344; P. Metzner, *Synthesis* **1992,** 1185.
[26] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1985,** *26,* 1053.
[27] M. Kägi, Diplomarbeit, Universität Zürich, 1992; M. Kägi, A. Linden, H. Heimgartner, G. Mlostoń, in Vorbereitung.
[28] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989,** *30,* 7045.
[29] P.-C. Tromm, J. Shi, A. Linden, H. Heimgartner, *Sulfur Lett.* **1991,** *12,* 193.