

JOACHIM GOERDELER und BENNO WEDEKIND¹⁾

Über Sulfinssäureamidine, I

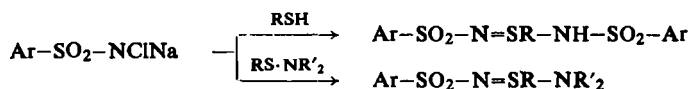
Darstellung von Sulfinssäureamidinen aus Amidderivaten und ihre Cyclisierung zu 1.2.4.6-Thiatriazinen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

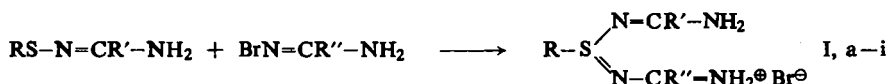
(Eingegangen am 26. Juni 1961)

Reaktion von *N*-Sulfinyl-amidinen mit *N*-Brom-amidinen führt in vielen Fällen zu Hydrobromiden von Sulfinssäureamidin-Derivaten, die auch als Sulfoniumsalze aufgefaßt werden können. Sie lassen sich thermisch oder alkalisch zu 1*H*-1.2.4.6-Thiatriazinen cyclisieren, einem quasi-aromatischen System mit $p\pi$ - $d\pi$ -Bindungen.

Substituierte Sulfinssäureamidine wurden bisher durch Einwirkung von Chloramin T auf Mercaptane und einige Derivate sowie auf Sulfensäureamide erhalten²⁾.



Die letztgenannte Reaktion kann auf andere *N*-Halogen-Verbindungen ausgedehnt werden. Es wurde nämlich beobachtet, daß beim Zusammengeben von *N*-Sulfinyl-amidinen³⁾ mit *N*-Brom-amidinen in Äther nach kurzer Zeit farblose Additionsverbindungen ausfallen. Wir formulieren diesen Vorgang in folgender Weise:



	a	b	c	d	e
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R'	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R''	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄
	f	g	h	i	
R	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(<i>m</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	(<i>p</i>)NO ₂ ·C ₆ H ₄	
R'	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
R''	C ₂ H ₅	(<i>p</i>)Cl·C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	

Die vorwiegend salzartige Natur dieser Verbindungen wird durch Bromionen-Reaktion, Löslichkeiten in polaren Lösungsmitteln, doppelte Gefrierpunktsdepression in Wasser⁴⁾ und ganz unscharfes Zersetzungsschmelzen wahrscheinlich gemacht.

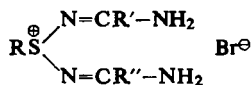
¹⁾ Auszug aus der Dissertat. B. WEDEKIND, Univ. Bonn 1956.

²⁾ Zusammenstellung: J. GOERDELER und B. REDIES, Chem. Ber. **92**, 1 [1959].

³⁾ Einfache Sulfenamide gehen diese Reaktion nicht ein (B. REDIES, Diplomarb., Univ. Bonn 1956).

⁴⁾ In Dioxan wurde das der Bruttoformel entsprechende Molekulargewicht bestimmt.

Die angegebene Formel stellt nur eine von mehreren mesomeren und tautomeren Strukturen dar. Z. B. können die Verbindungen auch sulfoniumartig aufgefaßt werden:



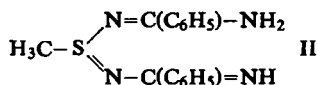
Die Synthese unterliegt nach bisherigen Feststellungen folgenden Einschränkungen:

1. Es sind praktisch nur die Brom-amidine geeignet. Chlor-amidine reagieren sehr langsam sowie unter Bildung von Nebenprodukten. Jod-amidine scheiden unter starker Verfärbung Öle ab.

2. Der Substituent am Schwefel darf nicht stark elektrophil sein. Der *p*-Nitrophenylrest verringerte z. B. Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute; mit R = *o*-Nitrophenyl konnte die gewünschte Verbindung nicht mit Sicherheit erhalten werden. Das bestätigt die Vorstellung, daß bei diesen Iminierungen⁵⁾, ebenso wie bei der verwandten Oxydation und Halogen-Addition der Thioäther, eine ausreichende Elektronendichte am Schwefel notwendig ist.

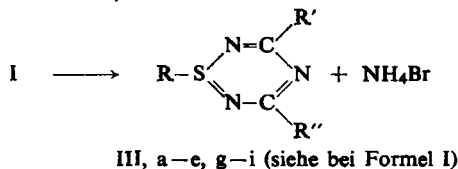
3. *N*-Alkylgruppen, insbesondere an der Sulfonylamidin-Komponente können die Reaktion verzögern oder unter Umständen ganz vereiteln. Es liegt nahe, sterische Ursachen zu vermuten.

Die wäßrigen Lösungen der Salze reagieren annähernd neutral, das Bromion kann z. B. gegen Pikrat ausgetauscht werden. Die Gewinnung der freien Basen stößt auf Schwierigkeiten, die (z. Teil?) mit der weiter unten beschriebenen Cyclisierung zusammenhängen.

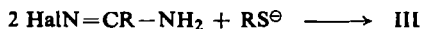


Die in schlechter Ausbeute erhaltene freie Base II bildet ziemlich beständige, farblose Kristalle, die in Benzol und Äther leichter löslich sind als das Hydrobromid.

Die interessanteste Reaktion der Verbindungen I ist ihr Übergang in 1*H*-1,2,4,6-Thiatriazine (III) (Sulfintriazine):



Diese Heterocyklen wurden erstmalig von J. GOERDELER und D. LOEVENICH⁶⁾ bei der Einwirkung von *N*-Halogen-amidinen auf einige Mercaptide erhalten:



Es wurde damals vermutet, daß bei dieser Arbeitsweise zunächst Sulfonylamidine entstehen, die sich mit weiterem Halogenamidin zum Heterocyclus umsetzen. Einige

⁵⁾ Wir wählen diesen Ausdruck für die additive Anheftung von RN= an Schwefel-, Phosphor- u. ä. Atome anstelle des weniger treffenden „Aminierung“.

⁶⁾ Chem. Ber. 87, 1079 [1954]; dort als „Sulfintriazine“ bezeichnet.

gezielte Versuche in dieser Richtung blieben jedoch erfolglos. Die hier beschriebenen Beobachtungen bestätigen grundsätzlich die Vermutung und geben weiterhin eine Erklärung für den Mißerfolg: Es wurde damals nur mit *o*-Nitrobenzolsulfonylamidinen gearbeitet, die, wie oben erwähnt, für die vorliegenden Zwecke gerade ein sehr ungünstiges Material darstellen.

Auffällig ist, daß bei den früheren Versuchen auch *N*-Jod-benzamidin geeignet war; es bleibt zu untersuchen, ob die andersartigen Lösungsmittel z. B. hierbei eine Rolle spielen. Die neue Methode erlaubt einen stufenweisen, gezielten Aufbau der Thiatriazine, der sowohl ein Studium der einzelnen Reaktionsbedingungen wie auch die Synthesen von asymmetrischen Verbindungen III ($R' + R''$) gestattet (über Einschränkungen hierbei s. unten). Ferner ist es im Gegensatz zu früher⁶⁾ möglich, Sulfintriazine mit aromatischen Resten am Schwefel herzustellen.

Der Ringschluß findet bereits beim Stehenlassen der Lösungen von I im Verlauf von Stunden bis Tagen statt. Er wird durch verdünntes Alkali stark beschleunigt; bei richtig gewählter Konzentration fallen die Heterocyklen dann nach wenigen Minuten kristallin aus.

Auch rein thermisch läßt sich die Umwandlung erzielen. Erhitzte man II oder dessen Hydrobromid 2 Std. auf 110–120°, so erhielt man unter Ammoniak- (bzw. Ammoniumbromid)-Abspaltung das entsprechende Thiatriazin in 90 bzw. 75-proz. Ausbeute. Eine deutliche Ringbildungstendenz zeichnet sich also hier wie auch bei dem früheren Verfahren⁶⁾ ab.

Bei der Umsetzung von II trat in merklicher Menge als Nebenprodukt eine rostrote, Stickstoff und Schwefel enthaltende Substanz auf, die in das bekannte *N-p*-Nitrophenyl-benzamidin überging. Es ist interessant (weil vielleicht nicht weit abliegend), daß letztere Verbindung von H. J. BARBER⁷⁾ durch Erhitzen von *p*-Nitrobenzolsulfonyl-benzamidin erhalten wurde. Wir vermuten in beiden Fällen nucleophile Verdrängung des Schwefels vom Benzolkern durch eine der endständigen Aminogruppen.

Anomalien können beim Einsetzen unsymmetrischer Sulfinamide auftreten. Z. B. lieferte If das symm. Thiatriazin III d. Das deutet auf eine leichte Austauschbarkeit der Reste hin, vermutlich auf der Stufe der offenkettigen Verbindungen. Man kann also bei derartigen Ansätzen nicht ohne weiteres damit rechnen, (nur) die gewünschten Verbindungen zu erhalten. Diese Einschränkung der Synthese und ihre genauere Ursache bedürfen weiterer Untersuchung.

Die Thiatriazine sind ausgesprochen „angenehme“ Verbindungen: Ihre zitronengelbe Farbe, unbegrenzte Haltbarkeit, gute Kristallausbildung und ihr charakteristischer Schmelzpunkt erleichtern Trennung und Analyse. Im Infrarot-Spektrum fällt eine sehr starke Bande bei 1370/cm auf, die wir einer kombinierten Ringschwingung zuordnen.

Die Thiatriazine sind schwache Basen, die in Äther farblose Monohydrochloride bilden. In 75-proz. Äthanol wurde ein pK -Wert von 3.2 gemessen, der Ringschluß bewirkt also ein starkes Abfallen der Basizität.

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1943, 101.

Auf Hydrolyse sowie Oxydierbarkeit zu den farblosen Thiatriazin-*S*-oxyden wurde früher⁶⁾ eingegangen.

Eine der Ursachen für die großen Unterschiede, die zwischen den Thiatriazinen und ihren offenkettigen Vorläufern bestehen, dürfte auf Mesomerie-Verhältnissen in ersteren beruhen, die denen der Aromaten nahestehen. Im Unterschied zum Benzol, Pyridin usw. müßten aber hier *d*-Bahnen (des Schwefels) einbezogen sein. Das Thiatriazin-System gehört also in die interessante und bisher wenig bearbeitete Gruppe der Quasi-Aromaten mit $\pi\pi$ - $d\pi$ -Bindungen. In seiner Nähe befindet sich das von E. DEMARCAY⁸⁾ entdeckte und von A. MEUWSEN⁹⁾ aufgeklärte „Trithiazyl-trichlorid“, $N_3S_3Cl_3$. Für derartige Systeme, zu denen auch die Phosphornitrilchloride zählen, teilte kürzlich D. P. CRAIG¹⁰⁾ theoretische Ansätze und Betrachtungen mit.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für Förderung der Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹¹⁾

A. *N,N'*-Bis-acylimidoyl-sulfinsäureamidine (I)

Die Hydrobromide wurden allgemein durch Zusammengeben der filtrierten, absol.-ätherischen Lösungen des betreffenden Sulfenylamidins¹²⁾ und des *N*-Brom-amidins¹³⁾ dargestellt. Das gebildete Hydrobromid fiel aus und wurde, da zumeist hygroskopisch, unter trockner Schutzatmosphäre abgesaugt oder bei kleineren Ansätzen abzentrifugiert und mit absol. Äther gewaschen. Die farblosen Hydrobromide lassen sich nicht umkristallisieren. Sie liegen in den meisten Fällen (wenn die Reaktion im Verlauf etwa einer Stunde beendet ist) analyserein vor¹⁴⁾. Die Salze schmelzen uncharakteristisch und unter Zersetzung etwa im Bereich von 120–160°. Bei längerem Lagern verändern sich die meisten.

Die *Sulfinsäureamidin-hydrobromide I* sind hygroskopisch, aber nur mäßig in Wasser löslich. Sie lösen sich leicht in Äthanol, Dimethylformamid, Chloroform, Aceton, Nitromethan und Pyridin, weniger in Acetonitril und Dioxan, sehr wenig in Benzol, praktisch nicht in Äther, Tetrachlormethan und Petroläther.

1. *N,N'*-Bis-benzimidoyl-methansulfinsäureamidin-hydrobromid (Ia): 166 mg *Methansulfenyl-benzamidin* wurden in 10 ccm absol. Äther gelöst und mit 199 mg *N*-Brom-benzamidin in 5 ccm absol. Äther versetzt. Die sofort auftretende Fällung wurde nach 1/2 Stde. abzentrifugiert. Ausb. 350 mg (96% d. Th.).

$C_{15}H_{16}N_4S \cdot HBr$ (365.3) Ber. C 49.32 H 4.69 N 15.34 S 8.78

Gef. C 49.28 H 4.86 N 15.35 S 8.61

Mol.-Gew. (kryoskop.) in Dioxan 377, in Wasser 195

Pikrat: 183 mg Hydrobromid wurden in 4–5 ccm Wasser mit 115 mg Pikrinsäure in 5 ccm 0.1*n* NaOH gefällt. Ausb. 195 mg (76%). Die Verbindung läßt sich nicht umkristallisieren.

$C_{15}H_{16}N_4S \cdot C_6H_3N_3O_7$ (513.5) Ber. N 19.10 S 6.25 Gef. N 18.99 S 6.16

8) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 91, 854 [1880].

9) Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2311 [1931]; vgl. auch H. SCHRÖDER und O. GLEMSE, Z. anorg. allg. Chem. 298, 78 [1959].

10) J. chem. Soc. [London] 1959, 997.

11) Die Schmelzpunkte wurden unter dem Heizmikroskop, bei zersetzlichen Substanzen auf der Kofler-Heizbank 3 Sek. nach dem Aufstreuen, bestimmt.

12) J. GOERDELER, D. KRAUSE-LOEVENICH und B. WEDEKIND, Chem. Ber. 90, 1638 [1957].

13) J. GOERDELER und D. LOEVENICH, Chem. Ber. 86, 890 [1953].

14) Bei den gemischten I ($R' \neq R''$) ist die Einheitlichkeit nicht völlig sicher.

Freie Base (II): 960 mg *Hydrobromid Ia* wurden in 3 ccm Methanol gelöst und mit 20 ccm Wasser verdünnt. Nun wurden 302 mg frisch hergestelltes Silberoxyd zugesetzt und gut durchgeschüttelt. Die dabei in Freiheit gesetzte Base wurde in 50 ccm Äther, der 1 ccm Äthanol enthielt, aufgenommen. Die Extraktion wurde noch 3 mal mit je 40 ccm dieses Lösungsmittels wiederholt. Nach dem Absaugen des Äthers und intensiver Trocknung i. Vak. über P_2O_5 blieben 520 mg zurück. Dieser Rückstand wurde zum Entfernen eines großen Teils des gebildeten Thiatriazins mit 10 ccm absol. Äther behandelt. Der Rückstand hiervon (345 mg) wurde aus 15 ccm Benzol/Ligroin (70 : 30) umkristallisiert. Ausb. 72 mg (10% d. Th.).

Umkristallisiert wurden 260 mg (aus mehreren Ansätzen) aus 6 ccm Benzol. Beim Abkühlen schieden sich die farblosen Nadeln stark verfilzt ab. Dabei wurden 176 mg (68%) des eingesetzten Materials zurückgewonnen. Aus der Ätherlösung und den Mutterlaugen konnten nach Entfernen der Lösungsmittel und anschließendem Umkristallisieren aus 17 ccm Methanol 167 mg Thiatriazin (24%, bezogen auf das eingesetzte Hydrobromid) gewonnen werden.

Weitere Darstellungsmöglichkeiten: Aus 288 mg (0.79 mMol) *Ia* in 10 ccm Wasser wurde mit 7.9 ccm 0.1 *n* KOH die *Base II* gefällt. Sie wurde sofort abgesaugt und schnell mit Wasser gewaschen. Ausb. 60 mg (27%) noch stark verunreinigtes Rohprodukt.

466 mg (1.27 mMol) *Ia* wurden in 1 ccm Methanol gelöst und bei -20° mit 0.26 ccm 5 *n* Natriummethylat behandelt. Nach dem Animpfen kristallisierten 55 mg sehr reiner *Base II* aus. Ausb. 15% d. Th.

Die mehrfach aus Benzol/Ligroin (60 : 40) umkristallisierte Verbindung bildet farblose, kleine verfilzte Nadeln vom Schmp. 180° .

$C_{15}H_{16}N_4S$ (284.4) Ber. C 63.35 H 5.67 S 11.28

Gef. C 63.30 H 5.63 S 11.10 Mol.-Gew. 268, 298 (kryoskop. in CBR_4)

2. *N-Benzimidoyl-N'-p-chlorbenzimidoyl-methansulfinsäureamidin-hydrobromid (Ib)*: Aus 166 mg *Methansulfonyl-benzamidin* und 233.5 mg *N-Brom-p-chlorbenzamidin* wie voranstehend. Die Fällung setzte nach einigen Sekunden ein. Ausb. 367 mg (92% d. Th.).

$C_{15}H_{15}ClN_4S \cdot HBr$ (399.8) Ber. C 45.06 H 4.03 S 8.02 Gef. C 44.82 H 4.30 S 7.70

3. *N,N'-Bis-benzimidoyl-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (Id)*: Analog 1. aus 228 mg *Benzolsulfonyl-benzamidin* und 199 mg *N-Brom-benzamidin*. Ausb. 405 mg (95% d. Th.).

$C_{20}H_{18}N_4S \cdot HBr$ (427.4) Ber. C 56.20 H 4.48 N 13.11 S 7.50

Gef. C 55.85 H 4.86 N 13.00 S 7.58

4. *N-p-Chlorbenzimidoyl-N'-benzimidoyl-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (Ie)*: Analog 1. aus 263 mg *Benzolsulfonyl-p-chlorbenzamidin* und 199 mg *N-Brom-benzamidin*. Ausb. 444 mg (97% d. Th.).

$C_{20}H_{17}ClN_4S \cdot HBr$ (461.8) Ber. N 12.14 S 6.95 Gef. N 11.99 S 6.79

5. *N-Propionimidoyl-N'-benzimidoyl-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (If)*: Analog 1. aus 180 mg *Benzolsulfonyl-propionamidin* und 199 mg *N-Brom-benzamidin*. Ausb. 365 mg (96% d. Th.).

$C_{16}H_{18}N_4S \cdot HBr$ (379.3) Ber. N 14.77 Gef. N 14.74

6. *N,N'-Bis-p-chlorbenzimidoyl-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (Ig)*: Analog 1. aus 263 mg *Benzolsulfonyl-p-chlorbenzamidin* und 233.5 mg *N-Brom-p-chlorbenzamidin*. Die Ausfällung begann nach wenigen Sekunden. Ausb. 450 mg (91% d. Th.).

$C_{20}H_{16}Cl_2N_4S \cdot HBr$ (496.3) Ber. N 11.29 Gef. N 11.18

7. *N,N'-Bis-benzimidoyl-m-nitrobenzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (Ih)*: Analog 1. aus 273 mg *m-Nitrobenzolsulfonyl-benzamidin* und 199 mg *N-Brom-benzamidin*. Die Fällung setzte nach etwa $\frac{1}{2}$ Min. ein. Ausb. an blaßgelbem Salz 440 mg (93% d. Th.).

$C_{20}H_{17}N_5O_2S \cdot HBr$ (472.4) Ber. C 50.85 H 3.84 S 6.79 Gef. C 50.37 H 4.08 S 6.87

8. *N,N'*-Bis-benzimidoyl-*p*-nitrobenzolsulfinsäureamidin-hydrobromid (Ii): 273 mg *p*-Nitrobenzolsulfenyl-benzamidin wurden in 55 ccm absol. Äther gelöst und mit 199 mg *N*-Brombenzamidin in 5 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Fällung erfolgte erst nach 5–10 Min. Nach ca. 3–4 Stdn. wurde abgesaugt. Ausb. an gelbem Salz 344 mg (73% d. Th.). Beim Einengen der Mutterlauge fielen weitere 40 mg an. Gesamtausbeute demnach 81% d. Th.

$C_{20}H_{17}N_5O_2S \cdot HBr$ (472.4) Ber. C 50.85 H 3.84 S 6.79 Gef. C 50.72 H 3.81 S 6.76

9. *N*-Methylbenzimidoyl-*N'*-benzimidoyl-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid: 121 mg *N*-Benzolsulfenyl-*N'*-methyl-benzamidin wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und mit 100 mg *N*-Brombenzamidin in 3 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Fällung begann sehr zögernd nach etwa 10–15 Min. Nach 3 Stdn. wurden 108 mg (49% d. Th.) erhalten.

$C_{21}H_{20}N_4S \cdot HBr$ (441.4) Ber. N 12.69 Gef. N 12.26

10. *N*-Benzimidoyl-*N'*-[α -dimethylamino-benzyliden]-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid: 114 mg Benzolsulfenyl-benzamidin wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und mit 113 mg frisch hergestelltem *N*-Brom-*N'*-*N'*-dimethyl-benzamidin¹⁵⁾ in 3 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Fällung setzte sofort ein. Ausb. 214 mg (95% d. Th.).

$C_{22}H_{22}N_4S \cdot HBr$ (455.4) Ber. N 12.30 Gef. N 12.09

11. *N*-Benzimidoyl-*N'*-methyl-*N'*-[α -methylimino-benzyl]-benzolsulfinsäureamidin-hydrobromid: 114 mg Benzolsulfenyl-benzamidin wurden in 5 ccm absol. Äther gelöst und mit 113 mg frisch hergestelltem *N*-Brom-*N'*-*N'*-dimethyl-benzamidin¹⁵⁾ in 3 ccm absol. Äther umgesetzt. Die Fällung setzte sofort ein. Ausb. 200 mg (89% d. Th.).

$C_{22}H_{22}N_4S \cdot HBr$ (455.4) Ber. N 12.30 Gef. N 12.27

B. 1*H*-1.2.4.6-Thiatriazine (III)

a) Das Sulfinamidin-hydrobromid wird in Methanol gelöst und mit einem etwa 10-fachen Überschuß an KOH, in wenig Wasser gelöst, versetzt. Dabei scheidet sich bereits etwas Thiatriazin ab. Nach etwa 2 Min. wird in die ca. 5-fache Menge Wasser eingegossen (man verdünnt erst jetzt mit Wasser, weil die meisten Hydrobromide in Wasser nur mäßig löslich sind). Dabei scheidet sich das Thiatriazin meist in Flocken, gelegentlich aber auch als zähplastische, noch nicht durchkristallisierte Masse ab. Man läßt 2 Stdn. stehen und saugt dann den Niederschlag ab, der nach 3maligem Waschen mit Wasser aus Methanol umkristallisiert wird. Die Rohausbeuten liegen allgemein um 75–80% d. Th.

b) Das Sulfinamidin-hydrobromid wird in wenig Methanol gelöst und mit der berechneten Menge an 1*n* methanol. KOH versetzt. Zunächst kristallisiert Kaliumbromid aus, nach wenigen Minuten beginnt jedoch die meist kristalline Abscheidung von Thiatriazin. Nach etwa 3–4 Stdn. wird etwas Wasser zugesetzt, um das Kaliumbromid aufzulösen und noch gelöstes Thiatriazin auszufällen. Der Niederschlag wird nun abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Verbindungen liegen meist sehr rein vor.

Im folgenden wird das für die entsprechende Verbindung jeweils beste Verfahren angegeben, wobei bemerkt sei, daß sich aber auch das nicht aufgeführte gut eignet. Lediglich bei der Darstellung des 1-*p*-Nitrophenyl-3.5-diphenyl-thiatriazins führte nur das Verfahren b) zum Ziel.

Hinsichtlich der Löslichkeiten sei auf frühere Feststellungen⁶⁾ verwiesen. Die Schmelzen einiger Verbindungen erstarren nur schwierig. Die Thiatriazine lassen sich gut an SiO₂-Dünnschichtplatten mit Benzol/Chloroform (1:1) chromatographieren (*R_F*-Werte um 0.6). Die Flecke sind unmittelbar zu erkennen.

¹⁵⁾ A. HUPPERTZ, Diplomarb. Univ. Bonn 1951.

1. *1-Methyl-3.5-diphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (IIIa)*: 366 mg (1 mMol) Ia wurden nach b) umgesetzt. Ausb. 150 mg (56% d. Th.). Gelbe Tetraeder (aus 10 ccm Methanol), Schmp. 166–166.5°.

$C_{15}H_{13}N_3S$ (267.4) Ber. C 67.38 H 4.90 S 12.00 Gef. C 67.52 H 4.84 S 11.77

2. *1-Methyl-3-phenyl-5-p-chlorphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (IIIb)*: 800 mg (2 mMol) Ib wurden nach b) umgesetzt. Ausb. 375 mg (62% d. Th.). Gelbe Nadeln, Schmp. 122.5–123.5° (aus Methanol).

$C_{15}H_{12}ClN_3S$ (301.8) Ber. C 59.69 H 4.01 N 13.93 Gef. C 60.13 H 4.19 N 14.11

3. *1-Methyl-3.5-bis-p-chlorphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (IIIc)*: 364 mg (0.84 mMol) Ic wurden nach b) umgesetzt. Ausb. 185 mg (66% d. Th.). Gelbe Nadeln, Schmp. 175–175.5° (aus Methanol).

$C_{15}H_{11}Cl_2N_3S$ (336.2) Ber. N 12.50 Gef. N 12.49

4. *1.3.5-Triphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III d)*: 680 mg (1.59 mMol) Id wurden nach b) umgesetzt. Das Thiatriazin schied sich zunächst als Öl ab, das aber beim längeren Aufbewahren oder Animpfen durchkristallisierte. Ausb. 366 mg (69% d. Th.). Gelbe Nadeln, Schmp. 88.5–89° (aus Methanol).

$C_{20}H_{15}N_3S$ (329.4) Ber. C 72.92 H 4.59 N 12.76 Gef. C 73.16 H 4.72 N 12.93

Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Alkali-Behandlung von If.

5. *1.3-Diphenyl-5-p-chlorphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III e)*: 147 mg (0.32 mMol) Ie wurden nach a) umgesetzt. Ausb. 48 mg (42% d. Th.). Gelbe Nadeln, Schmp. 95–97° (aus Methanol).

$C_{20}H_{14}ClN_3S$ (363.9) Ber. C 66.01 H 3.88 S 8.81 Gef. C 66.41 H 3.89 S 8.76

6. *1-Phenyl-3.5-bis-p-chlorphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III g)*: 315 mg (0.64 mMol) Ig wurden nach b) umgesetzt. Ausb. 185 mg (72% d. Th.). Kleine gelbe Nadeln, Schmp. 139–139.5° (aus Methanol).

$C_{20}H_{13}Cl_2N_3S$ (398.3) Ber. N 10.55 Gef. N 10.90

7. *1-m-Nitrophenyl-3.5-diphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III h)*: 236 mg (0.5 mMol) Ih wurden nach b) umgesetzt. Das zunächst ölige Thiatriazin kristallisierte bald durch. Nach 5 Stdn. wurden 0.5 ccm Wasser zugesetzt. Ausb. 127 mg (68% d. Th.). Dunkelgelbe, glänzende Platten (aus Methanol oder Ligroin), Schmp. 113–117°. Dieser Schmelzbereich änderte sich auch nicht mehr nach öfterem Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol oder Ligroin. Die Verbindung ist lichtempfindlich.

$C_{20}H_{14}N_4O_2S$ (374.4) Ber. C 64.15 H 3.77 N 14.97

Gef. C 64.04 H 3.81 N 15.05 Mol.-Gew. 378*)

*) (kryoskop. in Tetrabrommethan)

8. *1-p-Nitrophenyl-3.5-diphenyl-1H-1.2.4.6-thiatriazin (III i)*: 472 mg (1 mMol) Ii wurden in 2 ccm Methanol gelöst und mit 1 ccm 1 n methanol. KOH versetzt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun. Nach dem Ausfällen des Kaliumbromids begann die Abscheidung des gelben Thiatriazins. Nach 1/2 Stde. wurde der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser gewaschen und kurz mit etwa 2 ccm Äthanol erwärmt. Nach dem Erkalten isolierte man die zurückbleibende Substanz, Ausb. 176 mg (47% d. Th.), die aus Tetrachlormethan umkristallisiert wurde. Kleine, gelbe, rechteckige, langgestreckte Kristallblätter, Schmp. 195–195.5°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther, schwer in Äthanol, unlöslich in Ligroin.

$C_{20}H_{14}N_4O_2S$ (374.4) Ber. C 64.15 H 3.77 N 14.97 S 8.57

Gef. C 63.91 H 4.05 N 14.76 S 8.36