

Joachim Goerdeler und Joachim Ulmen¹⁾

3.5-Bis-thiocarbamoylimino-1.2.4-dithiazolidine: Verbindungen vom „no-bond resonance“-Typ?

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 22. November 1971)

Manche 1.1.5-trisubstituierte Dithiobiurete (**1**) bilden in Lösung bei Luftzutritt orangefarbige Verbindungen der Struktur **3**, für die eine gezielte Synthese ausgearbeitet wird. Die Verbindungen besitzen möglicherweise „no-bond resonance“ in einer Anordnung von 4 Schwefelatomen.

3.5-Bis(thiocarbamoylimino)-1.2.4-dithiazolidines:

Compounds with No-bond Resonance?

Several 1.1.5-trisubstituted dithiobiurets (**1**) form orange compounds by autoxidation in solution. The latter were shown to have the structure **3**, and a directed synthesis was elaborated. The new compounds are possibly of the „no-bond resonance“ type involving four sulfur atoms.

In einer früheren Publikation²⁾ wurde erwähnt, daß die Lösungen mancher Dithiobiurete beim Stehenlassen allmählich neue orangefarbene Kristalle abscheiden. An zwei Beispielen war festgestellt worden³⁾, daß diese Verbindungen nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung 2 Thiocarbamoylsenföl + 1 Amin — 2 H besitzen; es wurde vermutet, daß sie eine Kombination von 1 Mol 1.2.4-Dithiazol mit 1 Mol Thiocarbamoylsenföl sind. In der vorliegenden Arbeit haben wir das Strukturproblem erneut aufgegriffen.

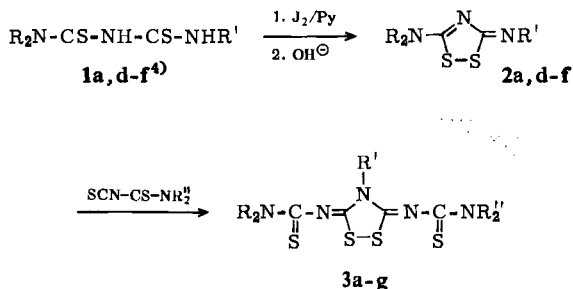
1. Darstellung der Verbindungen

Die ursprüngliche Gewinnungsmethode ist im Hinblick auf Zeit und Ausbeute unvorteilhaft. Beispielsweise ergab eine Acetonlösung von **1f** bei Raumtemperatur nach 7 Tagen das gewünschte Produkt **3g** in ca. 20proz. Ausbeute, weiteres Stehenlassen lieferte andere Verbindungen. Besser und gezielt erhält man die Verbindungen auf folgendem Weg:

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit J. Ulmen, Univ. Bonn 1971.

²⁾ J. Goerdeler und H. Lüdke, Chem. Ber. 103, 3393 (1970).

³⁾ Dissertation H. Lüdke, Univ. Bonn 1968.



	a ⁵⁾	b	c ⁵⁾	d	e	f	g
R	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇
R'	Ar	Ar	Ar	CH ₃	C ₆ H ₅	Ar	Ar
R''	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₃	i-C ₃ H ₇

Ar = *p*-O₂N-C₆H₄

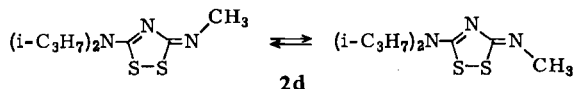
Die Dehydrierung von 1 mit Jod zu den Hydrojodiden von 2 erfolgt unter den angegebenen Bedingungen glatt; ohne Pyridin entstehen keine einheitlichen Reaktionsprodukte.

Bei der ziemlich schnellen Reaktion der Dithiazole 2 mit den Senfölen zu 3 wurde keine erhebliche Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Lösungsmitteln (Aceton, Essigester, Methylenchlorid, Chloroform) und von der Struktur des Dithiazols beobachtet. — Die Ausbeuten an 3 betragen 80–95%. Die Synthese läßt sich durch Auslassen von Zwischenisolierungen erheblich verkürzen (Beispiel im Versuchsteil).

2. Eigenschaften und Strukturen

Die *Dithiazole* 2 sind gelbe, kristalline, stabile Verbindungen. Ihr IR-Spektrum (CHCl₃) weist u. a. Banden bei 1610–1635/cm (w, C=N exocyclisch) und 1520 bis 1560/cm (s, C=N endocyclisch) auf. Die NMR-Spektren sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1 läßt erkennen: 1. Die beiden Isopropylgruppen der Salze der Dithiazole haben verschiedene chemische Verschiebung. Als Ursache kann Rotationsbehinderung durch partielle R₂N=C-Doppelbindung angesehen werden. 2. Die Verbindung 2d besitzt zwei Methylsignale, deren relative Intensitäten lösungsmittelabhängig sind. Wir deuten dies mit dem Vorliegen eines *cis-trans*-Isomerengemisches:



⁴⁾ Durch Addition von Aminen an Thiocarbamoylsenföle (s. Versuchsteil).

⁵⁾ Die Verbindungen 3a, c sind der Dissertation H. Lüdke³⁾ entnommen. Sie wurden aus gealterten Dithiobiuret-Lösungen isoliert.

Tab. 1. NMR-Signale (τ -Werte) von Dithiazolen **2** und ihren Salzen (35°)

Verb.	Lösungs- mittel	R (Isopropyl)		CH ₃	R'	Ar
		CH ₃	CH			
2d	CDCl ₃	8.60 D (12H)	6.13 Sept. (2H)	6.78 S(a) } 6.91 S(b) } a : b = 0.2	3H	—
	Pyridin	8.38 D (12H)	6.17 Sept. (2H)	6.75 S(a) } 6.83 S(b) } a : b = 0.75	3H	—
	CF ₃ CO ₂ H	8.38 D } 8.50 D } (8.45 D) } 12H	5.95 (2H) unscharf	6.63 D(a) } 6.77 D(b) } a : b = 2.0	3H	—
2d · HJ	CDCl ₃	8.42 D } 8.49 D } 12H	5.78 Sept. } 5.90 Sept. } 2H	6.72 S (3H)	—	—
2e	CDCl ₃	8.57 D (12H)	6.10 Sept. (2H)	—	—	2.6–3.2 (5H)
2e · HJ	CDCl ₃	8.53 D (12H)	5.90 (2H) unscharf	—	—	2.1–2.9 (5H)
2f	CDCl ₃	8.57 D (12H)	6.06 Sept. (2H)	—	—	1.80/2.80 (4H)
	CF ₃ CO ₂ H	8.35 D } 8.40 D } 12H	5.79 (2H) unscharf	—	—	1.52/2.11 (4H)

Das gleiche Phänomen ist bei der Lösung von **2d** in Trifluoressigsäure festzustellen, wo außerdem die weitere Aufspaltung in Dubletts auf benachbarten Sitz des addierten Protons hinweist. — Die orangefarbenen bis roten *Verbindungen 3* schmelzen relativ hoch unter Zersetzung; sie sind schwerlöslich in Äthanol, Äther; mäßig bis gut in Benzol; leicht in Methylenchlorid und Chloroform. Auf 120° erhitzte Lösungen in *o*-Dichlorbenzol zeigen nach dem Abschrecken Senfölbänder. Im Massenspektrum der Verbindung **3e** ist der Molekülpeak nicht zu erkennen; das Bruchstück mit der größten Masse entspricht dem zu Grunde liegenden Dithiazol. Im Elektronenspektrum (CH₂Cl₂) sind vier Maxima wahrzunehmen:

3d: 246 nm (lg ϵ 4.3), 283 (5.0), 340 (4.1) (Sch.), 437 (2.3) (Sch.)

3e: 245 nm (lg ϵ 4.3), 287 (5.1), 340 (4.1) (Sch.), 448 (2.3)

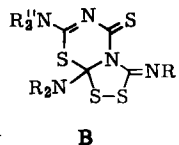
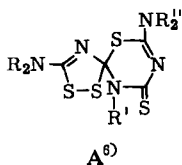
3g: 245 nm (lg ϵ 4.5), 284 (5.1), 342 (4.2), ca. 450 (2.4) (Sch.)

Charakteristisch für die Verbindungsklasse ist ferner eine sehr intensive IR-Bande zwischen 1440 und 1480/cm (in CHCl₃), die aus einer Hauptbande und 1–2 Nebenbanden oder Schultern besteht (kombinierte C=N- und C=S-Schwingungen?).

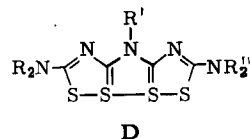
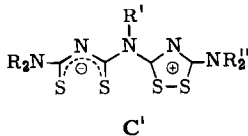
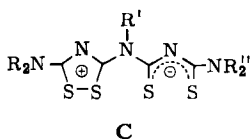
Die NMR-Spektren (Tab. 2) der unsymmetrischen Verbindungen **3b** und **f** lassen erkennen, daß die Reste R einer R₂N-Gruppe nicht in gleicher Umgebung sind (vermutlich durch Rotationsbehinderung). Gleiches gilt für die Reste R'. Damit ist klar, daß die beobachteten zwei Signale bzw. Signalgruppen der gleichartig substituierten Verbindungen **3a**, **c**–**e**, **g** nicht darauf beruhen, daß die Gruppen R₂N und R'₂N ungleich gebunden sind. Dieser hohe Symmetriegrad schließt z. B. Strukturen wie **A** oder **B** aus.

Tab. 2. NMR-Signale (τ -Werte) der Verbindungen **3** (35°, CDCl₃)

Verb.	R	R'	R''
3a	CH ₃ 6.70 S (3H) 7.23 S (3H)	O ₂ N-C ₆ H ₄ 1.59/2.49 (4H)	Wie R
3b	CH ₃ 6.74 S (a) 7.23 S (3H)	O ₂ N-C ₆ H ₄ 1.67/2.51 (4H)	CH ₃ 8.83 T (3H) 9.30 T (3H) CH ₂ 6.29 Q (2H) 6.90 Q (b) a + b : 5H
3c	CH ₃ 8.81 T (3H) 9.29 T (3H) CH ₂ 6.24 Q (2H) 6.87 Q (2H)	O ₂ N-C ₆ H ₄ 1.55/2.46 (4H)	Wie R
3d	CH ₃ 8.49 D (6H) 8.72 D (6H) CH 4.59 Sept. (1H) 6.03 Sept. (a)	CH ₃ 6.02 S (b) a + b : 4H	Wie R
3e	CH ₃ 8.86 D (6H) 9.24 D (6H) CH 4.65 Sept. (1H) 6.51 Sept. (1H)	C ₆ H ₅ 2.5-2.9 (5H)	Wie R
3f	CH ₃ 8.83 D (6H) 9.21 D (6H) CH 4.77 M (1H) 6.53 M (a)	O ₂ N-C ₆ H ₄ 1.61/2.49 (4H)	CH ₃ 6.73 S (b) 7.29 S (3H) a + b : 4H
3g	CH ₃ 8.83 D (6H) 9.23 D (6H) CH 4.77 M (1H) 6.47 M (1H)	O ₂ N-C ₆ H ₄ 1.62/2.50 (4H)	Wie R



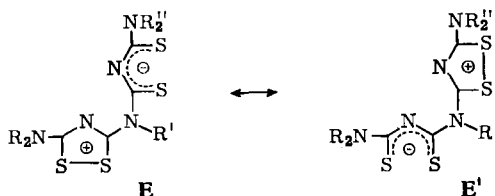
Man kann entweder annehmen, daß im Zuge der Synthese zunächst ein dipolares Addukt **C** entsteht, das sich dann schnell in **3** umlagert (Umsulfenylierung)⁷⁾. Es ist aber auch möglich, daß **3**, **C** und **C'** ein einheitliches Resonanzsystem darstellen, in das eventuell auch Formel **D** einzubeziehen ist.



⁶⁾ Thiocarbamoylsenföle addieren Imine (s. l. c. 2)).

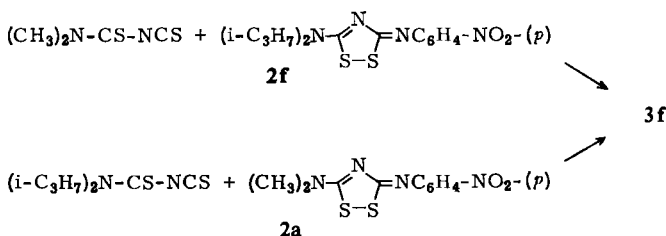
⁷⁾ Möglich ist auch ein Synchronvorgang mit „Überspringen“ von **C**. Dies hätte Ähnlichkeit mit der Cycloaddition von Acetylendicarbonsäureester an Thiuret, die von *H. Behringer, D. Bender, J. Falkenberg* und *R. Wiedenmann*, Chem. Ber. **101**, 1428 (1968), beschrieben wurde.

Es läge damit ein ungeladenes 4S-System mit no-bond resonance vor^{8,9)}. Schließlich würde auch ein Resonanzsystem $E \leftrightarrow E'$ den Symmetriebedingungen genügen (nicht-lineare no-bond resonance)¹⁰⁾.



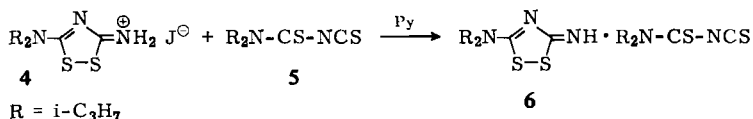
Ohne Kenntnis der genauen Geometrie der Verbindungen, insbesondere der Lage und Abstände der 4 S-Atome, kann gegenwärtig dieser Fragenkomplex nicht beantwortet werden.

Daß Formel C (oder E) als fixierte dipolare Struktur nicht für die Verbindungen zutrifft, bewies — neben den NMR-Spektren — die Synthese von **3f** auf den beiden möglichen Wegen:



3. Einige vergleichende Versuche

Das Dithiazol **4**, das sich als Hydrojodid in üblicher Weise herstellen ließ (Einwirkung von Basen ergab weitergehende Veränderung), reagierte mit dem Senföl **5** zu einem kristallinen, orangefarbenen Addukt **6**.



Die Strukturuntersuchung dieser Verbindung ist noch nicht abgeschlossen. Schon früher hatten *Behringer* und *Weber*¹¹⁾ gezeigt, daß ähnliche Dithiazole ($ArHN$ statt R_2N) mit Aryl-

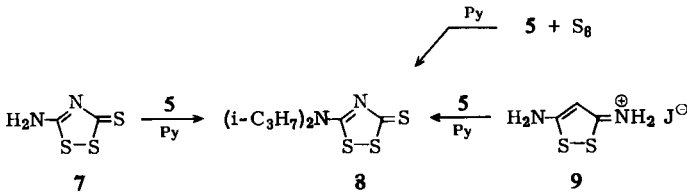
⁸⁾ Über no-bond resonance-Systeme s. z. B. *E. Klingsberg*, *Quart. Rev.* **1969**, 537; *N. Lozac'h* und *S. Vialle* in *N. Kharasch* und *C. V. Meyers*, *The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, Vol. 2, S. 257, Pergamon Press, Oxford, 1966.

⁹⁾ Eine positiv geladene 4S-no-bond resonance-Verbindung der Dithiol-Reihe haben *A. Hordvik*, *Acta chem. scand.* **19**, 1253 (1965) und *E. Klingsberg*, *J. heterocycl. Chem.* **3**, 243 (1966), beschrieben.

¹⁰⁾ Statt Resonanz kommt auch schnelle Valenztautomerie in Frage.

¹¹⁾ *H. Behringer* und *D. Weber*, *Chem. Ber.* **97**, 2567 (1964).

senfölen additiv reagieren, und hatten hierfür Formeln aufgestellt. — Xanthanwasserstoff (7) und das Dithiolimoniumsalz **9**¹²⁾ ergaben mit dem Senföl **5** in Pyridin überraschenderweise ein gleiches Dithiazol (**8**), das auch unabhängig aus **5** und Schwefel hergestellt wurde:



Die Verbindungen **7** und **9** haben formal also nur als Schwefelspender gewirkt; Nebenprodukte und Mechanismus wurden bisher nicht untersucht. Am Stickstoff dialkylierte Xanthanwasserstoffe, wie z. B. **8**, wurden — soweit uns bekannt — bisher nicht beschrieben. Sowohl **8** als auch 5-Phenyl-1,2,4-dithiazolon-(3)¹³⁾ reagierten nicht mit dem Senföl **5**.

Das Dithiazol **2f** ergab mit Phenylisocyanat ein farbloses, kristallines 1:1-Addukt. Die Verbindung löst sich in Chloroform unter partieller Dissoziation (Isocyanat-Bande); in den meisten Medien ist sie unlöslich. Auch thermisch tritt Zerfall in die Komponenten ein (deutlich ab ca. 100°). Die Verbindung zeigt in KBr charakteristische starke IR-Banden bei 1687, 1525 und 1485/cm; möglicherweise ist sie zwitterionisch aufzufassen (Bindung zwischen exocyclischem N und dem C der Isocyanatgruppe).

Die Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf, danken wir für Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Heizmikroskop, die Zersetzungspunkte auf der Kofler-Bank 3 Sek. nach dem Aufstreuen der Substanz bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden, wenn nicht anders angegeben, dampfdruckkosmetrisch in Methylenchlorid durchgeführt. Die Ausbeuten sind auf ganze Prozent abgerundet und beziehen sich auf die Rohprodukte.

I. Dithiobiurete

Die Dithiobiurete **1a**, **e**, **f** wurden nach I. c.²⁾ hergestellt. **1d** war noch nicht beschrieben.

1-Methyl-5,5-diisopropyl-dithiobiuret (1d): In eine Lösung von 0,06 Mol *Diisopropylthiocarbamoyl-senföl* (aus 10,8 g, 0,06 Mol, *Diisopropylthiocarbamoylchlorid* ohne Isolierung) in 400 ccm absol. Äther wurde 1 Stde. unter Rühren ein trockener *Methylamin*-Strom geleitet. Danach wurde eingengt und von den ausgefallenen Kristallen abgesaugt. Ausb. 9,2 g (66%); schwachgelbe Kristalle (Chloroform/Äther), Schmp. 109° (Zers.). **1d** ist löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer niederen Alkoholen, Äther und Petroläther.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}_2$ (233,4) Ber. N 18,01 S 27,47 Gef. N 18,42 S 27,34

¹²⁾ U. Schmidt, Chem. Ber. **92**, 1171 (1959).

¹³⁾ J.-L. Deroque und J. Vialle, Bull. Soc. chim. France **1966**, 1183; J. Goerdeler und R. Weiß, Chem. Ber. **100**, 1627 (1967).

II. 1.2.4-Dithiazole

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem 500-ccm-Erlenmeyer-Schliffkolben, verschlossen durch Tropftrichter mit Druckausgleich, wurden 0.02 Mol *Dithiobiurer 1* und 1.58 g (0.02 Mol) *Pyridin* in 100 ccm Chloroform vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren mit Magnetrührer bei Raumtemp. schnell eine Lösung von 5.08 g (0.02 Mol) *Jod* in 150 ccm Chloroform getropft. Das Jod entfärbte sich sofort; Pyridin·HJ fiel allmählich aus. Nach Absaugen und Einengen des Filtrats wurde das *Dithiazol-hydrojodid* mit Äther ausgefällt, isoliert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeuten waren praktisch quantitativ. 0.015 Mol *Dithiazol-hydrojodid* wurden in einem Schütteltrichter in 200 ccm Chloroform gelöst bzw. suspendiert und mit einer Lösung von 0.60 g (0.015 Mol) *Natriumhydroxid* in 200 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt. Dabei ging ungelöst gebliebenes Salz sofort in Lösung, es trat Farbaufhellung der Chloroformphase ein. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknete man mit Magnesiumsulfat, engte ein und fällte das *Dithiazol* mit Äther.

5-Dimethylamino-3-[4-nitro-phenylimino]-3H-1.2.4-dithiazol (2a): 5.65 g **1a** ergaben 8.10 g *Hydrojodid*. Daraus erhielt man **2a** mit 96% Ausbeute. Gelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 170° (Zers.).

$C_{10}H_{10}N_4O_2S_2$ (282.4) Ber. N 19.84 Gef. N 19.17

5-Diisopropylamino-3-methylimino-3H-1.2.4-dithiazol (2d): 4.67 g **1d** ergaben 6.80 g *Hydrojodid*. Daraus erhielt man **2d** mit 95% Ausbeute. Gelbe Kristalle (Methylenchlorid/Äther), Schmp. 123° (Zers.), löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Petroläther.

$C_9H_{17}N_3S_2$ (231.4) Ber. N 18.16 S 27.71 Gef. N 18.76 S 27.78 Mol.-Gew. 210

5-Diisopropylamino-3-phenylimino-3H-1.2.4-dithiazol (2e): 5.91 g **1e** ergaben 7.71 g *Hydrojodid*. Daraus erhielt man **2e** mit 80% Ausbeute. Gelbe Nadeln (Chloroform/Äther), Schmp. 111°, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther und Petroläther.

$C_{14}H_{19}N_3S_2$ (293.5) Ber. N 14.32 S 21.85 Gef. N 15.02 S 21.73 Mol.-Gew. 297

5-Diisopropylamino-3-[4-nitro-phenylimino]-3H-1.2.4-dithiazol (2f): 6.81 g **1f** ergaben 9.10 g *Hydrojodid*. Daraus erhielt man **2f** mit 91% Ausbeute. Lange gelbe Nadeln (Methanol), Schmp. 184°, gut löslich in Methylenchlorid und Chloroform, mäßig in Benzol, Essigester, Aceton, schwer in Äther und Petroläther.

$C_{14}H_{18}N_4O_2S_2$ (338.5) Ber. N 16.56 S 18.94 Gef. N 16.33 S 18.84 Mol.-Gew. 338

III. Bis-thiocarbamoylimino-dithiazolidine

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 3d, e, g: Zu 1.01 g (5 mMol) *Diisopropylthiocarbamoyl-senföl (5)* in 10 ccm absol. Aceton wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 5 mMol *Dithiazol 2* in der zum Lösen notwendigen Menge Aceton (**2d**: 20 ccm, **2e**: 100 ccm, **2g**: 170 ccm) getropft. Die Lösung färbte sich dabei schnell von gelb nach orange; in konzentrierteren Lösungen begann das Additionsprodukt noch während des Zutropfens auszufallen. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die entstandenen Kristalle abgesaugt; durch Einengen des Filtrats gewann man einen weiteren Anteil.

3-Dimethylthiocarbamoylimino-5-diäthylthiocarbamoylimino-4-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-dithiazolidin (3b): Zu einer Lösung von 1.14 g (7.5 mMol) *Diäthylthiocarbamoylchlorid* in 5 ccm absol. Essigester wurde eine Lösung von 0.61 g (7.5 mMol) *Natriumrhodanid* in 20 ccm Essigester getropft. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. Rühren bei 40° Badtemp. unter weiterem Rühren bei

Raumtemp. wurde eine Lösung von 1.41 g (5 mMol) **2a** (= **2b**) in 30 ccm Methylenchlorid zugetropft. Dabei färbte sich die Lösung allmählich orange. Am nächsten Tag waren über dem NaCl orangefarbene Kristalle ausgeschieden. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Essigester, Wasser und wenig Aceton gewaschen. Einengen des Filtrats lieferte einen weiteren Anteil. Man erhielt so 2.06 g (90%) der Additionsverbindung. Orangefarbene Kristalle (Essigester), Schmp. 190° (Zers.), gut löslich in Methylenchlorid und Chloroform, mäßig in Benzol und Aceton, schwer in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

$C_{16}H_{20}N_6O_2S_4$ (456.7) Ber. N 18.41 Gef. N 18.01

3.5-Bis-diisopropylthiocarbamoylimino-4-methyl-1.2.4-dithiazolidin (3d): Aus 1.01 g (5 mMol) **5** und 1.16 g (5 mMol) **2d** Ausb. 1.95 g (90%) orangefarbene stäbchenförmige Kristalle (Essigester), Schmp. 224° (Zers.). Gut löslich in Methylenchlorid und Chloroform, mäßig in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schlecht in anderen häufiger gebrauchten organischen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{31}N_5S_4$ (433.8) Ber. C 47.07 H 7.22 S 29.55
Gef. C 47.25 H 7.18 S 29.87 Mol.-Gew. 445

3.5-Bis-diisopropylthiocarbamoylimino-4-phenyl-1.2.4-dithiazolidin (3e): Aus 1.01 g (5 mMol) **5** und 1.47 g (5 mMol) **2e** Ausb. 1.95 g (79%) hellrote Nadeln (Aceton), Schmp. 200° (Zers.), löslich in Methylenchlorid, Chloroform, Benzol, mäßig löslich in Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, schwerlöslich in Wasser, Äthanol, Äther und Petroläther.

$C_{22}H_{33}N_5S_4$ (495.8) Ber. N 14.13 S 25.86
Gef. N 14.80 S 25.72 Mol.-Gew. 493 (kryoskop. in Benzol)

3-Dimethylthiocarbamoylimino-5-diisopropylthiocarbamoylimino-4-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-dithiazolidin (3f)

a) Aus *Dimethylthiocarbamoyl-isothiocyanat* und **2f**: Zu einer Lösung von 1.24 g (0.01 Mol) *Dimethylthiocarbamoylchlorid* in 6 ccm absol. Essigester wurde schnell eine Lösung von 0.81 g (0.01 Mol) *Natriumrhodanid* in 30 ccm Essigester getropft. Danach wurde 7 Stdn. in einem Bad von 40° gerührt. Anschließend tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 1.69 g (5 mMol) **2f** in 15 ccm Chloroform zu. Nach 10 Min. waren über dem NaCl-Niederschlag an der Kolbenwand orangefarbene Kristalle ausgeschieden. Nach Stehenlassen über Nacht, Einengen auf 20 ccm und Kühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Essigester, Wasser und wieder mit Essigester gewaschen. Erhalten wurden 2.30 g (95%) orangefarbene, stäbchenförmige Kristalle (Aceton), Schmp. 190° (Zers.), löslich in Methylenchlorid und Chloroform, in den übrigen Lösungsmitteln schlecht löslich.

$C_{18}H_{24}N_6O_2S_4$ (484.7) Ber. N 17.33 S 26.45 Gef. N 17.36 S 26.27 Mol.-Gew. 454

b) Aus *Diisopropylthiocarbamoyl-isothiocyanat (5)* und **2a**: Aus 1.01 g (5 mMol) **5** und 1.41 g (5 mMol) **2a** in 160 ccm Aceton wurden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2.10 g (87%) **3f** erhalten, identisch mit nach a) hergestellter Substanz (Misch-Schmp., IR-Spektren). Die Reinigung ist schwieriger als bei a).

3.5-Bis-diisopropylthiocarbamoylimino-4-[4-nitro-phenyl]-1.2.4-dithiazolidin (3g)

a) Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift: Aus 1.01 g (5 mMol) **5** und 1.69 g (5 mMol) **2f** (= **2g**) wurden 2.33 g (86%) der Verbindung erhalten. Leuchtend rote, säulenförmige Kristalle (Aceton), Schmp. 191° (Zers.), löslich in Methylenchlorid und Chloroform, mäßig in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in den übrigen Lösungsmitteln.

$C_{22}H_{32}N_6O_2S_4$ (540.8) Ber. N 15.54 S 23.71 Gef. N 15.70 S 23.41 Mol.-Gew. 530

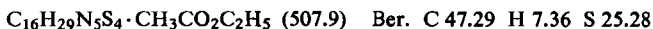
b) *Durch Zerfall von 1.1-Diisopropyl-5-[4-nitro-phenyl]-dithiobiuret (1f = 1g):* 10.2 g (0.03 Mol) **1f** wurden unter zeitweiligem gelindem Erwärmen in 700 ccm Aceton gelöst. Die Lösung wurde dann in einem mit Glasschliff lose verschlossenen Rundkolben bei Raumtemp. stehengelassen. Sie färbte sich in wenigen Stdn. von schwachgelb über gelbgrün nach orange. Nach 5 Tagen wurden 1.10 g hellrote Kristalle abgesaugt, das Filtrat wurde auf 600 ccm eingengt. Nach 2 Tagen wurde ein zweiter Anteil von 0.62 g abgesaugt. Durch erneutes Einengen waren keine weiteren Anteile der Verbindung zu gewinnen. Ausb. 1.72 g (21%), identisch mit dem nach a) hergestellten Produkt.

c) *Aus Diisopropylthiocarbamoylchlorid ohne Zwischenisolierung:* Zu 1.80 g (0.01 Mol) *Diisopropylthiocarbamoylchlorid* in 10 ccm absol. Aceton wurde bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 0.81 g (0.01 Mol) *Natriumrhodanid* in 30 ccm Aceton getropft. Nach 20 Min. wurde die entstandene Senfö-l-Lösung geteilt. Zur einen Hälfte wurden unter Rühren 0.69 g (5 mMol) *4-Nitramilin* gegeben. Nach 7 Stdn. wurden 3 ccm *Pyridin* hinzugefügt und anschließend 1.27 g (5 mMol) *Jod* in 20 ccm Aceton unter Rühren zugetropft. Die überstehende Lösung behielt eine dunkelrote Farbe. Nach Beendigung der Oxydation wurde die 2. Hälfte der Senfö-l-Lösung zugetropft, das Ganze über Nacht stehengelassen, dann auf 10 ccm eingengt und mit 10 ccm Wasser versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser und Aceton gewaschen. Ausb. 2.10 g (78%) leuchtend rote säulenförmige Kristalle (Aceton), Schmp. 191° (Zers.).

5-Diisopropylamino-3-imino-3H-1.2.4-dithiazol-hydrojodid (4): Aus 4.39 g (0.02 Mol) *1.1-Diisopropyl-dithiobiuret*¹⁴⁾ (Schmp. 149°) wurden nach der allgemeinen Vorschrift zur Herstellung von Dithiazol-hydrojodiden (S. 1574) 6.36 g (92%) **4** erhalten. Schwachgelbe Blättchen (aus Wasser), Schmp. 236° (Zers.), gut löslich in Methanol und Methylenchlorid.

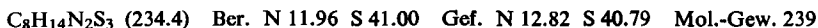


Addukt 6 aus 5-Diisopropylamino-3-imino-3H-1.2.4-dithiazol und Diisopropylthiocarbamoyl-isothiocyanat (5): Zu 1.73 g (5 mMol) **4** in 10 ccm absol. *Pyridin* wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) **5** in 10 ccm *Pyridin* getropft. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von gelb nach orange. Nach Stehenlassen über Nacht wurden in die nunmehr dunkelrote Lösung 30 ccm Wasser eingerührt, wobei unter Erwärmung ein gelborangefarbener Niederschlag ausfiel, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. 1.70 g (81%) hellorangefarbenes Kristallpulver, Schmp. ca. 138° (Zers.), löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerlöslich in Wasser und Petroläther. Aus Essigester wurden hellrote Blättchen erhalten, Schmp. 131° (Zers.).



IV. 5-Diisopropylamino-1.2.4-dithiazolthion-(3) (8)

a) *Aus Diisopropylthiocarbamoylsenfö (5) und Xanthanwasserstoff (7):* 0.75 g (5 mMol) **7** wurden in 10 ccm absol. *Pyridin* unter Erwärmen gelöst. Zur warmen Lösung wurde unter Rühren eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) **5** in 5 ccm *Pyridin* getropft, wobei sich die Reaktionslösung orange färbte. Anschließend wurde 2 Stdn. im Bad von 70° gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht wurden 45 ccm Wasser eingerührt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.03 g (88%) zitronengelbe Schuppen (Äthanol), Schmp. 161°, löslich in Chloroform, mäßig bis schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.



¹⁴⁾ J. S. Davidson, J. chem. Soc. [London] 1966, 2069. Der von uns gefundene Schmp. weicht von der Literaturangabe (123—124°) ab.

b) Aus *Diisopropylthiocarbamoylsenföl* (**5**) und Schwefel: Eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) **5** und 0.16 g (5 m Äq.) Schwefel in 5 ccm absol. Pyridin wurde in einem Ölbad von 80° 1 Stde. gerührt. Tags darauf wurden 10 ccm Wasser eingerührt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.13 g (96%) zitronengelbe Schuppen (Äthanol), Schmp. 161°; identisch mit der nach a) hergestellten Verbindung.

c) Aus *Diisopropylthiocarbamoylsenföl* (**5**) und 3.5-Diamino-1.2-dithioliumjodid (**9**): Zur Lösung von 1.30 g (5 mMol) **9**⁷ in 5 ccm absol. Pyridin wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 1.01 g (5 mMol) **5** in 5 ccm Pyridin getropft. Dabei färbte sich die Reaktionslösung allmählich orange. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 Stdn. im Bad von 90° erhitzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurden 40 ccm Wasser eingerührt und der Niederschlag abgesaugt. Rohausb. 0.65 g (55%) orangefarbene, unregelmäßig geformte Kristalle, Schmp. 158° (Äthanol). Wiederholtes Umkristallisieren hellte die Farbe nach orangegelb auf. Aus dem IR- und NMR-Spektrum folgt die Identität mit nach a) und b) hergestellten Präparaten. Da die Verbindung in unterschiedlichen Ausbeuten und in schlechter Qualität anfällt, ist das Verfahren als präparative Methode wenig geeignet.

Addukt aus 5-Diisopropylamino-3-[4-nitro-phenylimino]-3H-1.2.4-dithiazol und Phenylisocyanat: Zu einer Lösung von 1.69 g (5 mMol) **2f** in 15 ccm Methylenchlorid wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.60 g (5 mMol) Phenylisocyanat in 5 ccm Methylenchlorid getropft. Das Additionsprodukt begann noch während des Zutropfens auszufallen. 5 Stdn. nach Beendigung der Zugabe wurden die Kristalle abgesaugt. Durch Eindampfen des Filtrats wurde ein zweiter Anteil erhalten. Ausb. 2.04 g (89%) farblose verfilzte Kristalle (Aceton). Die Verbindung beginnt auf der Kofler-Bank ab ca. 100° Phenylisocyanat zu verlieren und sich gelb zu färben. Der gelbe Rückstand schmilzt bei 183°; laut IR-Spektrum handelt es sich um **2f** (Schmp. 184°). Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln außer Chloroform schlecht löslich.

$C_{21}H_{23}N_5O_3S_2$ (457.6) Ber. N 15.31 S 14.02 Gef. N 15.20 S 13.96

[446/71]