

86. Erstes Beispiel einer H-Verschiebung in 'Thiocarbonyl-aminiden' (*N*-(Alkylidensulfonio)aminiden)¹⁾²⁾

von Grzegorz Młostów* und Jarosław Romański

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

und **Anthony Linden** und **Heinz Heimgartner***

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

Herrn Professor *Albert Eschenmoser* zum 70. Geburtstag gewidmet

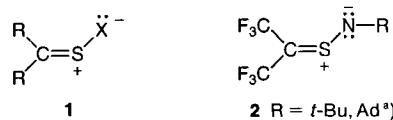
(10.V.95)

First Example of an H-Shift in 'Thiocarbonyl Aminides' (*N*-(Alkylidenesulfonyl)aminides)

Reaction of benzyl azide (**15a**) with the sterically hindered C=S group of 4,4-dimethyl-1,3-thiazole-5(4H)-thiones **14** (*Scheme 3*) and 1,1,3,3-tetramethylindane-2-thione (**17**, *Scheme 4*) at 80° leads to the corresponding imines in high yield, without formation of any by-product. In contrast, **15a** and 2,2,4,4-tetramethyl-3-thioxocyclobutanone (**7**) under the same conditions yielded, in addition to imine **19**, products **20a** and **21** (*Scheme 5*). For the formation of **20a**, a reaction mechanism *via* [1,4]-H shift in the intermediate ‘thiocarbonyl amides’ **23** is proposed (*Scheme 6*). Product **21** as well as the dithiazole derivative **22**, which is formed only in the reaction with 4-nitrobenzyl azide (**15c**), are formal adducts of the dipole **23**. Whereas precedents are known for the formation of cycloadducts of type **22**, the pathway to **21** is not known. Two possible mechanisms of its formation are proposed in *Schemes 8* and *9*.

1. Einleitung. – Über 1,3-Dipole mit einem zentralen S-Atom ('Thiocarbonyl-ylide', '-aminide' und '-thiolate') **1** ist relativ wenig bekannt, obwohl es sich dabei um attraktive Bausteine zur Synthese 5- und 7gliedriger S-Heterocyclen handelt. Während für 'Thiocarbonyl-ylide' ($X = R'R'C$) einige Herstellungsverfahren existieren (vgl. [1] und dort zit. Lit.) und diese Dipole verschiedentlich für 1,3-dipolare Cycloadditionen eingesetzt worden sind [2], war über 'Thiocarbonyl-aminide' (N -(Alkylidensulfonio)aminide; $X = R'N$) und '-thiolate' ($X = S$) bis vor kurzem fast nichts bekannt. Dies ist um so überraschender, als einige Reaktionen, bei denen das Auftreten dieser Zwischenprodukte wahrscheinlich ist, schon vor längerer Zeit beschrieben worden sind (vgl. z.B. [3] [4]). In den letzten Jahren ist das Interesse an diesen Dipolen aber deutlich gestiegen [5] [6].

Bei den bisher beschriebenen Methoden zur Herstellung von 'Thiocarbonyl-aminiden' handelt es sich meistens um vielstufige Synthesen, die nur für bestimmte Substitu-



^{a)} Ad = Adamant-1-yl = Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl.

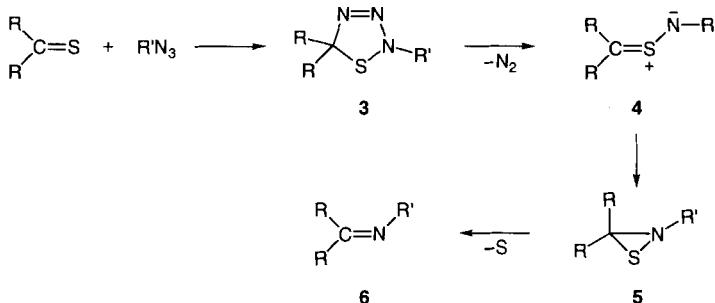
¹⁾ Es sind auch die Bezeichnungen Thiocarbonyl-imid, Thion-S-imid und Sulfin-imid gebräuchlich.

²⁾ Teilweise von G.M. an der Jahresversammlung der Polnischen Chemischen Gesellschaft in Warschau, September 1994, vorgetragen.

tionsmuster erfolgreich verlaufen [7–18]. In den meisten Fällen werden diese Dipole als reaktive Zwischenprodukte *in situ* erzeugt. Besondere Beachtung verdienen die von Roesky *et al.* synthetisierten ‘Thiocarbonyl-aminide’ **2**, die bei Raumtemperatur stabil sind und spektroskopisch charakterisiert wurden [19] [20]. Die Stabilisierung der 1,3-dipolaren Struktur wurde ähnlich wie schon früher von Arduengo und Mitarbeitern im Falle eines Nitrilium-ylids durch Einführung von sterisch anspruchsvollen sowie von fluorierten Substituenten erreicht [21].

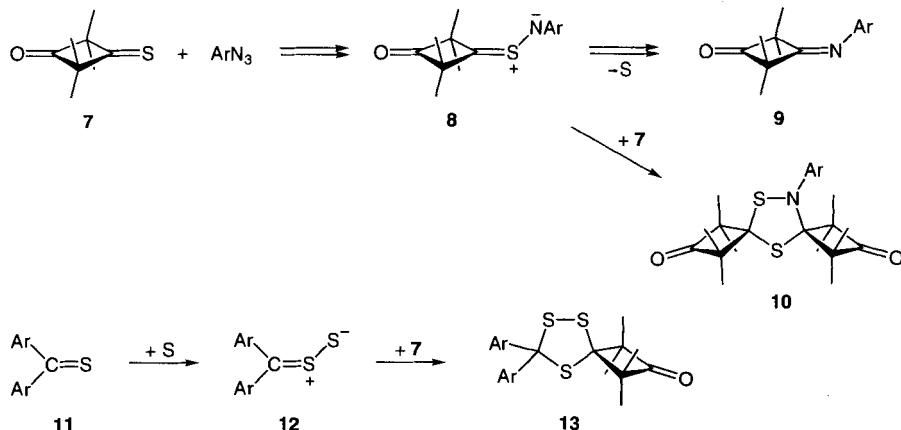
Vor kurzem haben wir über einen neuen, direkten Zugang zu ‘Thiocarbonyl-aminiden’ (vormals Thiocarbonyl-imide genannt) berichtet [22], nämlich die Umsetzung von Thiocarbonyl-Verbindungen mit Aziden. Früher beschriebene Reaktionen führten ausschliesslich zu den entsprechenden Iminen [23] [24], wobei Dihydrothiatriazole **3** und ‘Thiocarbonyl-aminide’ **4** als Zwischenprodukte postuliert worden sind (*Schema 1*). Letztere cyclisieren sich offenbar sehr rasch zu instabilen Thiaziridinen **5**, die unter Abspaltung von elementarem S die Imine **6** liefern.

Schema 1



Bei den in [22] beschriebenen Umsetzungen von Aryl-aziden mit dem sterisch gehinderten Thioketon **7** wurden als Hauptprodukte Dithiazolidine **10** erhalten, bei denen es sich um Abfangprodukte der ‘Thiocarbonyl-aminide’ **8** handelt (*Schema 2*). Die Iminen **9** wurden unter diesen Bedingungen nur in geringer Menge gebildet.

Schema 2



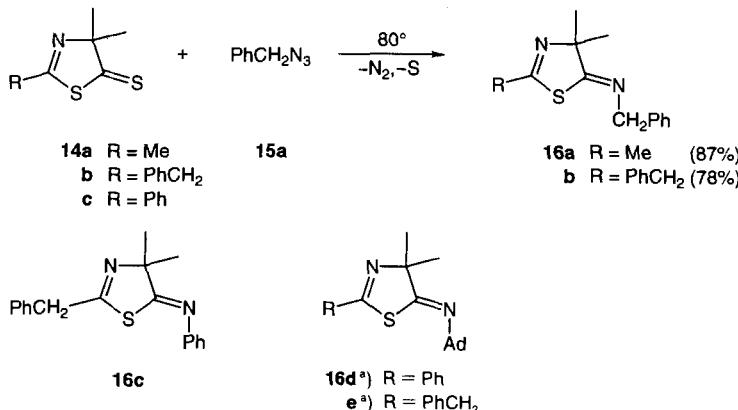
In einigen 'Dreikomponenten-Reaktionen' konnten die Dipole **8** auch mit andern reaktiven Dipolarophilen wie z.B. Fumarodinitril abgefangen werden [25]. Auch für die überraschende Bildung von Trithiolanen **13** (Schema 2) bei der Umsetzung von Aryl-aziden mit Gemischen von **7** und aromatischen Thioketonen **11** [26] sind 'Thiocarbonyl-aminide' als Zwischenstufen wahrscheinlich. Die Entschwefelung des Thiaziridins zum Imin **9** erfolgt dann unter gleichzeitiger Bildung des 'Thiocarbonyl-thiolats' **12**, das seinerseits mit **7** eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu **13** eingeht.

Wir haben nun versucht, diesen neuen Zugang zu 'Thiocarbonyl-aminiden' zu verallgemeinern und dabei Einflüsse von Substituenten auf Stabilität und Reaktivität zu studieren. Im folgenden werden die Ergebnisse der Umsetzungen mit Benzyl-aziden beschrieben.

2. Resultate. – Wie erwähnt, führten bereits Schönberg und Urban [3] die ersten Umsetzungen von Thioketonen und Aziden aus. Dabei erhielten sie aus 4,4'-Dimethoxythiobenzophenon und Benzyl-azid nach 2,5 h bei 100° als einziges Produkt das entsprechende Imin. Analog reagierte 2-Phenyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**14c**) mit Alkyl- und Aryl-aziden in Toluol bei 90° zu 1,3-Thiazol-5(4H)-iminen [24].

Ähnliche Ergebnisse lieferte nun auch die Umsetzung von Benzyl-azid (**15a**) mit der sterisch gehinderten (C=S)-Gruppe der 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thione **14a** und **14b** in Substanz bei 80° (Schema 3). Die Ausbeute der einheitlichen Produkte **16a** und **16b**

Schema 3



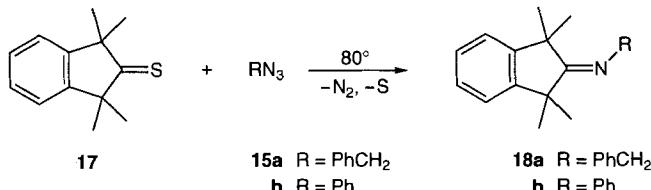
^a) Ad = Adamant-1-yl = Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]dec-1-yl.

betrug nach chromatographischer Aufarbeitung 87 bzw. 78%; volumetrisch wurde jeweils die zu **14** äquimolare Menge N₂ bestimmt. In analoger Weise führte die Reaktion von **14b** mit Phenyl-azid (**15b**) zum Imin **16c**, und sogar mit dem räumlich anspruchsvollen (Adamant-1-yl)-azid³) wurden mit **14b** und **14c** in Toluol bei 90° die Produkte **16d** bzw. **16e** gebildet, wobei allerdings lange Reaktionszeiten und z.T. niedrigere Ausbeuten in Kauf genommen werden mussten [27].

³) Der geläufige Begriff Adamantan wird für Tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan verwendet.

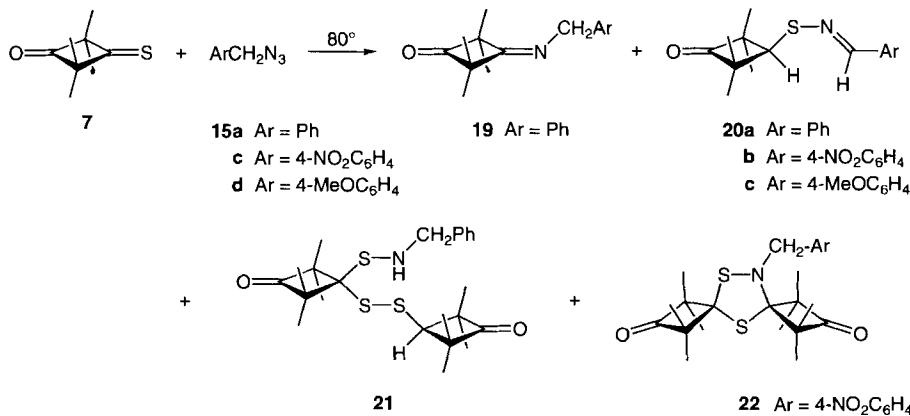
Als zweites Substrat mit sterisch gehinderter (C=S)-Gruppe wurde 1,1,3,3-Tetramethylindan-2-thion (**17**) mit Benzyl-azid (**15a**) umgesetzt. Auch hier entwickelte sich die äquimolare Menge N₂. Gemäss ¹H-NMR-Spektrum bildeten sich 79 % **18a** (*Schema 4*); nach Destillation wurden 69 % Imin in reiner Form isoliert. Die entsprechende Reaktion mit Phenyl-azid (**15b**) ergab 76 % kristallines **18b** (vgl. [28]).

Schema 4

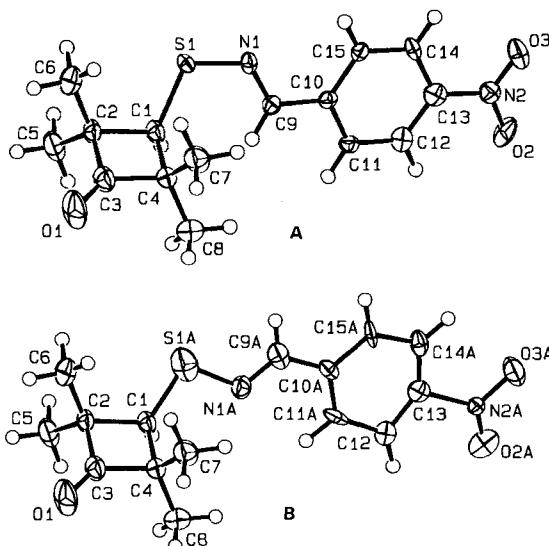


Wie in der Einleitung erwähnt, wurden bei der Reaktion von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**7**) mit Aryl-aziden abfangbare 'Thiocarbonyl-aminide' **8** als reaktive Zwischenprodukte gebildet (vgl. *Schema 2*). Bei der Umsetzung mit Benzyl-azid (**15a**) und seinem 4-Nitro- und 4-Methoxy-Derivat **15c** bzw. **15d** fanden wir nun ein deutlich verschiedenes Reaktionsverhalten. Unter den gleichen Bedingungen (Erhitzen auf 80° ohne Lösungsmittel) wurden mit **15a** neben dem erwarteten Imin **19** die Produkte **20a** und **21** (*Schema 5*) isoliert, bei denen es sich um Folgeprodukte des intermediären 'Thiocarbonyl-aminids' vom Typ **8** handelt. Die volumetrisch bestimmte Menge N₂ betrug ca. 80 % des berechneten Volumens.

Schema 5



Die Struktur der Umlagerungsprodukte **20** wurde anhand der spektralen Daten hergeleitet und im Falle des 4-Nitro-Derivates **20b** mittels einer *Röntgen*-Kristallstrukturbestimmung bewiesen (Fig.). Die Struktur ist ungeordnet, indem zwei Konformere **A** und **B** mit (*E*)-Konfiguration der (C=N)-Bindung im Verhältnis von 7:3 vorliegen.



Figur. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit) [29] der beiden im Kristall vorliegenden Konformere von **20b** (Verhältnis von **A** und **B** ca. 7:3)

Dabei handelt es sich um Rotamere um die (S–N)-Bindung, deren Torsionswinkel sich um fast 180° unterscheiden. Das Hauptisomere **A** weist einen Torsionswinkel C(1)–S(1)–N(1)–C(9) von $1,2(5)^\circ$ (s-*cis*-Konformation) auf, während er im Isomeren **B** $-177,0(3)^\circ$ (s-*trans*-Konformation) beträgt. In Lösung (CDCl_3) wandeln sich die Rotameren offenbar sehr rasch ineinander um, denn es tritt in den NMR-Spektren jeweils nur ein Satz von Signalen auf.

So absorbiert $\text{CH}=\text{N}$ von **20a** im ^1H -NMR-Spektrum als *s* bei 8,46 ppm und im ^{13}C -NMR als *d* bei 157,3 ppm (**20b**: 8,52 und 154,2 ppm; **20c**: 8,33 und 156,9 ppm) und CH des Cyclobutanon-Ringes als *s* bei 3,93 ppm bzw. *d* bei 58,8 ppm (**20b**: 3,93 und 59,2 ppm; **20c**: 3,86 und 58,6 ppm). Auch für die MeO -Gruppe von **20c** erscheint nur ein *s* bei 3,78 ppm bzw. ein *q* bei 55,3 ppm. Das IR-Spektrum von **20a** zeigt intensive Absorptionsbanden bei 1790 ($\text{C}=\text{O}$) und 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

Die Struktur des zweiten aus **7** und **15a** entstandenen Produktes **21** wurde aus der Elementaranalyse und den spektralen Daten abgeleitet.

Das IR-Spektrum weist eine intensive Bande für Cyclobutanon bei 1777 cm^{-1} auf; eine ($\text{C}=\text{N}$)-Absorption fehlt dagegen. Aus dem ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum folgt, dass nur eine Benzylamino-Gruppe, aber zwei Cyclobutanon-Ringe vorhanden sind (*d* bei 4,09 ppm und *t* bei 2,61 ppm für PhCH_2N , *2s* bei 219,1 und 217,9 ppm für 2 $\text{C}=\text{O}$). Die C(3)-Atome der beiden Cyclobutanon-Ringe absorbieren als *s* bei 77,7 ppm (CS_2) und als *d* bei 60,5 ppm (CH); im ^1H -NMR erscheint CH als *s* bei 3,44 ppm. Das EI-MS zeigt den Molekülionen-Pik bei m/z 451.

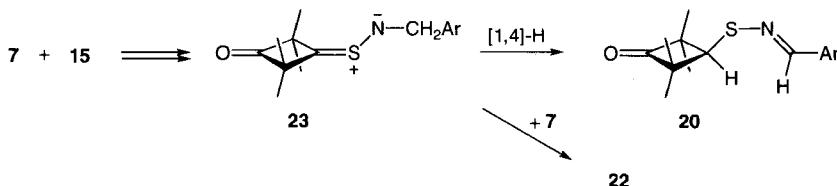
Bei der Reaktion von **7** mit **15b** wurde neben **20b** als weiteres Produkt das Dithiazolidin-Derivat **22** gebildet, bei dem es sich um das Abfangprodukt des intermediären ‘Thiocarbonyl-aminids’ mit **7** handelt. Seine Struktur wurde mit Hilfe der spektralen Daten und ihrem Vergleich mit denjenigen eines bekannten Derivates (vgl. [22]) bestimmt.

Charakteristisch sind die Absorbtionen der beiden Spiro-C-Atome von **22** im ^{13}C -NMR-Spektrum (103,1 und 80,3 ppm). Für die chirale Struktur sind im übrigen die *2s* für $\text{C}=\text{O}$, *4s* für 4 Me_2C und *8q* für 8 Me im ^{13}C -NMR- sowie das *AB*-System bei 4,34 und 3,67 ppm für PhCH_2 im ^1H -NMR-Spektrum typisch.

3. Diskussion. – Die Umsetzung von Benzyl-azid (**15a**) mit den sterisch gehinderten (C=S)-Gruppen von 4,4-Dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thionen **14** und Tetramethylindan-2-thion (**17**) verliefen analog wie früher beschriebene Beispiele mit sterisch weniger gehinderten (C=S)-Gruppen zu Iminen (*Schemata 3 und 4*). Obwohl in all diesen Fällen kein direkter oder indirekter Hinweis für das Auftreten von ‘Thiocarbonyl-aminiden’ gefunden werden konnte, ist der Bildungsmechanismus für die Imine *via* diese 1,3-Dipole wahrscheinlich (vgl. *Schema 1*).

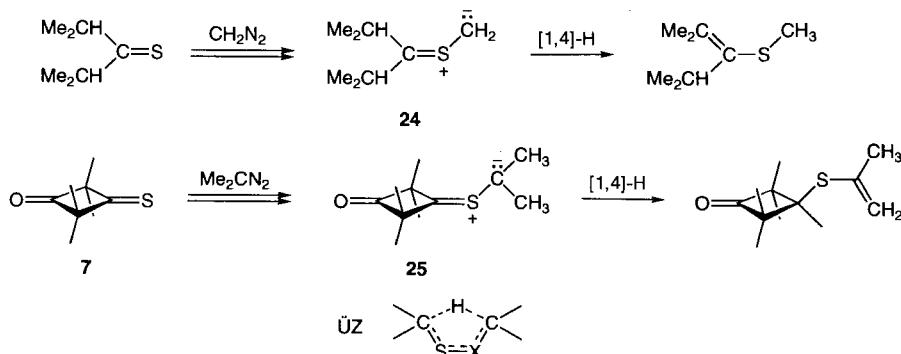
Die Bildung der aus den Reaktionen von Benzyl-aziden **15** mit dem Thioketon **7** isolierten Produkte **20–22** (*Schema 5*) kann dagegen nur über intermediäre ‘Thiocarbonyl-aminide’ **23** (*Schema 6*) erklärt werden. Sie liefern damit einen indirekten Beweis für das Auftreten dieser Dipole. Eine [1,4]-H-Verschiebung in **23** führt dann zu **20**.

Schema 6



Dies sind die ersten bei ‘Thiocarbonyl-aminiden’ beobachteten H-Verschiebungen. Analoge [1,4]-H-Verschiebungen in anderen 1,3-Dipolen sind aber bekannt, so z. B. in den ‘Thiocarbonyl-yliden’ **24** [30] und **25** [31] (*Schema 7*), sowie in Nitrilium-yliden [32] [33]. Als Reaktionsmechanismus kommt eine sigmatrope [1,4]-H-Verschiebung in Frage, die als 6-Elektronenprozess im Allyl-Anion als suprafaciale Reaktion erlaubt ist (vgl. den in *Schema 7* skizzierten Übergangszustand (ÜZ)). Strukturen vom Typ **20**, bei denen es sich um Thiooxim-S-ether handelt, sind unseres Wissens nicht bekannt.

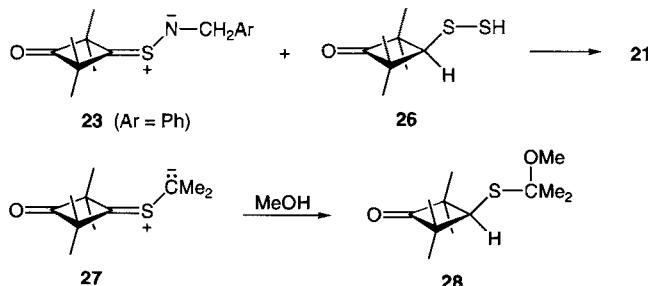
Schema 7



Die Bildung von 1,3,4-Dithiazolidinen vom Typ **22** als Absfangprodukte eines ‘Thiocarbonyl-aminids’ mit einem Thioketon ist schon früher beschrieben worden [22]. Auch die Entstehung des ungewöhnlichen Produktes **21** kann *via* das intermediäre **23** erklärt

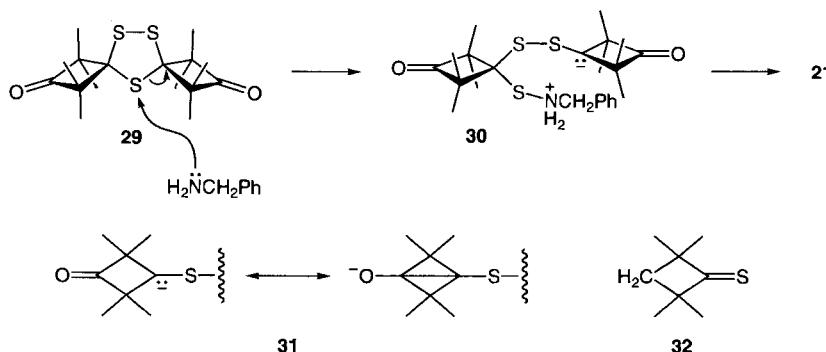
werden. Ein möglicher Bildungsmechanismus ist die Addition des Hydrodisulfids **26** unter Protonierung des N-Atoms von **23** und nucleophiles Angriff am Thiocarbonyl-C-Atom (*Schema 8*). Für analoge Additionen von HX an 1,3-Dipole gibt es eine grosse Zahl von Beispielen (vgl. z.B. [32]). Unter anderem sind auch entsprechende Additionen von Alkoholen und Thiolen an ‘Thiocarbonyl-ylide’ [34] [35] sowie ein Beispiel mit einem ‘Thiocarbonyl-aminid’ [12] bekannt. So wird das aus **7** und 2-Diazopropan gebildete ‘Thiocarbonyl-ylid’ **27** mit MeOH unter Bildung des Adduktes **28** abgefangen, wobei die Addition in diesem Falle mit umgekehrter Regioselektivität erfolgt (*Schema 8*). Unklar ist allerdings, wie **26** entsteht.

Schema 8



Eine zweite Bildungsmöglichkeit für **21** ist in *Schema 9* skizziert: Das symmetrische Trithiolan **29**, das gemäss *Schema 2* gebildet werden könnte, würde durch einen nucleophilen Angriff von Benzylamin am S(4)-Atom zu **30** geöffnet, das durch Umprotonierung **21** liefert. Die Bildung von Trithiolanen bei Reaktionen von **7** mit Aziden sind, wie schon erwähnt, mehrfach beobachtet worden [25] [26] (vgl. *Schema 2*). Für die Ringöffnung zu **30** könnte entscheidend sein, dass die negative Ladung im Sinne der Mesomerie **31** stabilisiert werden kann (*Schema 9*).

Schema 9



Eine Stabilisierung der negativen Ladung im Sinne von **31** könnte auch dafür verantwortlich sein, dass die ‘Thiocarbonyl-aminide’ **8** und **23** besonders stabil sind und deshalb Afbangreaktionen zu Produkten vom Typ **10** bzw. **22**, **13** und **21**, sowie Umlagerungen zu

20 eintreten. Die in andern Fällen beobachtete Imin-Bildung *via* Ringschluss des 1,3-Dipols zum Thiaziridin und Entschwefelung wird dadurch erfolgreich konkurrenziert. Damit in Einklang steht der aus kurSORischen Umsetzungen erhaltene Befund, wonach das Thion **32** (*Schema 9*), das Deoxo-Derivat von **7**, mit Aziden unter den gleichen Bedingungen nur das entsprechende Imin bildete, und weder Umlagerungs- noch Abfangprodukte beobachtet wurden [36].

Wir danken dem *Polnischen Nationalkomitee zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Gesuch Nr. 2P 30305905), dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* und der *F. Hoffmann-La Roche AG*, Basel, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [2] [22]. NMR-Spektren in CDCl_3 . EI-MS: *LKB-2091*; bei 15 oder 70 eV, 110°; in m/z (rel. %).

1. Ausgangsmaterialien. Das 2,4,4-Trimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**14a**), 2-Benzyl-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**14b**) und 4,4-Dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5(4H)-thion (**14c**) wurden gemäss [37] erhalten. Das 1,1,3,3-Tetramethylindan-2-thion (**17**) [38] wurde aus dem entsprechenden Indanon [39] in ethanolischer Lsg. in Gegenwart von Orthoameisensäure-trimethylester bei 0° durch Einleiten eines $\text{H}_2\text{S}/\text{HCl}$ -Gasstromes hergestellt und nach üblicher Aufarbeitung [40] chromatographisch (SiO_2) gereinigt. Das 2,2,4,4-Tetramethyl-3-thioxocyclobutanon (**7**) [41] wurde gemäss [22] aus 2,2,4,4-Tetramethylcyclobutan-1,3-dion und P_2S_5 in Pyridin synthetisiert. Benzyl-azid (**15a**) wurde aus Benzyl-bromid und NaN_3 durch Rückflusskochen in wässr./alkoholischer Lsg. hergestellt und i.V. destilliert (Sdp. 78°/13 Torr; [42]: 82,5°/16,5 Torr). Das 4-Nitrobenzyl-azid (**15c**) und 4-Methoxybenzyl-azid (**15d**) wurden in analoger Weise aus den entsprechenden Chloriden hergestellt; Destillation von **15c** (in Portionen < 1 g), Sdp. 115–118°/0,2 Torr ([43]: 119–124°/0,25–0,3 Torr), und von **15d**, Sdp. 72–74°/0,3 Torr ([44]: 118–118,5°/10 Torr). Phenyl-azid (**15b**) wurde aus Phenylhydrazin und NaNO_2 gemäss [45] erhalten.

2. Umsetzungen von **14a–c und von **17**.** **2.1. Allgemeine Vorschrift.** Eine Lsg. von 3 mmol der Thiocarbonyl-Verbindung in 1 ml frisch destilliertem Azid **15a** bzw. **15b** wurde unter Röhren auf 80° erwärmt. Die Menge des freigesetzten N_2 wurde volumetrisch bestimmt; nach den angegebenen Reaktionszeiten wurde jeweils die equimolare Menge N_2 , d.h. ca. 70 ml, erhalten. Nach dem Abkühlen auf RT. wurde das Gemisch mit ca. 3 ml Pentan verdünnt und über Nacht bei –5° aufbewahrt. Danach wurde der auskristallisierte Schwefel abfiltriert und die klare Lsg. i.V. eingeengt. Das überschüssige Azid wurde im Kugelrohr bei 60°/Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand mittels $^1\text{H-NMR}$ analysiert. Als einziges Produkt lag jeweils das entsprechende Imin **16** bzw. **18** vor. Die Isolierung von **16** bzw. **18** erfolgte mittels präp. DC (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 97:3) oder durch Mikrodestillation i.V. In einigen Fällen wurden analysenreine Produkte durch Umkristallisation aus MeOH oder Hexan gewonnen.

2.2. *N-(4,5-Dihydro-2,4,4-trimethyl-1,3-thiazol-5-yliden)benzylamin* (16a**).** Aus **14a** und **15a**, 24 h; 87% Ausbeute ($^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit 1,1,2,2-Tetrachloroethan als Standard). Destillation bei 95°/0,1 Torr: 474 mg (68%) **16a**. Zähes, farbloses Öl. IR (Film): 3000, 1670s und 1650s ($\text{C}=\text{N}$), 1460, 1370, 1355, 1200, 1150, 1030, 905, 730, 700. $^1\text{H-NMR}$: 7,29 (br. s, 5 arom. H); 4,42 (s, CH_2); 2,33, 1,48 (2s, 2 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 176,8 (s, $\text{C}(2')$); 158,2 (s, $\text{C}(5')$); 138,6, 128,4, 127,8, 127,0 (arom. C); 82,2 (s, $\text{C}(4')$); 64,9 (t, CH_2N); 27,1, 22,3 (2q, 2 Me). EI-MS: 232 (2, M^+), 91 (18), 83 (100, $[\text{MeCNCMe}_2]^+$), 82 (19), 59 (11), 42 (49). Anal. ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (232,34): C 67,20, H 6,94, N 12,06, S 13,81; gef.: C 67,15, H 7,05, N 11,72, S 13,79.

2.3. *N-(2-Benzyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5-yliden)benzylamin* (16b**).** Aus **14b** und **15a**, 18 h; 78% Ausbeute ($^1\text{H-NMR}$). Mikrodestillation bei 135°/0,1 Torr: 601 mg (65%) **16b**. Zähes, farbloses Öl. IR (Film): 3000, 1665s und 1630s ($\text{C}=\text{N}$), 1500, 1460, 1360, 1210, 1100, 1020, 720, 700. $^1\text{H-NMR}$: 7,3–7,25 (m, 10 arom. H); 4,34, 3,92 (2s, 2 CH_2); 1,51 (s, 2 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 175,7 (s, $\text{C}(2')$); 161,7 (s, $\text{C}(5')$); 138,6, 135,1, 129,0, 128,8, 128,3, 127,7, 127,3, 126,9 (arom. C); 82,0 (s, $\text{C}(4')$); 64,7 (t, CH_2N); 42,6 (t, CH_2); 27,1 (q, 2 Me). EI-MS: 308 (2, M^+), 191 (11), 160 (12), 159 (100, $[\text{PhCH}_2\text{CNCMe}_2]^+$), 117 (6), 103 (8), 100 (65), 91 (55), 65 (11), 41 (13). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}$ (308,44): C 73,99, H 6,54, N 9,08, S 10,39; gef.: C 73,60, H 6,54, N 8,88, S 10,35.

2.4. *N-(2-Benzyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5-yliden)anilin* (16c**).** Aus **14b** und **15b**, 18 h; 89% Ausbeute ($^1\text{H-NMR}$). Präp. DC und Mikrodestillation bei 125°/0,1 Torr: 539,0 mg (61%) **16c**. Zähes, farbloses Öl. IR (Film): 3000, 1660vs ($\text{C}=\text{N}$), 1600, 1495, 1460, 1360, 1220, 1100, 1070, 1010, 950, 905, 760, 700. $^1\text{H-NMR}$: 7,3–6,5 (m, 10 arom. H); 3,89 (s, CH_2); 1,60 (s, 2 Me). $^{13}\text{C-NMR}$: 177,9 (s, $\text{C}(2')$); 162,8 (s, $\text{C}(5')$); 152,8, 134,9, 129,2, 129,0, 128,8, 127,3, 125,0, 119,4 (arom. C); 82,5 (s, $\text{C}(4')$); 42,4 (t, CH_2); 27,0 (q, 2 Me). EI-MS: 294 (27,

M^+), 191 (6), 160 (11), 159 (100, $[\text{PhCH}_2\text{CNCMe}_2]^+$), 144 (13), 118 (10), 117 (7), 103 (13), 100 (71), 91 (41), 77 (13), 74 (13), 41 (15). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (294,42): C 73,43, H 6,16, N 9,52, S 10,89; gef.: C 73,26, H 6,14, N 9,10, S 10,87.

2.5. *N-(4,5-Dihydro-4,4-dimethyl-2-phenyl-1,3-thiazol-5-yliden)adamant-1-ylamin (16d)*⁴⁾. Eine Lsg. von 332 mg (1,5 mmol) **14c** und 1,382 g (7,5 mmol) (Adamant-1-yl)-azid³⁾ in 2 ml Toluol wurde im Dunkeln 8 h auf 90° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Lsgm. i.V. und Chromatographie (SiO_2 , Hexan/ CH_2Cl_2 2:1) wurden 362 mg (71 %) **16d** erhalten. Bläsigelbe Kristalle. Schmp. 101,5–102,0°. IR (CHCl_3): 1655s (C=N), 1600, 1445, 1350, 1305, 1255, 1190, 1100, 1085, 995, 980, 950, 910, 830, 690. ¹H-NMR: 7,9–7,85 (m, 2 arom. H); 7,5–7,4 (m, 3 arom. H); 2,2–2,15 (m, 3 CH); 1,95–1,9 (m, 3 CH_2); 1,75–1,7 (m, 3 CH_2); 1,49 (s, 2 Me). ¹³C-NMR: 162,7, 161,0 (2s, C(5'), C(2')); 134,0 (s, 1 arom. C); 131,0, 128,4, 128,0 (3d, 5 arom. CH); 84,6 (s, C(4')); 56,6 (s, C(1)); 40,5, 36,5 (2t, je 3 CH_2); 29,5 (d, 3 CH); 27,8 (q, 2 Me). CI-MS: 341 (6), 340 (22), 339 (100, $[M + 1]^+$), 191 (5), 176 (7), 145 (24), 139 (9), 122 (35). Anal. ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}$ (338,52): C 74,51, H 7,74, N 8,28, S 9,47; gef.: C 74,42, H 7,70, N 8,54, S 9,70.

2.6. *N-(2-Benzyl-4,5-dihydro-4,4-dimethyl-1,3-thiazol-5-yliden)adamant-1-ylamin (16e)*⁴⁾. In Analogie zu 2.5 wurden 353 mg (1,5 mmol) **14b** und 1,382 g (7,5 mmol) (Adamant-1-yl)-azid³⁾ umgesetzt: 111 mg (21 %) **16e**. Braunes Öl. IR (CHCl_3): 1660s (C=N), 1620, 1600, 1490, 1450, 1350, 1305, 1180, 1100, 1085, 975, 940, 910, 890, 700. ¹H-NMR: 7,35–7,25 (m, 5 arom. H); 3,90 (s, PhCH_2); 2,1–2,05 (m, 3 CH); 1,8–1,75 (m, 3 CH_2); 1,7–1,65 (m, 3 CH_2); 1,39 (s, 2 Me). ¹³C-NMR: 163,3, 162,9 (2s, C(5'), C(2')); 135,3 (s, arom. C); 128,9, 128,6, 127,1 (3d, 5 arom. CH); 83,5 (s, C(4')); 56,5 (s, C(1)); 42,4 (t, PhCH_2); 40,4, 36,4 (2t, je 3 CH_2); 29,4 (d, 3 CH); 27,5 (q, 2 Me). CI-MS: 355 (7), 354 (25), 353 (100, $[M + 1]^+$), 220 (9), 152 (18).

2.7. *N-(1,1,3,3-Tetramethylindan-2-yliden)benzylamin (18a)*. Aus **15a** und **17**, 12 h. Mikrodestillation bei 130°/0,1 Torr: 657 mg (79 %) **18a**. Zähes, farbloses Öl. Umkristallisation aus Pentan bei –76° lieferte 547,0 mg (69 %) **18a**. Farblose Nadeln. Schmp. 53–55°. IR (Film): 3030, 2980, 2920, 2880, 1690s (C=N), 1600, 1490, 1460, 1380, 1360, 1320, 1200, 1160, 1120, 1080, 1060, 1020, 760, 730. ¹H-NMR: 7,4–7,15 (m, 9 arom. H); 5,02 (s, CH_2); 1,55, 1,42 (2s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 187,1 (s, C=N); 148,8, 147,7, 140,8 (3s, 3 arom. C); 128,3, 127,8, 127,3, 127,1, 127,0, 126,4, 122,8, 122,4 (8d, 9 arom. CH); 53,8 (t, CH_2); 48,6, 47,0 (2s, 2 Me_2C); 30,1, 27,9 (2q, je 2 Me). EI-MS: 277 (44, M^+), 263 (11), 262 (57, $[M - \text{Me}]^+$), 186 (23, $[M - \text{C}_7\text{H}_7]^+$), 171 (37), 129 (27), 128 (17), 117 (40), 91 (100), 65 (20). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ (277,39): C 86,59, H 8,36, N 5,05; gef.: C 86,28, H 8,38, N 5,12.

2.8. *N-(1,1,3,3-Tetramethylindan-2-yliden)anilin (18b)*. Aus **15b** und **17**, 21 h. Aus Hexan kristallisierten über Nacht 600,0 mg (76 %) **18b**. Farblose Nadeln. Schmp. 129–130° ([28]: 119–122°). IR (KBr): 3060, 2980, 2930, 2880, 1690s (C=N), 1600, 1490, 1470, 1220, 1200, 1180, 1110, 1080, 1040, 1030, 750. ¹H-NMR: 7,4–6,7 (m, 9 arom. H); 1,40 (br. s, 4 Me). ¹³C-NMR: 187,4 (s, C=N); 150,1 (s, 1 arom. C(Ph)); 148,0, 147,1 (2 br. s, 2 arom. C(Indan)); 128,2, 127,4, 122,5, 122,4, 122,2, 118,8 (6d, 9 arom. CH); 49,1, 48,5 (2 br. s, 2 Me_2C); 29,5 (q, 4 Me). EI-MS: 263 (65, M^+), 248 (100, $[M - \text{Me}]^+$), 156 (11), 145 (34), 129 (12), 128 (11), 117 (12), 115 (11), 91 (13), 77 (18). Anal. ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}$ (263,36): C 86,64, H 8,04, N 5,32; gef.: C 86,20, H 8,08, N 5,40.

3. Reaktionen von 7 mit Benzyl-aziden. 3.1. Umsetzung mit Benzyl-azid (**15a**). Ein Gemisch von 471 mg (3 mmol) **7** in 1 ml frisch destilliertem **15a** wurde ohne Lösungsmittel unter Röhren auf 80° erwärmt. Freigesetztes N_2 wurde volumetrisch bestimmt; nach 8 h wurden 62 ml (ca. 83 % der berechneten Menge) erhalten. Auch bei längerem Erhitzen wurde kein N_2 mehr entwickelt. Das überschüssige **15a** wurde bei 80°/0,1 Torr entfernt und aus dem Rückstand **19** i.V. abdestilliert. Der neue Rückstand wurde mittels präp. DC (SiO_2 , CH_2Cl_2) aufgetrennt. Dabei wurde als weniger polare Fraktion (R_f ca. 0,8) **20a** und als polare Fraktion (R_f ca. 0,7) ein dickes Öl erhalten, das bei RT. kristallisierte. Umlösen aus MeOH ergab das (2:1)-Addukt **21** als farblose Kristalle.

(2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxocyclobutan-1-yliden)benzylamin (**19**): 274,8 mg (40 %). Destilliert bei 115–120°/0,1 Torr. Zersetzt sich bei der Chromatographie sowohl an SiO_2 als auch an Al_2O_3 . IR (Film): 1790s (C=O), 1700s (C=N). ¹H-NMR: 7,35–7,25 (m, 5 arom. H); 4,71 (s, PhCH_2); 1,46, 1,36 (2s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 217,1 (s, C=O); 157,3 (s, C=N); 130,1 (s, 1 arom. C); 128,6, 127,3, 126,9 (3d, 5 arom. CH); 56,6 (s, 2 Me_2C); 24,7, 19,9 (2q, je 2 Me).

3-[(*l*-Benzyliden)amino]thio-2,2,4,4-tetramethylcyclobutanon (**20a**): 250 mg (32 %). Zähes, farbloses Öl. Erstarrt auch bei längerem Stehen bei –10° nicht. IR (Film): 3000, 2960, 1790s (C=O), 1650s (C=N), 1600, 1470, 1390, 1380, 1260, 1170, 1030, 760, 700. ¹H-NMR: 8,46 (s, $\text{CH}=\text{N}$); 7,65–7,55 (m, 2 arom. H); 7,4–7,35 (m, 3 arom. H); 3,93 (s, CH); 1,39, 1,23 (2s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 219,8 (s, C=O); 157,3 (d, $\text{CH}=\text{N}$); 136,4 (s, 1 arom. C); 130,1, 127,9, 127,0 (3d, 5 arom. CH); 60,5 (s, 2 Me_2C); 58,8 (d, C(3)); 24,7, 19,1 (2q, je 2 Me). EI-MS: 261 (14, M^+), 191 (58, $[M - \text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^+$), 106 (100), 97 (43), 91 (27), 86 (14, $[\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{S}]^+$), 70 (2, $[\text{Me}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}]^+$). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NOS}$ (261,37): C 68,93, H 7,33, N 5,36, S 12,27; gef.: C 68,79, H 7,31, N 5,52, S 12,19.

⁴⁾ Dieses Experiment ist von Herrn Dr. J. Shi ausgeführt worden [27].

1-[{Benzylamino}thio]-2,2,2',2",4,4,4',4'-octamethyl-1,1'-dithiobis[cyclobutan-3-on] (21): 170 mg (25%). Farblose Nadeln. Schmp. (MeOH) 71–73°. IR (KBr): 3319w (NH), 2962, 2929, 2863, 1777vs (C=O), 1459, 1377, 1366, 1247, 1165, 1149, 1042, 1026, 893, 756. ¹H-NMR: 7,4–7,25 (m, 5 arom. H); 4,09 (d, *J* = 6,1, PhCH₂); 3,44 (s, CH); 2,61 (br. *t*, verschwindet beim Schütteln mit D₂O, NH); 1,50, 1,47, 1,26, 1,23 (4s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 219,1, 217,9 (2s, 2 C=O); 139,7 (s, 1 arom. C); 128,7, 127,9, 127,7 (3d, 5 arom. CH); 77,7 (s, CS₂); 67,2, 61,1 (4s, 4 Me₂C); 60,5 (d, CH); 56,7 (r, CH₂); 24,8, 23,0, 22,2, 20,0 (4q, je 2 Me). EI-MS: 451 (0,5, *M*⁺), 313 (21), 285 (10), 263 (11), 262 (61), 156 (8), 129 (9), 128 (10), 127 (77), 106 (15), 97 (36), 96 (12), 93 (19), 91 (100), 86 (24, [Me₂C=C=S]⁺), 81 (11), 79 (11), 71 (12), 55 (23), 41 (16). Anal. ber. für C₂₃H₃₃NO₂S (451,68): C 61,16, H 7,36, N 3,10, S 21,30; gef.: C 61,16, H 7,40, N 3,10, S 21,31.

3.2. Umsetzung mit 4-Nitrobenzyl-azid (15c). Die Umsetzung wurde analog zu 3.1 durchgeführt (80°, 20 h; 71% des erwarteten N₂). Die Aufarbeitung erfolgte durch fraktioniertes Umkristallisieren.

2,2,4,4-Tetramethyl-3-[{(4-nitrobenzyliden)amino}thio]cyclobutanon (20b): 487 mg (53%). Isoliert als 1. Fraktion beim Digerieren mit wenig MeOH. Gelbe Kristalle. Schmp. 154–158°. Umkristallisation aus MeOH mit wenig Aceton lieferte analytisch reines **20b**. Schmp. 154–156°. IR (KBr): 1780s (C=O), 1600, 1510, 1450, 1340, 1100, 1020, 950, 840, 740. ¹H-NMR: 8,52 (s, CH=N); 8,23, 7,72 (AA'BB', 4 arom. H); 3,93 (s, CH); 1,41, 1,28 (2s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 219,1 (s, C=O); 154,2 (d, CH=N); 148,3, 141,3 (2s, 2 arom. C); 127,4, 124,1 (2d, 4 arom. CH); 60,6 (s, 2 Me₂C); 59,2 (d, C(3)); 24,7, 20,0 (2q, je 2 Me). EI-MS: 306 (4, *M*⁺), 236 (100, [M – Me₂C=C=O]⁺), 151 (94), 135 (12), 97 (54), 86 (57, [Me₂C=C=S]⁺), 55 (13). Anal. ber. für C₁₅H₁₈N₂O₃S (306,37): C 58,80, H 5,92, N 9,15, S 10,46; gef.: C 58,82, H 6,18, N 9,15, S 10,26.

1,1,3,3,7,7,9,9-Octamethyl-11-(4-nitrobenzyl)-5,10-dithia-11-azadispiro[3.1.3.2]undecan-2,8-dion (22): 243 mg (35%). Isoliert als 2. kristalline Fraktion aus der Mutterlauge nach Absaugen von **20b**. Blassgelbe Kristalle. Schmp. 144–147°. Umkristallisation aus MeOH lieferte analytisch reine Substanz. Schmp. 146–148°. IR (KBr): 1780s (C=O), 1600, 1510, 1450, 1380, 1340, 1250, 1130, 1100, 1050, 1010, 860, 840, 740. ¹H-NMR: 8,28, 7,60 (AA'BB', 4 arom. H); 4,34, 3,67 (AB, *J*(AB) = 17,0, CH₂N); 1,57, 1,55, 1,50, 1,42 (4s, 4 Me); 1,35 (s, 2 Me); 1,22, 1,14 (2s, 2 Me). ¹³C-NMR: 219,1, 217,4 (2s, 2 C=O); 147,4, 146,0 (2s, 2 arom. C); 128,2, 123,7 (2d, 4 arom. CH); 103,1 (s, NCS); 80,3 (s, SCS); 68,9, 67,5, 65,8, 62,9 (4s, 4 Me₂C); 26,1, 24,9, 24,4, 23,6, 23,1, 22,6, 21,2, 20,4 (8q, 8 Me). EI-MS: 306 (6, [M – 7]⁺), 274 (23, C₁₅H₁₈N₂O₃⁺), 204 (100, [274 – Me₂C=C=O]⁺), 186 (11), 156 (35), 136 (83), 96 (95), 86 (62, [Me₂C=C=S]⁺). Anal. ber. für C₂₃H₃₀N₂O₄S₂ (462,61): C 59,71, H 6,54, N 6,06, S 13,86; gef.: C 60,06, H 6,58, N 5,81, S 13,91.

3.3. Umsetzung mit 4-Methoxybenzyl-azid (15d). In Analogie zu 3.1 wurde **15** mit **7** umgesetzt (80°, 5 h; 86% des erwarteten N₂). Überschüssiges **15d** wurde i.V. abgedampft und der Rückstand chromatographiert (präp. DC, SiO₂, CHCl₃).

3-[{(4-Methoxybenzyliden)amino}thio]-2,2,4,4-tetramethylcyclobutanon (20b): 545 mg (63%). Gelbliches, zähes Öl. *R*_f 0,7. Umkristallisation aus MeOH (Trockeneis) lieferte analytisch reines **20c**. Blassgelbe Kristalle. Schmp. 40–41°. ¹H-NMR: 8,33 (s, CH=N); 7,53, 6,85 (AA'BB', 4 arom. H); 3,86 (s, CH); 3,78 (s, MeO); 1,36, 1,23 (2s, je 2 Me). ¹³C-NMR: 220,1 (s, C=O); 156,9 (d, CH=N); 161,3, 129,6 (2s, 2 arom. C); 128,5, 114,1 (2d, 4 arom. CH); 60,4 (s, 2 Me₂C); 58,6 (d, C(3)); 55,3 (q, MeO); 24,7, 19,9 (2q, je 2 Me). EI-MS: 291 (18, *M*⁺), 221 (66, [M – Me₂C=C=O]⁺), 157 (11), 136 (57), 135 (100), 97 (25). Anal. ber. für C₁₆H₂₁NO₂S (291,40): C 65,49, H 7,26, N 4,81, S 11,00; gef.: C 66,18, H 7,51, N 4,85, S 11,40.

4. Röntgen-Kristallstrukturbestimmungen von **20b (s. Fig.)⁵.** Die 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, aber nicht für Absorption, unterzogen. Die Strukturaufklärung mit direkten Methoden erfolgte mit dem Programmsystem *SHELXS86* [46]. Die kristallographischen Daten sind in der *Tabelle*, die Molekülstruktur in der *Figur* wiedergegeben.

Die Strukturaufklärung lieferte die Lage aller Nicht-H-Atome. Der 4gliedrige Ring und seine Substituenten sind geordnet, die Atome von S(1) bis zur NO₂-Gruppe ungeordnet. Diese Unordnung konnte durch die Verfeinerung zweier Konformationen gelöst werden. Während der isotropen Verfeinerung wurden die Besetzungsfaktoren der beiden Konformationen verfeinert; alle Atome innerhalb einer Konformation wurden mit dem gleichen Besetzungsfaktor versehen, und die Gesamtbesetzung wurde gleich 1 gesetzt. Die Besetzung der bevorzugten Konformation wurde zu *ca.* 0,7 verfeinert; die Besetzungsfaktoren wurden dann konstant gehalten. Die Atome C(12) und C(13) besetzten in beiden Konformationen fast dieselbe Lage; sie konnten deshalb nicht als ungeordnete

⁵) Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel sind beim *Cambridge Crystallographic Data Center*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England, deponiert und können dort angefordert werden.

Tabelle. Kristallographische Daten für die Verbindung 20b

	20	20
Kristallisiert aus	MeOH	Temp. [°C]
Empirische Formel	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃ S	‘Scan’-Typ
Formelgewicht	306,38	Linearer Absorptionskoeffizient
Kristallfarbe	gelb	$\mu(\text{MoK}_\alpha) [\text{cm}^{-1}]$
Kristallform	Prismen	$2\theta_{\max} [^\circ]$
Kristallgrösse	0,15 × 0,27 × 0,30	Zahl der gemessenen Reflexe
Kristallsystem	triclin	Zahl der symmetrie-unabhängigen Reflexe
Raumgruppe	P1	Zahl der verwendeten Reflexe
Z	2	Zahl der Variablen
Ber. Dichte [gcm ⁻³]	1,311	Reflexe ($I > 3\sigma(I)$)
Gitterparameter		Zahl der Variablen
Zahl der zentrierten Reflexe	25	R
Bereich [°]	37 < 2θ < 40	R_w ^{a)}
a [Å]	7,762(2)	‘Goodness of fit’
b [Å]	15,819(2)	Endwert Δ_{\max}/σ
c [Å]	6,850(1)	$\Delta\varphi(\max) [e \text{ Å}^{-3}]$
α [°]	95,16(1)	
β [°]	112,05(1)	
γ [°]	86,66(1)	
Volumen [Å ³]	776,1(2)	

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

Atome verfeinert werden, was zu leicht verzerrten Bindungslängen für die Ar-Gruppe des in geringeren Mengen vorliegenden Konformers führte.

Alle schweren Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert, mit Ausnahme der beiden N-Atome der NO₂-Gruppe, die nur isotrop verfeinert wurden. Alle H-Atome, mit Ausnahme derjenigen an ungeordneten Atomen, konnten durch Differenzelektronendichte-Berechnungen lokalisiert werden. Die H-Atome an ungeordneten Atomen wurden in geometrisch berechneten Positionen mit einem (C–H)-Abstand von 0,95 Å festgehalten und ihre Lagen nicht verfeinert. Für alle H-Atome wurden individuelle isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Zur Verfeinerung wurden ‘full-matrix least-squares’-Verfahren verwendet.

Die neutralen Streufaktoren für die schweren Atome wurden aus [47a] entnommen, diejenigen für H-Atome aus [48]. In F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt [49]; die Werte für $\Delta f'$ und $\Delta f''$ stammen aus [47b]. Alle Berechnungen wurden unter Benützung des TEXSAN-Software-Pakets [50] durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. K. Claus, in ‘Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie’, Ed. D. Klamann, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11/2, S. 1344; Y. Terao, M. Aono, K. Achiwa, *Heterocycles* **1988**, 27, 981.
- [2] G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1386 und dort zit. Lit.
- [3] A. Schönberg, W. Urban, *J. Chem. Soc.* **1935**, 530.
- [4] A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, *Tetrahedron* **1986**, 42, 739.
- [5] R. Huisgen, E. Langhals, G. Mlostoń, T. Oshima, J. Rapp, *Lect. Heterocycl. Chem.* **1987**, 24, S-1.
- [6] A. Senning, *Main Group Chem. News* **1994**, 2, 33; T. Machiguchi, M. Minoura, S. Yamabe, T. Minato, *Chem. Lett.* **1995**, 103; A. Ishii, Y.-N. Jin, H. Nagaya, M. Hoshino, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1867.
- [7] S. Motoki, *Sulphur Rep.* **1984**, 4, 33; B. Zwanenburg, B. G. Lenz, in ‘Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie’, Ed. D. Klamann, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, Band E11/2, S. 943; L. N. Markovsky, V. M. Timoshenko, Yu. G. Shermolovich, *Russ. J. Org. Chem.*, im Druck.
- [8] S. Tamagaki, K. Sakaki, S. Oae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, 2608; T. Saito, A. Koide, Y. Kikuchi, S. Motoki, *Phosphorus, Sulfur Relat. Elem.* **1983**, 17, 153.
- [9] E. M. Burgess, H. R. Penton, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 2885.

- [10] S. Holm, J. A. Boersma, N. H. Nielssen, A. Senning, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1069.
- [11] T. Saito, S. Motoki, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3922.
- [12] I. Crossland, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **1977**, *31*, 890.
- [13] G.-H. Wentrup, F. Boberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 387; F. Boberg, U. Puttins, G.-H. Wentrup, *ibid.* **1979**, 689.
- [14] A. Tangerman, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1979**, *98*, 127.
- [15] A. Koide, T. Saito, S. Motoki, *Synthesis* **1981**, 486.
- [16] P. A. T. W. Porskamp, B. Zwanenburg, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4582.
- [17] K. T. Potts, J. S. Baum, *J. Heterocycl. Chem.* **1991**, *28*, 1637.
- [18] M. Takahashi, R. Okazaki, N. Inamoto, T. Sugawara, H. Iwamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1830.
- [19] A. May, H. W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1475.
- [20] H. W. Roesky, A. May, M. Noltemeyer, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *62*, 77.
- [21] E. P. Janulis, Jr., S. R. Wilson, A. J. Arduengo III, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 405.
- [22] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2147.
- [23] F. S. Guziec, Jr., Ch. Moustakis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 63.
- [24] S. Pekcan, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1673.
- [25] G. Mlostoń, J. Romański, H. Heimgartner, in *Vorbereitung*.
- [26] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 355.
- [27] J. Shi, Dissertation, Universität Zürich, 1994.
- [28] F. S. Guziec, Jr., L. J. San Filippo, C. J. Murphy, C. A. Moustakis, E. R. Cullen, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 4843.
- [29] C. K. Johnson, 'ORTEP II. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- [30] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7045.
- [31] G. Mlostoń, R. Huisgen, *Heterocycles* **1990**, *30*, 737.
- [32] H.-J. Hansen, H. Heimgartner, in '1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry', Ed. A. Padwa, J. Wiley, New York, 1984, Vol. 1, S. 177.
- [33] K. Dietliker, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 262; vgl. auch A. Demoulin, H. Gorissen, A.-M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4409.
- [34] M. Kägi, A. Linden, G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1299.
- [35] G. Mlostoń, Habilitationsschrift, Universität Lodz, 1991.
- [36] G. Mlostoń, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [37] C. Jenny, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 374; P. Wipf, C. Jenny, H. Heimgartner, *ibid.* **1987**, *70*, 1001.
- [38] C. P. Klages, J. Voss, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2255.
- [39] H. Langhals, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 859.
- [40] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., J. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1974**, 1794.
- [41] E. W. Elam, H. E. Davis, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1562.
- [42] T. Curtius, G. Erhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 1559.
- [43] U. Miotti, *Gazz. Chim. Ital.* **1967**, *97*, 254.
- [44] F. Moulin, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 167.
- [45] O. Dimroth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1032.
- [46] G. M. Sheldrick, 'SHELXS-86', *Acta Crystallogr., Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [47] a) E. N. Maslen, A. G. Fox, M. A. O'Keefe, in 'International Tables for Crystallography', Ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, Vol. C, Tab. 6.1.1.1, S. 477; b) D. C. Creagh, W. J. McAuley, *ibid.* Tab. 4.2.6.8, S. 219.
- [48] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 3175.
- [49] J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 781.
- [50] 'TEXSAN', Single Crystal Structure Analysis Package, Version 5.0, Molecular Structure Corp., The Woodlands, Texas, 1989.