

Ringöffnende Cycloadditionen, II ¹⁾**Reaktion von Heterocumulenen mit 5-Äthoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazol**Joachim Goerdeler*, Werner Kunnes ²⁾ und Fateh M. Panshiri ³⁾Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
D-5300 Bonn, Max-Planck-Str. 1

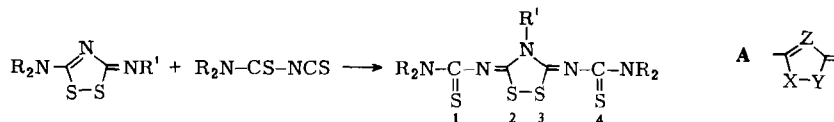
Eingegangen am 7. Juli 1975

Reaktion von Acyl- und Imidoyl-isothiocyanaten mit 5-Äthoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazol (2) ergab unter Ringöffnung Cycloaddukte der 1,2,4-Dithiazolidinreihe (4, 5). Die entsprechende Umsetzung mit zwei Alkylisocyanaten führte zu Derivaten des 1,2,4-Thiadiazolidins (8).

Ring-cleaving Cycloadditions, II ¹⁾**Reaction of Heterocumulenes with 5-Ethoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazole**

Reaction of acyl and imidoyl isothiocyanates with 5-ethoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazole (2) led to opening of the heterocyclic ring and formation of cycloadducts of the 1,2,4-dithiazolidine series (4, 5). The corresponding reaction with two alkyl isocyanates afforded 1,2,4-thiadiazolidines (8).

In der ersten Mitteilung dieser Reihe ¹⁾ wurde gezeigt, daß 3-Imino-3H-1,2,4-dithiazole mit Thiocarbamoyl-isothiocyanat in folgender Weise reagieren:



Bei derartigen Umsetzungen erscheint zweierlei bemerkenswert:

1. Die 3 + 2-Cycloaddition erfolgt unter Spaltung einer kovalenten S–S-Bindung, d. h. der ursprüngliche Ring wird im Zusammenhang mit der Bildung eines neuen Ringes geöffnet.

2. Die Abstände S₁···S₂ (und S₃···S₄) sind kürzer, als der doppelte Van der Waals-Radius von Schwefel beträgt. Es besteht also eine gewisse bindende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen. Dies war in der ersten Mitteilung noch als Frage behandelt worden. Inzwischen haben Röntgen-Analysen in den Arbeitskreisen von Flippen ⁴⁾ und Sletten ⁵⁾ hierüber eindeutig Auskunft gegeben. Wir möchten in dieser Folge entsprechende ringöffnende Cycloadditionen einer Reihe von 5-gliedrigen Ringen des Typs A mitteilen. Ähnliche Untersuchungen wurden parallel mit

¹⁾ Als 1. Mitteil. soll gelten: J. Goerdeler und J. Ulmen, Chem. Ber. 105, 1568 (1972).

²⁾ Auszug aus der Dissertation W. Kunnes, Univ. Bonn 1974.

³⁾ Auszug aus der Dissertation F. M. Panshiri, Univ. Bonn 1974.

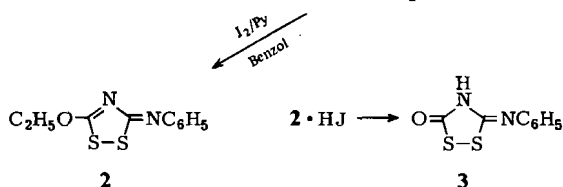
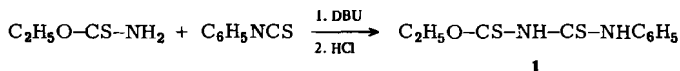
^{4a)} J. E. Oliver, J. L. Flippen und J. Karle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1972, 1153. –

^{4b)} J. L. Flippen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6073 (1973).

⁵⁾ J. Sletten, Acta Chem. Scand., Ser. A 28, 989 (1974).

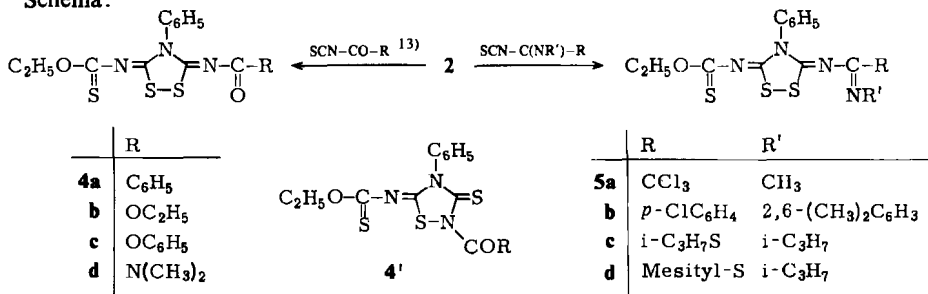
den unseren von *Oliver* und Mitarbb.⁶⁾ ausgeführt. Vorausgegangen sind Beobachtungen von *Behringer*⁷⁾, *Leaver*⁸⁾, *Vialle*⁹⁾, *Mc Kinnon*¹⁰⁾ und Mitarbb. über entsprechende 3 + 2-Cycloadditionen von Alkinen an 5-gliedrige heterocyclische Thione (und vereinzelt Imine). Neuerdings wurden von *Vialle*¹¹⁾ Ketene analog umgesetzt.

Im vorliegenden Beitrag wird als fünfgliedriger Heterocyclus das bisher unbekannte 5-Äthoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazol (**2**) untersucht. Die Verbindung ist in guter Ausbeute aus Xanthogenamid und Phenylsenföl zu erhalten. Sie zeigt charakteristische IR-Banden bei 1630 (w) und 1550 cm^{-1} (s) in CHCl_3 ¹²⁾. Das zuerst entstehende HJ-Salz von **2** spaltet in Chloroform-Lösung die Äthylgruppe zu **3** ab. Die gleiche Verbindung entsteht infolgedessen auch bei der Herstellung von **2** in *Chloroform* mittels Jod/Pyridin.



DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en

2 reagiert mit Isothiocyanaten verschiedener Art nach dem eingangs gebrachten Schema:



⁶⁾ *J. E. Oliver* und *J. B. Stokes*, *Int. J. Sulfur Chem., Part A* **2**, 105 (1972); *J. E. Oliver* und *A. B. DeMilo*, *J. Org. Chem.* **39**, 2225 (1974); *J. E. Oliver* und *R. T. Brown*, ebenda **39**, 2228 (1974); *J. E. Oliver* und *J. L. Flippen*, ebenda **39**, 2233 (1974); *J. E. Oliver*, ebenda **39**, 2235 (1974).

⁷⁾ *H. Behringer* und *R. Wiedenmann*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3705; *H. Behringer*, *D. Bender*, *J. Falkenberg* und *R. Wiedenmann*, *Chem. Ber.* **101**, 1428 (1968); *H. Behringer*, *J. Kilger* und *R. Wiedenmann*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1185.

⁸⁾ *D. B. J. Easton* und *D. Leaver*, *Chem. Commun.* **1965**, 585; *D. B. J. Easton*, *D. Leaver* und *T. J. Rawlings*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 41.

⁹⁾ *H. Davy*, *M. Demuyneck*, *D. Paquer*, *A. Rouessac* und *J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 1150; **1968**, 2057; *G. Lang* und *J. Vialle*, ebenda **1967**, 2865.

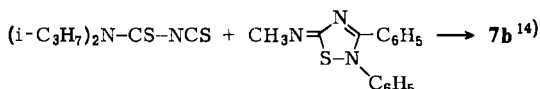
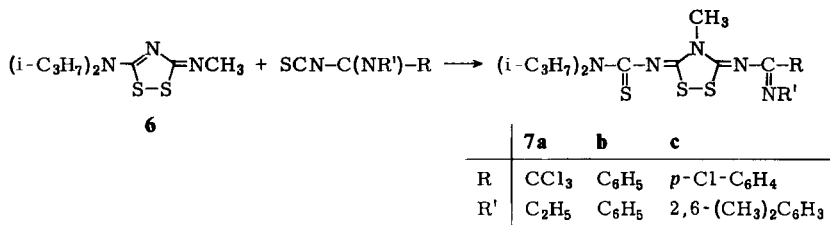
¹⁰⁾ *J. W. MacDonald* und *D. M. McKinnon*, *Can. J. Chem.* **45**, 1225 (1967); *J. M. Buchshriber*, *D. M. McKinnon* und *M. Ahmed*, ebenda **47**, 2039 (1969); *M. S. Chauhan*, *M. E. Hassan* und *D. M. McKinnon*, ebenda **52**, 1738 (1974).

¹¹⁾ *G. Hervieu*, *P. Rioult* und *J. Vialle*, *Bull. Soc. Chim. France* **1971**, 4375.

¹²⁾ Die Verbindung $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{CS}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NHCH}_3$ ließ sich entsprechend herstellen (s. exp. Teil), doch gelang ihre Umwandlung in das entsprechende Dithiazol nicht.

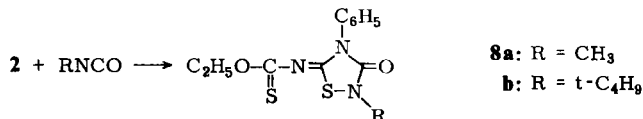
¹³⁾ Auch Methyl-, n-Butyl-, Benzyl- und Phenylisothiocyanat geben mit **2** in guter Ausbeute kristalline, farblose 1:1-Addukte, deren genaue Struktur jedoch noch nicht feststeht.

Vergleichsweise wurde auch das schon früher verwendete 5-Diisopropylamino-3-methylimino-3H-1,2,4-dithiazol (**6**)¹¹ mit Imidoyl-isothiocyanaten umgesetzt:



Die Verbindung **7b** ließ sich auch invers erhalten. Diese Synthese auf zwei Wegen belegt die Struktur des zentralen Ringes und schließt 2 + 2- oder 2 + 4-Cycloaddukte aus.

Isocyanate, soweit geprüft, bilden mit der Base **2** ebenfalls Addukte, jedoch vom Thiadiazolidin-Typ:



Die Reaktionsgeschwindigkeit der aufgeführten Heterocumulene mit der Base **2** wächst nach grober Abschätzung in der Reihe:

Alkylsenföle, *tert*-Butylisocyanat < Imidoylsenföle < Acylsenföle, Methylisocyanat.

Keine Addukte wurden mit Schwefelkohlenstoff sowie Diisopropylcarbodiimid erhalten. Damit ist klar, daß diese Base in unserem Sinne deutlich weniger reaktiv ist als die Base **6**, die mit den letztgenannten Heterocumulenen glatt reagiert¹⁵).

Bei höheren Temperaturen dissoziieren die Verbindungen **8** reversibel (abgeschreckte Lösungen zeigen Isocyanatbanden).

Spektren und Struktur

Die IR-Spektren der Senföle-Addukte **4**, **5** und **7** besitzen eine sehr starke Bande im Bereich von 1425–1465 cm⁻¹ (CHCl₃). Im gleichen Bereich absorbieren die eingangs erwähnten Addukte von Thiocarbamoyl-isothiocyanaten (1440–1480 cm⁻¹)¹¹.

Die Carbonylbanden der Verbindungen **4** liegen bei 1605 (**4a**) bzw. 1650 (**4b**) bzw. 1610 cm⁻¹ (**4d**), also erheblich verschoben gegenüber dem Normalbereich. Dies ist von der Struktur her zu erwarten; es spricht gegen eine isomere Struktur **4'**. Die Imingruppe R'N=C von **5** und **7** absorbiert bei 1560–1590 cm⁻¹ (*m-s*).

¹⁴) Diese Umsetzung wurde von W. Löbach ausgeführt. Ringöffnende Cycloadditionen von zahlreichen Heterocumulenen mit 3-Imino-3H-1,2,4-thiadiazolen sind in der Dissertation J. Haag, Univ. Bonn 1973, und in der Diplomarbeit W. Löbach, Univ. Bonn 1974, enthalten. Hierüber wird zusammenfassend berichtet werden.

¹⁵) Dissertation R. Büchler, Univ. Bonn 1974.

Die Isocyanat-Addukte **8** besitzen sehr starke Banden bei 1480–1490 und starke Banden bei 1705 (**8a**) bzw. 1690 cm^{-1} (**8b**). Letztere deuten wir als Carbonylbanden und schließen daraus auf die angegebene Struktur.

Von den $^1\text{H-NMR-Spektren}$ sei erwähnt:

a) Der geringe Unterschied der beiden $\text{CH}_2\text{OCO-}$ bzw. $\text{CH}_2\text{OCS-Signale}$ von **4b** ($\tau = 5.80$ bzw. 5.75 in CDCl_3).

b) Die Nichtäquivalenz der beiden $(\text{CH}_3)_2\text{N-Signale}$ von **4d**, wohl infolge behinderter Rotation (2 Singulets gleicher Intensität bei $\tau = 7.31$ bzw. 7.05 in CDCl_3).

c) Die Aufspaltung des $\text{CH}_3\text{N-Signals}$ von **7b** (2 Singulets ähnlicher Intensität bei $\tau = 5.98$ und 6.22 in CDCl_3), was vielleicht auf ein Konformerengemisch schließen läßt (**7a** und viele andere Heterocumulene-Addukte der Base **6** zeigen nur ein $\text{CH}_3\text{N-Signal}$).

Die *UV-Spektren* der Verbindungen, soweit gemessen, sind bei den Addukten einfacher Heterocumulene durch zwei Banden charakterisiert. Bei denen der Acylisothiocyanate tritt eine schwache Absorption bei oder oberhalb 400 nm hinzu, die für die Farbigkeit (bläßgelb bis orange) verantwortlich ist.

Tab. UV-Spektren in CH_2Cl_2 (nm, in Klammern lg ϵ)

4b	250 (4.8)	310 (4.0)	≈ 335 Sch	400 (2.1)
5d	260 (4.8)		340 (4.0)	≈ 410 Sch
8a	288 (3.9)	≈ 310 Sch (≈ 3.7)		

Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für Gewährung von Mitteln; dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Heizmikroskop, Zersetzungspunkte auf der Kofler-Heizbank 3 s nach dem Aufstreuen bestimmt. Die Molekülmassen wurden mit einem Dampfdruckosmometer in Methylenchlorid ermittelt.

Die *Heterocumulene* wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, z. B. Imidoyl-isothiocyanate nach Lit.¹⁶⁾

4-(Methyl)dithioallophansäure-O-äthylester (s. in Fußnote¹²⁾): 39 g (≈ 0.4 mol) Xanthogenamid wurden zusammen mit 27 g (≈ 0.4 mol) Methylsenföl in ca. 300 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Hierzu gab man bei Raumtemp. tropfenweise unter Rühren 59 g (≈ 0.4 mol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en („DBU“). Unter Erwärmen wurde die vorher fast farblose Lösung nach einiger Zeit tiefgelb. Man ließ über Nacht stehen und zog dann das Lösungsmittel bei Raumtemp. ab. Die Lösung des Rückstands in ca. 200 ml Chloroform wurde mit 100 ml Wasser überschichtet. Dann wurde mit ca. 80 ml konz. Salzsäure geschüttelt, die wäbr. Phase abgetrennt und die Chloroformphase mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen mit Na_2SO_4 wurde bis zur Trockne eingengt und das zurückbleibende hellgelbe, kristalline Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 54 g (82%) farblose Nadeln, Schmp. 84°C (Zers.).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$ (178.2) Ber. S 35.93 Gef. S 35.91 Mol.-Masse 181

¹⁶⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. 101, 3475 (1968); J. Goerdeler, F. M. Panshiri und W. Vollrath, ebenda 108, 3071 (1975).

4-(Phenyl)dithioallophansäure-O-äthylester (1): Aus 6.3 g (0.060 mol) Xanthogenamid, 8.1 g (0.060 mol) Phenylsenföhl und 9.1 g (0.060 mol) DBU wurden wie vorstehend 11.5 g (80%) des Esters erhalten. Die gleiche Substanz entstand aus Äthoxythiocarbonyl-isothiocyanat und Anilin in Äther (Ausb. 70%). Farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 153°C (Zers.).

$C_{10}H_{12}N_2OS_2$ (240.2) Ber. N 11.66 S 26.64 Gef. N 11.62 S 27.26 Mol.-Masse 245

5-Äthoxy-3-phenylimino-3H-1,2,4-dithiazol (2): Zur Suspension von 42.0 g (≈ 0.18 mol) **1** in 450 ml wasserfreiem Benzol gab man 27.5 g (≈ 0.36 mol) Pyridin und tropfte hierzu unter Rühren bei Raumtemp. 43.6 g (≈ 0.18 mol) Jod in 400 ml wasserfreiem Benzol. Die Lösung wurde im Laufe der Reaktion tiefgelb, und ein farbloser Niederschlag von Pyridiniumjodid fiel aus. Nachdem man alles Jod hinzugegeben hatte, wurde vom Niederschlag filtriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne verdampft. Die zurückbleibenden gelben Kristalle wurden bei -15°C aus wasserfreiem Aceton umkristallisiert. Ausb. 38.7 g (93%) gelbe Schuppen, Schmp. 126°C (Zers.), die lange haltbar sind.

$C_{10}H_{10}N_2OS_2$ (238.2) Ber. C 50.42 H 4.23 N 11.76 S 26.87

Gef. C 50.47 H 4.05 N 11.72 S 27.00 Mol.-Masse 241

5-Phenylimino-1,2,4-dithiazolidin-3-on (3): Zur Lösung von 5.0 g (≈ 0.020 mol) **1** in 100 ml wasserfreiem Chloroform gab man 3.3 g (≈ 0.040 mol) Pyridin und tropfte hierzu unter Rühren bei Raumtemp. 5.25 g (0.020 mol) Jod in 125 ml wasserfreiem Chloroform. Nach Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. bestand der Rückstand aus hellgelben Kristallen (5.4 g). Er wurde mit 50 ml Benzol behandelt, wobei ein farbloses Produkt zurückblieb. Dieses wurde in wenig Chloroform aufgenommen und mit Petroläther (40–60°C) ausgefällt. Ausb. 1.2 g (27%) farblose Nadeln, Schmp. 168°C (Zers.). – IR (KBr): 3240, 1650, 1620, 1485 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): NH $\tau = -1.93$.

$C_8H_6N_2OS_2$ (210.1) Ber. S 30.48 Gef. S 30.42

1,2,4-Dithiazolidine 4, 5, 7. Allgemeine Arbeitsvorschrift

a) Zur Suspension von 2.4 g (0.010 mol) **2** in ca. 30 ml wasserfreiem Aceton gab man tropfenweise bei Raumtemp. die äquimolare Menge des entsprechenden Senföls. Nach kurzer Zeit fiel das Reaktionsprodukt aus. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Aceton/Chloroform in der Siedehitze umkristallisiert.

b) Die Lösung des Imido-yl-isothiocyanats in Aceton (bzw. die acetonische, filtrierte Lösung des unmittelbar aus der Synthese gewonnenen Imido-yl-isothiocyanats) wurde bei Raumtemp. zu der berechneten Menge **2** in Aceton gegeben. Anschließend wurde unter Rückfluß erhitzt (**5a** bei Raumtemp. gerührt). Die Lösung färbte sich dabei von gelb nach orange; in konzentrierteren Lösungen von **5a** und **b** schieden sich Kristalle ab. Nach Abkühlen wurden diese abfiltriert; durch Abdampfen des Filtrats erhielt man einen weiteren Anteil. Falls nicht anders angegeben, wurden die Addukte aus Aceton/Chloroform (10:1) umkristallisiert.

c) Die unmittelbar aus der Synthese erhaltenen filtrierte Lösungen der Imido-yl-isothiocyanate in Aceton wurden bei 0°C unter Rühren zu der Lösung der stöchiometrischen Menge 5-Diisopropylamino-3-methylimino-3H-1,2,4-dithiazol (**6**) in Aceton gegeben. Die Lösung färbte sich von schwachgelb nach kräftig gelb. Im Falle von **7a**, **b** schieden sich nach 5–7 min Kristalle ab, das Addukt **7c** blieb in Lösung. Nach Stehenlassen über Nacht und durch Einengen des Filtrats konnte ein weiterer Anteil gewonnen werden.

N-[5-(Äthoxythiocarbonylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]benzamid (4a): Nach Vorschrift a mit 1.6 g Benzoylsenföhl. Ausb. 4.0 g (quantitat.) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 184°C (Zers.).

$C_{18}H_{15}N_3O_2S_3$ (401.3) Ber. S 23.92 Gef. S 23.51 Mol.-Masse 397

[5-(Äthoxythiocarbonylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]carbaminsäure-äthylester (4b): Nach Vorschrift a mit 1.3 g Äthoxycarbonylsenfö. Ausb. 3.4 g (91 %) zitronengelbe Nadeln, Schmp. 185°C (Zers.).

$C_{14}H_{15}N_3O_3S_3$ (369.3) Ber. S 25.99 Gef. S 26.01 Mol.-Masse 370

[5-(Äthoxythiocarbonylimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]carbaminsäure-phenylester (4c): Nach Vorschrift a mit 1.8 g Phenoxycarbonylsenfö. Ausb. 4.2 g (quantitat.) hellgelbe Nadeln, Schmp. 213°C (Zers.).

$C_{18}H_{15}N_3O_3S_3$ (417.3) Ber. S 23.00 Gef. S 22.76

[5-(Dimethylcarbamoylelimino)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]thiocarbaminsäure-O-äthylester (4d): Nach Vorschrift a mit 1.3 g Dimethylcarbamoylensfö. Ausb. 3.6 g (quantitat.) zitronengelbe Schuppen, Schmp. 203°C (Zers.).

$C_{14}H_{16}N_4O_2S_3$ (368.3) Ber. S 26.06 Gef. S 25.78 Mol.-Masse 381

[4-Phenyl-5-(2,2,2-trichlor-N-methylacetimidoylimino)-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]thiocarbaminsäure-O-äthylester (5a): Nach Vorschrift b wurden aus 2.5 g (0.010 mol) **2** in 40 ml Aceton und 2.2 g (0.010 mol) 2,2,2-Trichlor-N-methylacetimidoyl-isothiocyanat in 20 ml Aceton (144 h bei Raumtemp. gerührt) 4.0 g (85 %) ockerfarbige Quader, Schmp. 122°C (Zers.), erhalten. Sie sind leicht löslich in Benzol, Chloroform, CH_2Cl_2 , mäßig löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, CCl_4 .

$C_{14}H_{13}Cl_3N_4OS_3$ (455.8) Ber. S 21.10 Gef. S 21.00

{5-[4-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoylimino]-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden}-thiocarbaminsäure-O-äthylester (5b): Nach Vorschrift b wurden aus 2.4 g (0.010 mol) **2** in 30 ml Aceton und 3.0 g (0.010 mol) 4-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl-isothiocyanat in 30 ml Aceton (9 h Rückflußkochen) 4.9 g (90 %) leuchtend gelbe Blättchen erhalten, Schmp. 163°C (Zers.).

$C_{26}H_{23}ClN_4OS_3$ (538.9) Ber. S 17.81 Gef. S 17.88 Mol.-Masse 539

{5-[N-Isopropyl(isopropylthio)formimidoylimino]-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden}thiocarbaminsäure-O-äthylester (5c): Nach Vorschrift b wurden aus 1.9 g (8.0 mmol) **2** in 40 ml Aceton und 1.6 g (8.0 mmol) N-Isopropyl(isopropylthio)formimidoyl-isothiocyanat in 60 ml Aceton (1½ h Rückflußkochen) 2.3 g (66 %) rautenförmige, gelbe Blättchen (aus Äther) erhalten, Schmp. 135°C (Zers.). Sie sind leicht löslich in Chloroform, Benzol, CH_2Cl_2 , Aceton, mäßig löslich in Äther, schwerlöslich in Petroläther.

$C_{18}H_{24}N_4OS_4$ (440.4) Ber. S 29.06 Gef. S 28.88 Mol.-Masse 442

{5-[N-Isopropyl(mesitylthio)formimidoylimino]-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden}thiocarbaminsäure-O-äthylester (5d): Nach Vorschrift b wurden aus 1.2 g (5.0 mmol) **2** in 40 ml Aceton und 1.4 g (5.0 mmol) N-Isopropyl-2,4,6-trimethylphenylmercapto-formimidoyl-isothiocyanat in 50 ml Aceton (3 h refluxiert) 1.3 g (50 %) gelborange Würfel (aus Acetonitril), Schmp. 154°C (Zers.), erhalten.

$C_{24}H_{28}N_4OS_4$ (516.5) Ber. S 24.78 Gef. S 24.62 Mol.-Masse 515

N^2 -Äthyl-2,2,2-trichlor- N^1 -[5-(diisopropylthiocarbamoylelimino)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]acetamidin (7a): Nach Vorschrift c werden aus 2.3 g (0.010 mol) N-Äthyl-2,2,2-trichloracetimidoyl-isothiocyanat in 25 ml Aceton und 2.3 g (0.010 mol) **6** in 40 ml Aceton 4.3 g (93 %) blaßgelbe bis farblose Nadeln (aus Aceton), Schmp. 146°C (Zers.), erhalten. Sie sind leicht löslich in Chloroform, CH_2Cl_2 , Benzol, mäßig löslich in Aceton, Acetonitril, schwer löslich in Äther.

$C_{14}H_{22}Cl_3N_5S_3$ (462.9) Ber. S 20.78 Gef. S 20.77

N^1 -[5-(Diisopropylthiocarbamoylelimino)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]- N^2 -phenylbenzamidin (7b)

a) Nach Vorschrift c wurden aus 2.4 g (0.010 mol) *N*-Phenylbenzimidoyl-isothiocyanat in 60 ml Aceton und 2.3 g (0.010 mol) **6** in 30 ml Aceton 4.0 g (84 %) leuchtend gelbe Kristalle (Rohprodukt), Schmp. 176°C (Zers.), erhalten. Aus Aceton rotorangefarbene Stäbchen, Schmp. 182°C (Zers.).

$C_{23}H_{27}N_5S_3$ (469.5) Ber. S 20.45 Gef. S 20.27 Mol.-Masse 459

b) 0.90 g (5.0 mmol) Diisopropylthiocarbamoylchlorid und 0.40 g (5.0 mmol) NaSCN wurden in 40 ml Aceton bei 0°C vereinigt und 30 min bei dieser Temp. belassen. Zu der filtrierten Lösung gab man eine Suspension von 1.98 g (5.0 mmol) 5-Methylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolinhydrojodid in 40 ml CH_2Cl_2 und tropfte 1 g Triäthylamin in 10 ml CH_2Cl_2 hinzu. Nach 24 h wurde das Gemisch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand (2.2 g) ergab nach Umkristallisieren aus Äthanol/Acetonitril rote Stäbchen, identisch mit nach a) hergestelltem Präparat.

4-Chlor- N^1 -[5-(diisopropylthiocarbamoylimino)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden]- N^2 -(2,6-dimethylphenyl)benzamidin (**7c**): Nach Vorschrift c wurden aus 3.00 g (0.010 mol) 4-Chlor- N -(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl-isothiocyanat in 60 ml Aceton und 2.3 g (0.010 mol) **6** in 60 ml Aceton 4.9 g (92 %) leuchtend gelbe Stäbchen (aus Aceton), Schmp. 190°C (Zers.), erhalten.

$C_{25}H_{30}ClN_5S_3$ (532.0) Ber. S 18.04 Gef. S 18.17 Mol.-Masse 533

1,2,4-Thiadiazolidine **8**

(2-Methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)thiocarbaminsäure-*O*-äthylester (**8a**): 2.4 g (0.010 mol) **2** wurden analog der allgemeinen Arbeitsvorschrift a mit 0.60 g (0.010 mol) Methylisocyanat umgesetzt. Ausb. 3.0 g (quantitat.), farblose Nadeln, Schmp. 190°C (Zers.).

$C_{12}H_{13}N_3O_2S_2$ (295.3) Ber. S 21.67 Gef. S 21.48 Mol.-Masse 293

(2-*tert*-Butyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)thiocarbaminsäure-*O*-äthylester (**8b**): 0.60 g (2.5 mmol) **2** wurden mit 5.0 g (0.050 mol) *tert*-Butylisocyanat bei Raumtemp. umgesetzt. Nach einiger Zeit bildeten sich farblose Kristalle. Der Ansatz wurde dann mit 10 ml Petroläther durchgearbeitet und filtriert; die zurückbleibenden Kristalle wurden aus Aceton/Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.70 g (82 %) farblose Balken, Schmp. 116°C (Zers.).

$C_{15}H_{19}N_3O_2S_2$ (337.3) Ber. S 18.97 Gef. S 19.03

[309/75]