

Cycloadditionsreaktionen von Heterocumulenen, XXVII¹⁾**2-Alkyliden-1,3,4-thiadiazoline durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen an Thioketene***Ernst Schaumann*, Helmut Behr und Jörg Lindstaedt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 2. April 1982

Aufgrund von ¹³C-NMR-Daten wird den 1:1-Cycloaddukten aus Thioketenen **1** und den Diazoalkanen **2a**, **b** die 2-Alkyliden-1,3,4-thiadiazolin-Konstitution **3** zugeordnet. Auch das Alkynyl(silyl)sulfid **15** bildet mit **2a** diesen Heterocyclen-Typ. Das Allyl(silyl)thioketen **12** reagiert mit **2a** dagegen zu einem 3*H*-Pyrazol **13b**, das sich von der Addition an die C≡C-Bindung des valenztautomerem Allyl(silylethynyl)sulfids **11** ableitet.

Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes, XXVII¹⁾**2-Alkylidene-1,3,4-thiadiazolines via 1,3-Dipolar Cycloaddition of Diazoalkanes to Thioketenes**

Based on ¹³C NMR data, the constitution of 2-alkylidene-1,3,4-thiadiazolines **3** is assigned to the 1:1 cycloadducts from thioketenes **1** and diazoalkanes **2a**, **b**. The alkynyl silyl sulfide **15** also forms this heterocyclic system with **2a**. However, the allyl(silyl)thioketene **12** reacts with **2a** to give a 3*H*-pyrazole **13b**, which is derived from the addition to the C≡C bond of the valence tautomeric allyl silylethynyl sulfide **11**.

Die Addition von Diazomethan an Thioketone ist seit über 60 Jahren bekannt²⁾; erst kürzlich aber konnten *Huisgen* und Mitarbb. eine 1,3-dipolare Cycloaddition als ersten Schritt der Reaktion belegen³⁾. Auch Heteroallene mit einer C=S-Gruppe addieren Diazo-Verbindungen, wobei a priori neben der Addition an die C=S-Doppelbindung alternativ auch die Anlagerung an die zweite cumulierte π -Bindung zu diskutieren ist. So wurde für die Reaktion von Diazomethan mit Isothiocyanaten ursprünglich eine Addition an die C=N-Bindung angenommen⁴⁾, dieser Konstitutionsvorschlag später aber zugunsten der C=S-Doppelbindung revidiert⁵⁾. Auch Bis(trifluormethyl)thioketen (**1**, R¹ = R² = CF₃) reagiert mit Diazoalkanen über die C=S-Bindung⁶⁾. Daher war überraschend, daß Dialkylthioketen-S-oxide mit Diazoalkanen 1,3-dipolare Cycloaddition nicht über die C=S-, sondern über die C=C-Bindung zu Heterocyclen wie **8** eingehen⁷⁾. Dies wirft die Frage auf, ob die Addition an die C=S-Gruppe in der Reaktion des Bis(trifluormethyl)thioketens einen durch die Substituenten bedingten Sonderfall darstellt, und veranlaßte uns, die Toposelektivität⁸⁾ der Diazoalkan-Addition an Alkyl-, Phenyl- und Silyl-substituierte Thioketene **1** zu prüfen.

Konstitution der 1:1-Cycloaddukte

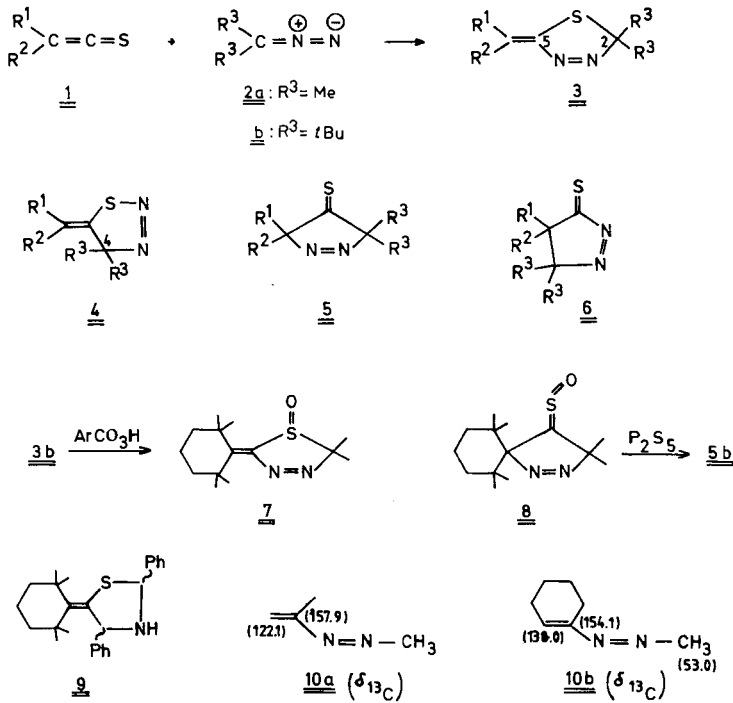
Die unterschiedlich substituierten Thioketene **1a–i** treten mit den Diazoalkanen **2** thermisch und gegen Hydrolyse sehr stabilen 1:1-Addukten zusammen, die sich durch C=C- oder C=S-Addition ergeben können und für die daher unter Einbeziehung der möglichen Regioisomeren die Konstitutionen **3–6** in Frage kommen. Das Isomere **5** würde resultieren, wenn die Topo-⁸⁾ und Regioselektivität in der Reaktion von **1** mit **2** der der entsprechenden Thioketen-S-oxid-Umsetzung⁷⁾ entspricht. Oxidation des Produkts aus **1b** und **2a** gibt jedoch eine Verbindung **7**, die sich in ihren physikalischen und spektroskopischen Daten (Tab. 2) sowie in ihrer Labilität vom Produkt **8** der entsprechenden S-Oxid-Reaktion⁷⁾ unterscheidet. Umgekehrt führt die Reduktion von **8** zum Pyrazolinthion **5b**, das aufgrund des leicht anregbaren $n-\pi^*$ -Übergangs am Thiocarbonyl-Schwefel intensiv violett ist. Auch **6** sollte als Azothiocabonyl-Verbindung intensiv gefärbt sein, während die Produkte aus **1** und **2** nur schwach gelb sind mit einer längstwelligen Absorption bei 345 nm (für **3b**, Tab. 2). Zudem sollten bei **5**, **6** die geminalen Alkyl-Substituenten am Fünfring für $R^1 \neq R^2$ im Gegensatz zu den Meßergebnissen magnetisch nicht äquivalent sein, und schließlich fehlen in den ¹³C-NMR-Spektren der Produkte aus **1** und **2** Signale bei sehr tiefem Feld, die dem Thiocarbonyl-Kohlenstoff in **5** oder **6** zugeordnet werden könnten.

Unter der verbleibenden Alternative **3**, **4** entspräche die Regiochemie von **3** der der Diazoalkan-Addition an Thioketone²⁾, während die Anlagerung zu **4** wie bei Isothiocyanaten erfolgt wäre⁵⁾. Die Entscheidung zugunsten des Regioisomeren **3** stützt sich auf die ¹³C-NMR-Spektren der Produkte, in denen bei **3b**, **h** Tieffeld-Signale um $\delta = 155$, 150 und 100 hervorstechen (Tab. 2). Eine Vinylsulfid-Substruktur ähnlich wie in **4** findet sich in der Modellverbindung **9**, deren C=C-Signale aber erst unterhalb $\delta = 142$ auftreten⁹⁾. Andererseits geben **10a**, **b** als Modells substanzen für den Azoalken-Teil in **3** wie die Produkte die Resonanz für das olefinische α -Kohlenstoffatom bei recht tiefem Feld¹⁰⁾, und die Daten erscheinen unter Berücksichtigung des Alkyl-Substituenten¹¹⁾ auch mit der chemischen Verschiebung des exocyclischen Alken-Kohlenstoffs in **3** auf $\delta = 150$ bzw. 140.3 für Monosubstitution wie in **3l** vereinbar. Legt man die Konstitution **3** zugrunde, so läßt sich auch das Auftreten des C-2-Signals um $\delta = 100$ für **3b**, **h**, **i**, **l** bzw. $\delta = 124.6$ für **3j** verstehen. Denn bei 2,2-Dimethylthiadiazolinen tritt C-2 um $\delta = 105$ in Resonanz¹²⁾ und bei 2,2-Di-*tert*-butyl-Substitution um $\delta = 129$ ¹³⁾. Letzte Zweifel an der Konstitution **3** der Produkte werden durch das Protonen-unentkoppelte ¹³C-NMR-Spektrum von **3l** beseitigt, in dem das Signal von C-2 als Septett ohne weitere Kopplung auftritt, während für **4l** eine ³J-Kopplung von C-4 mit dem vinyllischen Proton von bis zu 12 Hz zu erwarten wäre¹¹⁾.

Substituenteneffekte

Deutliche qualitative Unterschiede zeigen sich in der Reaktivität der verschiedenen Thioketene **1** gegenüber 2-Diazopropan (**2a**). Bereits bei -78°C läßt sich die Cycloaddition an das besonders reaktive Diphenylthioketen (**1g**) erreichen. Die Dialkylthioketene **1a**, **h** reagieren bei Raumtemperatur augenblicklich, während die Umsetzung mit den Thioketenen **1b**, **d** erst nach einigen Stunden beendet ist. Ausgehend vom relativ am stärksten sterisch gehinderten Thioketen **1c** liegen Zerfallsgeschwindigkeit der

Diazo-Verbindung **2a** und Bildungsgeschwindigkeit des Cycloaddukts **3c** in der gleichen Größenordnung, und eine zur Charakterisierung ausreichende Menge von **3c** wird erst nach mehrmaliger Zugabe von **2a** erhalten. Bemerkenswert ist der Anstieg der Re-



<u>1</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>	<u>i</u>
R ¹	<i>t</i> Bu		<i>t</i> Bu				Ph	<i>t</i> Bu	Me ₃ Si
R ²	<i>i</i> Pr		<i>t</i> Bu				Ph	H ₂ C=CH-CH ₂	H ₂ C=CHCMe ₂

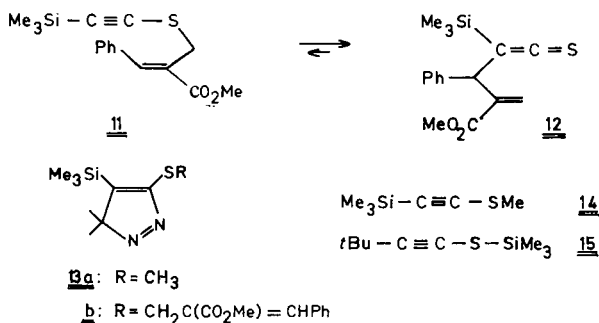
<u>3-6</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>	<u>f</u>	<u>g</u>	<u>h</u>
R ¹	<i>t</i> Bu		<i>t</i> Bu				Ph	<i>t</i> Bu
R ²	<i>i</i> Pr		<i>t</i> Bu				Ph	H ₂ C=CH-CH ₂
R ³	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me	Me

<u>3-6</u>	<u>j</u>	<u>k</u>	<u>l</u>
R ¹	Me ₃ Si	<i>t</i> Bu	
R ²	H ₂ C=CHCMe ₂	<i>i</i> Pr	
R ³	Me	<i>t</i> Bu	Me

aktionsgeschwindigkeit von **1d** über **1e** zu **1f**, also mit zunehmender Oxidation des Ring-Schwefels. Die im gleichen Sinne abnehmende Frequenz der Ringinversion¹⁴⁾ führt offenbar dazu, daß das Thioketen für **2a** besser zugänglich wird und **1f** schließlich in der Reaktivität **1a** gleichkommt.

Das Silylthioketen **1i** setzt sich nur zögernd mit **2a** um. Dies deutet auf eine elektronische Desaktivierung von **1** durch den Silyl-Rest; denn in der sterischen Hinderung dürfte **1i** zwischen **1a** und **c** liegen, da der Trimethylsilyl-Substituent durch die relativ lange Bindung zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom das Thioketen-System weniger abschirmt als die *tert*-Butyl-Gruppe. Für das Produkt **3i** belegen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten wie auch für **3h** einen intakten Allyl-Substituenten, so daß die Cycloaddition also tatsächlich nicht dort, sondern am Heteroallen-System von **1h, i** stattgefunden hat.

Die Reaktivitätsminderung durch den Silyl-Rest führt in der Umsetzung des komplex substituierten Thioketens **12** mit **2a** zu einer überraschenden Ausweichreaktion. Im ^1H -NMR-Spektrum des Produkts treten die Signale des Allyl-Substituenten von **11** auf, aus dem **12** durch Thio-Claisen-Umlagerung¹⁵⁾ entsteht. Danach muß die [3.3]-sigmatrope Verschiebung von **11** zu **12** unter den Reaktionsbedingungen reversibel sein, wobei **2a** bevorzugt mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung im spektroskopisch nicht nachweisbaren Alkynylsulfid **11** reagiert und dies so dem Gleichgewicht entzieht. Unter den beiden möglichen Regioisomeren bevorzugen wir die Konstitution **13b**. Unterstützt wird diese Formulierung durch die Modellverbindung **13a**, die aus dem Sulfid **14** mit **2a** entsteht und deren olefinische Kohlenstoffatome mit $\delta = 166.9$ und 153.2 bei fast der gleichen Feldstärke Resonanz geben wie die Atome der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung im Vinylsilan-Teil von **3i** (Tab. 2).



Einen Sonderfall stellt die Umsetzung des Alkynyl(silyl)sulfids **15** mit **2a** dar. Dieses Alkin kann als Thioketenoid reagieren¹⁶⁾ und gibt in der Tat mit **2a** ein – allerdings nicht mehr Silicium enthaltendes – 2-Alkyliden-1,3,4-thiadiazolin **3l**. Die Desilylierung erfolgt bereits in situ, da das Vinyl-Proton von **3l** schon im ^1H -NMR-Spektrum des Rohansatzes beobachtet werden kann. Der Mechanismus der Silicium-Abspaltung ist nicht bekannt.

Erwartungsgemäß reagieren die Thioketene **1a, b** mit dem Diazoalkan **2a** schneller als mit dem sterisch gehinderten **2b**, mit dem sich Umsetzung zu **3j, k** erst in der Wärme erreichen läßt. Di-*tert*-butylthioketen (**1c**) bildet auch unter diesen Bedingungen mit **2b** nur in Spuren eine Verbindung des Typs **3**.

Ausgehend von den Thioketenen **1a**, **h**, **i** mit $R^1 \neq R^2$ sind geometrische Isomere von **3** möglich. Es wird jedoch stets nur ein Diastereomeres beobachtet, das aus der Annäherung von **2a** auf die sterisch weniger abgeschirmte Seite von **1** resultieren sollte und so Z-Konfiguration aufweisen dürfte.

Anders als mit **2a**, **b** läßt sich mit Diazomethan, Diphenyldiazomethan, Diazofluoren oder Diazoessigester keine 1,3-dipolare Cycloaddition an **1** erreichen. Danach sind die Thioketene gegenüber Diazo-Verbindungen weniger 1,3-dipolarophil als ihre S-Oxide⁷⁾, als Thioketone^{1,17)} oder als Isothiocyanate¹⁸⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Zu allgemeinen Hinweisen sei auf frühere Mitteilungen dieser Reihe verwiesen^{1,7,16)}. Die Thioketene **1a**–**d**¹⁹⁾, **g**²⁰⁾, **h**²¹⁾ und **i**¹⁵⁾ sowie die Diazoalkane **2a**²²⁾ und **b**²³⁾ und das Alkin **15**^{16a)} wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Thioketene **1e**, **f** sind aus **1d** durch Oxidation erhältlich²⁴⁾.

Umsetzung der Thioketene 1a–i, 12 und der Alkine 14, 15 mit 2-Diazopropan (2a). Allgemeine Vorschrift: Zu 2.0 mmol **1**, **12**, **14** bzw. **15** wurden unter Stickstoff bei 0°C (bei **1g** –78°C) 5 ml einer etwa 2 M Lösung von **2a** in Ether getropft und noch 30 min bei der angegebenen Temperatur gerührt. War dann noch Edukt vorhanden, wurde erneut **2a** zugegeben und eine weitere h bei Raumtemp. gerührt. Sobald durch DC kein Thioketen oder Alkin mehr nachweisbar war oder sich eine zur Charakterisierung ausreichende Menge Produkt **3** gebildet hatte, wurden das Lösungsmittel und überschüssiges **2a** bei 20°C/20 Torr abgezogen. Durch Umkristallisieren aus Essigester/Petrolether wurde **13a** rein erhalten. In den anderen Fällen wurde der Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Essigester/Petrolether 1:4) aufgetrennt. Die isolierten Produkte **3a**–**i**, **1**, **13a**, **b** wurden aus Methanol, **3e**, **f** aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert, **3h** wurde destilliert und **3l** sublimiert (Badtemp. 60°C/0.05 Torr) (s. Tab. 1, 2).

Umsetzung von 1a, b mit 3-Diazo-2,2,4,4-tetramethylpentan (2b): 2.0 mmol **1a** oder **b** wurden mit 0.31 g (2.0 mmol) **2b** ohne Lösungsmittel 4 h bei 50°C gerührt. Nach dieser Zeit war **1** nur noch in Spuren vorhanden. Durch präparative Schichtchromatographie (Dichlormethan/Tetraclormethan 5:3) wurde getrennt. Die Produkte **3j**, **k** wurden bei 60°C/0.01 Torr sublimiert (s. Tab. 1, 2).

Oxidation von 3b zu 7: Zu 126 mg (0.50 mmol) **3b** in 5 ml Petrolether wurden bei 20°C 140 mg (ca. 0.7 mmol) ca. 85proz. 3-Chlorperbenzoesäure gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen, und aus dem Rückstand wurden durch präparative Schichtchromatographie (Essigester/Petrolether 3:1) 36 mg (27%) öliges 2,2-Dimethyl-5-(2,2,6,6-tetramethylcyclohexyliden)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin-S-oxid (**7**) isoliert. Die Verbindung war sehr labil und ließ sich nicht analysenrein erhalten. Spektroskopische Daten s. Tab. 2.

*Reduktion des Sulfins 8 zu 5b*²⁵⁾: Zu 370 mg (1.38 mmol) **8**⁷⁾ in 30 ml Dichlormethan wurden 315 mg (0.71 mmol) P_4S_{10} gegeben. Nach 100 h Kochen wurde filtriert und der Rückstand mit 2×10 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit konz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, i. Vak. eingengt und aus dem Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Essigester/Petrolether 1:19) violettes **5b** isoliert, das durch Destillation analysenrein erhalten wurde (s. Tab. 1, 2).

Darstellung des Alkins 11 und Umsetzung zum Thioketen 12: 0.98 g (10.0 mmol) Ethinyltrimethylsilan²⁶⁾ in 20 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78°C mit 6.1 ml einer ca. 1.64 M Lösung

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische Daten und Elementaranalysen der neu dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Ausb. (%)	Schmp. [°C] (Sdp. ^{a)} [°C/Torr])	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N	S
3a	5-(1-Isopropyl-2,2-dimethylpropylen)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	51	49	$C_{12}H_{22}N_2S$ (226.4)	Ber. 63.67	9.80 10.12	12.34 12.38	14.16 14.37
3b	2,2-Dimethyl-5-(2,2,6,6-tetramethylcyclohexylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	85	72	$C_{14}H_{24}N_2S$ (252.4)	Ber. 66.62	9.58 9.87	11.10 11.18	12.70 12.83
3c	5-(1- <i>tert</i> -Butyl-2,2-dimethylpropylen)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	2	44	$C_{13}H_{24}N_2S$ (240.4)	Ber. 64.95	10.06 9.76	11.65 11.99	
3d	2,2-Dimethyl-5-(3,3,5,5-tetramethyl-4-thianylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	76	115	$C_{13}H_{22}N_2S_2$ (270.5)	Ber. 57.73	8.20 8.40	10.36 10.27	23.71 23.53
3e	2,2-Dimethyl-5-(3,3,5,5-tetramethyl-4-thianylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin-S'-oxid	64	142 (Zers.)	$C_{13}H_{22}N_2O_2S_2$ (286.5)	Ber. 54.51	7.74 7.68	9.78 9.77	22.39 21.80
3f	2,2-Dimethyl-5-(3,3,5,5-tetramethyl-4-thianylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin-S',S'-dioxid	71	143 (Zers.)	$C_{13}H_{22}N_2O_2S_2$ (302.5)	Ber. 51.62	7.33 7.33	9.26 8.99	21.20 21.07
3g	5-(Diphenylmethyl)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	48	97–100	$C_{17}H_{16}N_2S$ (280.4)	Ber. 72.82	5.75 5.77	9.99 9.99	11.44 11.37
3h	5-(1- <i>tert</i> -Butyl-3-butenylen)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	50	(60/0.1)	$C_{12}H_{20}N_2S$ (224.4)	Ber. 64.24	8.98 8.81	12.49 12.47	14.29 14.28
3i	5-(2,2-Dimethyl-1-trimethylsilyl-3-butenylen)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	24	53	$C_{13}H_{24}N_2SSi$ (268.5)	Ber. 58.15	9.01 9.03	10.43 10.44	11.94 11.88
3j	2,2-Di- <i>tert</i> -butyl-5-(1-isopropyl-2,2-dimethylpropylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	85	81	$C_{18}H_{32}N_2S$ (308.5)	Ber. 70.07	10.45 10.89	9.08 8.81	10.39 10.24
3k	2,2-Di- <i>tert</i> -butyl-5-(2,2,6,6-tetramethylcyclohexylen)- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	36	95	$C_{20}H_{36}N_2S$ (336.6)	Ber. 71.37	10.78 9.76	8.32 8.17	9.53 9.42
3l	5-(2,2-Dimethylpropylen)-2,2-dimethyl- Δ^3 -1,3,4-thiadiazolin	39	20	$C_9H_{16}N_2S$ (184.3)	Ber. 58.65	8.75 8.69	15.20 15.24	17.40 17.36
5b	2,2,5',6,6'-Hexamethylspiro[cyclohexan-1,3'-[1]pyrazolin]-4'-thion	30	(45/0.1)	$C_{14}H_{24}N_2S$ (252.4)	Ber. 66.62	9.58 9.50	11.10 11.09	12.70 12.98
13a	3,3-Dimethyl-5-methylthio-4-(trimethylsilyl)-3H-pyrazol	80	44	$C_9H_{18}N_2SSi$ (214.4)	Ber. 50.42	8.46 8.50	13.07 13.04	14.95 15.03
13b	α -[3,3-Dimethyl-4-trimethylsilyl-3H-pyrazol-5-ylthio]methyl-(-Z)-zimtsäure-methylester	19	58	$C_{19}H_{26}N_2O_2SSi$ (374.6)	Ber. 60.92	7.00 7.38	7.48 7.27	8.56 8.25

^a) Badtemp. — ^b) Die geringe erhaltene Menge gestattete keine weitere Reinigung. — ^c) Die Verbindung zersetzt sich wahrscheinlich unter Eliminierung von 2-Methylpropen.

Tab. 2. Charakteristische IR-Banden (cm^{-1}) sowie UV- [λ_{max} (lg ϵ)], ^1H -NMR- (in CDCl_3 ; δ -Werte; Kopplungskonstanten in Hz) und ^{13}C -NMR-Daten (in CDCl_3 ; δ -Werte)

3a:	IR (KBr): 1500. — ^1H -NMR: 1.28 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.41 (d, $J = 7$; 6H, <i>i</i> Pr- CH_3), 1.68 (s; 6H, 2- CH_3), 2.88 (m, $J = 7$; 1H, <i>i</i> Pr-CH)
3b:	IR (KBr): 1550 (N=N). — UV (Isooctan): 220 (4.3), 253 (4.2), 345 (2.6). — ^1H -NMR: 1.28 (s; 6H, CH_3), 1.53 (mc; 6H, CH_2), 1.56, 1.67 (jeweils s; 6H, CH_3). — ^{13}C -NMR: 17.9 (Cyclohexan-C-4), 27.8, 29.0, 33.5 (Cyclohexan- CH_3 , 2- CH_3), 36.5, 39.6 (Cyclohexan-C-2, -6), 42.7, 43.5 (Cyclohexan-C-3, -5), 100.3 (C-2), 154.9, 156.9 (C=C)
3c:	IR (KBr): 1585 (N=N), 1500. — ^1H -NMR: 1.28 (s; 18H, <i>t</i> Bu), 1.70 (s; 6H, 2- CH_3)
3d:	IR (KBr): 1550 (N=N). — ^1H -NMR: 1.43, 1.71, 1.72 (jeweils s; 6H, CH_3), 2.63 (s; 4H, SCH_2)
3e:	IR (KBr): 1540 (N=N), 1030 (S=O). — ^1H -NMR: 1.50, 1.62, 1.77, 1.90 (jeweils s; 3H, Thian- CH_3), 1.71 (s; 6H, 2- CH_3), 3.00 (m; 4H, SCH_2)
3f:	IR (KBr): 1560 (N=N), 1305, 1295, 1245, 1115, 1070. — ^1H -NMR: 1.57, 1.74, 1.79 (jeweils s; 6H, CH_3), 3.21 (s; 4H, SCH_2)
3g:	IR (KBr): 1495. — ^1H -NMR: 1.80 (s; 6H, CH_3), 7.40 (breites s; 10H, Ph)
3h:	IR (Film): 1635 (C=C), 1500. — ^1H -NMR: 1.25 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.72 (s; 6H, 2- CH_3), 3.80 (mc; 2H, CH_2), 5.03 (mc; 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.90 (mc; 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR: 28.1 (<i>t</i> Bu- CH_3), 29.2 (2- CH_3), 36.0 (CH_2 , quartäres <i>t</i> Bu-C), 104.3 (C-2), 115.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 137.9 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 146.9 (C=C-N=N), 157.4 (C-5)
3i:	IR (KBr): 1630 (C=C), 1550 (N=N). — ^1H -NMR: 0.40 (s; 9H, SiCH_3), 1.42, 1.73 (jeweils s; 6H, = CCH_3 , 2- CH_3), 5.10 (mc; 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 6.15 (mc; 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). — ^{13}C -NMR: 4.6 (SiCH_3), 27.9, 29.1 [$=\text{CC}(\text{CH}_3)_2$, 2- CH_3], 43.3 (=CCMe $_2$), 102.8 (C-2), 112.6 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 147.3 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 152.6 (C-5), 165.3 (C=C-N=N)
3j:	IR (KBr): 1500. — ^1H -NMR: 1.16 (s; 18H, 2- <i>t</i> Bu), 1.31 (=C <i>t</i> Bu), 1.44 (d, $J = 7$; 6H, <i>i</i> Pr- CH_3), 2.91 (m, $J = 7$; 1H, <i>i</i> Pr-CH). — ^{13}C -NMR: 24.5 (q; <i>i</i> Pr- CH_3), 29.0 (q; =C <i>t</i> Bu- CH_3), 29.8 (q; 2- <i>t</i> Bu- CH_3), 32.9 (d; <i>i</i> Pr-CH), 37.4 (s; quartäres =C <i>t</i> Bu-C), 43.2 (s; quartäres 2- <i>t</i> Bu-C), 124.6 (s; C-2), 154.2, 155.8 (jeweils s; C=C)
3k:	IR (KBr): 1550 (N=N). — ^1H -NMR: 1.12 (s; 18H, <i>t</i> Bu), 1.31, 1.53 (jeweils s; 6H, Cyclohexan- CH_3), 1.53 (mc; 6H, CH_2)
3l:	IR (KBr): 1620 (C=C), 1510 (N=N). — ^1H -NMR: 1.18 (s; 9H, <i>t</i> Bu), 1.73 (s; 6H, 2- CH_3), 6.77 (s; 1H, =CH). — ^{13}C -NMR: 28.7 (q + m, $^1J = 126$, $^3J = 5$; <i>t</i> Bu- CH_3), 29.1 (q + m, $^1J = 129$, $^3J = 4$; 2- CH_3), 32.0 (m; 2J ca. 4; CMe $_3$), 106.4 (sept, $^2J = 5$; C-2), 140.3 (d + Dezett, $^1J = 157$, $^3J = 5$; CH=C), 159.9 (s; C-5)
5b:	IR (Film): 1545 (N=N), 1260 (C=S). — ^1H -NMR: 0.78, 1.13 (jeweils s; 6H, Cyclohexan- CH_3), 1.54 (s; 6H, 5'- CH_3), 1.70–2.30 (m; 6H, Ring- CH_2)
7:	IR (KBr): 1560 (N=N), 1040 (S=O). — ^1H -NMR: 1.10, 1.38, 1.43, 1.73, 1.80, 1.96 (jeweils s; 3H, CH_3), 1.70 (s; 6H, CH_2)
11:	IR (Film): 2090 (C \equiv C), 1720 (C=O), 1630 (C=C), 1265, 880 (C-Si). — ^1H -NMR: 0.10 (s; 9H, SiCH_3), 3.87 (s; 3H, OCH $_3$), 3.98 (s; 2H, SCH_2), 7.5 (mc; 5H, Ph), 7.96 (s; 1H, HC=C)
12:	IR (Film): 1752 (C=C=S), 1722 (C=O), 1630 (C=C), 1250, 840 (C-Si). — ^1H -NMR: 0.15 (s; 9H, SiCH_3), 3.75 (s; 3H, OCH $_3$), 4.40 (s; 1H, PhCH), 5.57, 6.42 (jeweils s; 1H, =CH), 7.36 (s; 5H, Ph)
13a:	IR (KBr): 1240, 845, 830. — ^1H -NMR: 0.39 (s; 9H, SiCH_3), 1.43 (s; 6H, 3- CH_3), 2.43 (s; 3H, SCH_3). — ^{13}C -NMR: -1.1 (SiCH_3), 16.1 (SCH_3), 21.4 (3- CH_3), 96.0 (C-3), 153.2 (C-5), 166.9 (C-4)
13b:	IR (KBr): 1715 (C=O), 1635 (C=C), 1575 (N=N), ca. 1225, 845 (C-Si). — ^1H -NMR: 0.15 (s; 9H, SiCH_3), 1.55 (s; 6H, 3- CH_3), 3.52 (d, J ca. 1.5; 2H, SCH_2), 3.76 (s; 3H, OCH $_3$), 7.27 (s; 5H, Ph), 7.73 (breites s; 1H, =CH)
14:	IR (Film): 2070 (C \equiv C), 1235, 865, 825. — ^1H -NMR: 0.14 (s; 9H, SiCH_3), 2.33 (s; 3H, SCH_3)

von Butyllithium in Hexan versetzt und nach 30 min 259 mg (8.1 mmol) Schwefel zugegeben. Der Ansatz wurde langsam auf Raumtemp. gebracht, und 4.5 h nach der Schwefel-Zugabe wurden bei -70°C 1.91 g (7.5 mmol) α -(Brommethyl)zimtsäure-methylester²⁷⁾ in 3 ml Ether zugetropft. Nach 3 min entfernte man die Kühlung und gab nach weiteren 15 min 40 ml Wasser zu. Die organische Phase wurde mit Ether verdünnt, mit 3×20 ml Wasser gewaschen, kurz über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. 30 min nach Beginn der Aufarbeitung lagen α -[(Trimethylsilyl)ethinylthio]methylzimtsäure-methylester (**11**) und 2-Methylen-3-phenyl-5-thioxo-4-(trimethylsilyl)-4-pentensäure-methylester (**12**) im Verhältnis 1:1 nebeneinander vor. Nach Lagern bei 5°C über Nacht war die Umlagerung zu **12** praktisch quantitativ abgelaufen. Ausb. 1.87 g (82 %) **12**. Spektroskopische Daten von **11**, **12** in Tab. 2.

Darstellung des Alkins 14: Wie bei der Darstellung von **12** wurde ausgehend von 1.96 g (20.0 mmol) Ethinyltrimethylsilan und 0.64 g (20.0 mmol) Schwefel das Ethinylthiolat hergestellt. Bei -78°C wurden dann 2.79 g (19.6 mmol) Iodmethan zugetropft und langsam auf Raumtemp. gebracht. Schließlich wurde in Wasser gegossen und die organische Phase noch zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde i. Vak. fraktioniert. Ausb. 1.67 g (59 %) Methyl(trimethylsilylethinyl)sulfid (**14**) mit Sdp. $58^{\circ}\text{C}/40$ Torr. Spektroskopische Daten in Tab. 2.

- 1) XXVI. Mitteil.: E. Schaumann, H.-G. Bäuch, S. Sieveking und G. Adiwidjaja, Chem. Ber. **116**, 55 (1983), vorstehend.
- 2) H. Staudinger und J. Siegart, Helv. Chim. Acta **3**, 833 (1920).
- 3) I. Kalwisch, L. Xingya, J. Gottstein und R. Huisgen, J. Am. Chem. Soc. **103**, 7032 (1981).
- 4) H. v. Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 855 (1895).
- 5) H. v. Pechmann und A. Nold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2588 (1896); J. C. Sheehan und P. T. Izzo, J. Am. Chem. Soc. **71**, 4059 (1949).
- 6) W. J. Middleton, J. Org. Chem. **34**, 3201 (1969); M. S. Raasch, ebenda **35**, 3470 (1970).
- 7) E. Schaumann, H. Behr, G. Adiwidjaja, A. Tangerman, B. H. M. Lammerink und B. Zwanenburg, Tetrahedron **37**, 219 (1981).
- 8) E. Schaumann und R. Ketcham, Angew. Chem. **94**, 231 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 225 (1982), dort Fußnote [257].
- 9) H. Behr, Dissertation, Univ. Hamburg 1982; E. Schaumann und H. Behr, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 10) S. Sommer (TU München), Privatmitteilung (März 1980).
- 11) E. Breitmaier und G. Bauer, ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1977.
- 12) R. J. Bushby und M. D. Pollard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1979**, 2401.
- 13) W. Rüger, Dissertation, Univ. Hamburg 1981; A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Heboldt, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz und M. Wietzke, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 14) Vgl. J. B. Lambert und R. G. Keske, J. Org. Chem. **31**, 3429 (1966); J. B. Lambert, R. G. Keske und D. K. Weary, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5921 (1967).
- 15) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Tetrahedron Lett. **1977**, 4307.
- 16) ^{16a}) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Chem. Ber. **113**, 3024 (1980). — ^{16b}) E. Schaumann und W.-R. Förster, noch unveröffentlicht.
- 17) I. Kalwisch und R. Huisgen, Tetrahedron Lett. **22**, 3941 (1981).
- 18) D. Martin und W. Mucke, Liebigs Ann. Chem. **682**, 90 (1965).
- 19) E. Schaumann, Chem. Ber. **115**, 2755 (1982).
- 20) G. Seybold und Ch. Heibl, Chem. Ber. **110**, 1225 (1977).
- 21) E. Schaumann und F.-F. Grabley, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 1746.
- 22) S. D. Andrews, A. C. Day, P. Raymond und M. C. Whiting, Org. Synth. **50**, 27 (1970).
- 23) D. H. R. Barton, F. S. Guziec jr. und I. Shahak, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 1794.
- 24) E. Schaumann, B. Lange und K. Reinholdt, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- 25) Vgl. J. A. M. Kuipers, B. H. M. Lammerink, I. W. J. Still und B. Zwanenburg, Synthesis **1981**, 295.
- 26) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, S. 26, 83, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1971.
- 27) M. C. Eagen und N. H. Cromwell, J. Org. Chem. **39**, 3863 (1974).

[98/82]