

Ringöffnende Cycloadditionen, IV¹⁾**Reaktion von Iminen der Dithiazol- und Isothiazol-Reihe mit einigen einfachen Heterocumulenen²⁾***Joachim Goerdeler**, *Rainer Büchler*³⁾ und *Sándor Sólyom*Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Max-Planck-Str. 1, D-5300 Bonn

Eingegangen am 26. April 1976

Ein bekanntes 3-Imino-3*H*-1,2,4-dithiazol (**2**) sowie mehrere meist neue 5-Iminoisothiazole (**8**) wurden mit CO₂, COS, CS₂, RNCO und (RN)₂C zu 1:1-Addukten umgesetzt. Hierbei bildeten sich unter Öffnung des ursprünglichen Ringes Derivate von 1,2,4-Oxathiazolen (**1**, **9**), 1,2,4-Dithiazolen (**3**, **5**, **11**) und 1,2,4-Thiadiazolen (**4**, **6**, **10**), die vermutlich σ -Bindungsanomalien besitzen. Die Struktur der Verbindungen wird an Hand der Spektren insbesondere hinsichtlich dipolarer Formen diskutiert.

Ring Cleaving Cycloadditions, IV¹⁾**Reaction of Iminodithiazoles and -isothiazoles with some Simple Heterocumulenes²⁾**

A known 3-imino-3*H*-1,2,4-dithiazole (**2**) and several mostly new 5-iminoisothiazoles (**8**) afforded with CO₂, COS, CS₂, RNCO, and (RN)₂C 1:1 adducts. In this reaction derivatives of 1,2,4-oxathiazoles (**1**, **9**), 1,2,4-dithiazoles (**3**, **5**, **11**), and 1,2,4-thiadiazoles (**4**, **6**, **10**), respectively, are formed by cleaving the original ring. It is assumed that these compounds possess anomalous σ -bonds. Their spectra are discussed especially with regard to possible dipolar structures.

In dieser Reihe (Lit.¹⁾ und vorhergehende Mitteilungen) wurde bisher die Umsetzung von Imino-1,2,4-dithiazolen mit einigen Olefinen und besonders Acyl-isothiocyanaten behandelt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktion von Isocyanaten sowie von wenig elektrophilen einfachen Heterocumulenen mit dem schon bekannten Dithiazol **2**⁴⁾ sowie mehreren Iminothiazolinen **8**. Letztere waren z. T. unbekannt.

A. Imino-isothiazoline

Die Ausgangsverbindungen **8b–f** wurden nach der schon früher beschriebenen Methode⁵⁾ aus **7b–f** gewonnen. **7b–e** erhielten wir durch Addition von Senfölen an die entsprechenden Imine bzw. Enamine. *N*-Isopropylidenisopropylamin, das mit Phenyl-

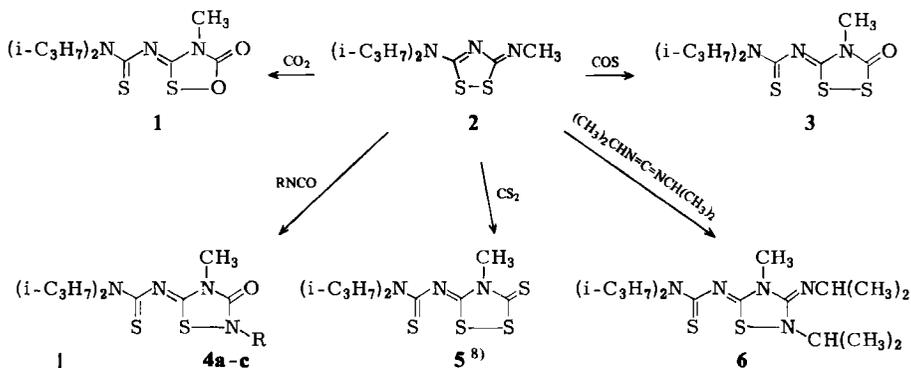
¹⁾ III. Mittel.: *J. Goerdeler* und *H. W. Linden*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3387.²⁾ Die Ergebnisse in der Dithiazol-Reihe wurden auf dem 4. Internationalen Kongreß für Heterocyclische Chemie in Salt Lake City Juli 1973 vorgetragen.³⁾ Teil der Dissertation *R. Büchler*, Univ. Bonn 1974.⁴⁾ *J. Goerdeler* und *J. Ulmen*, *Chem. Ber.* **105**, 1568 (1972).⁵⁾ *J. Goerdeler* und *J. Gnad*, *Chem. Ber.* **98**, 1531 (1965).

und Benzoylsenfölgut reagiert (zu **7d**, **e**), ergab mit Methyl-, *tert*-Butyl- und Acetylsenfölgut nicht die gewünschten Produkte. *N*-Ethylidenisopropylamin lieferte mit Phenylsenfölgut u. a. *N*-Isopropyl-*N'*-phenylthioharnstoff. **7f** wurde wie folgt in recht guter Ausbeute gewonnen:

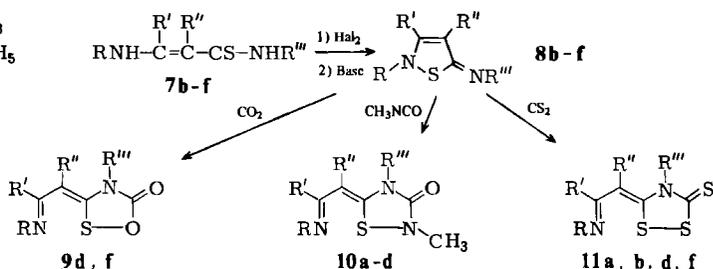


Die Verbindungen **7c**, **d**, **f** liegen in Chloroform-Lösung weitgehend einheitlich⁶⁾ als Chelat $-\text{NH}\cdots\text{S}=\text{}$ bzw. doppeltes Chelat (mit zusätzlicher $-\text{NH}\cdots\text{O}=\text{-Brücke}$) vor, wie aus den niedrig liegenden NH-Signalen (s. Tab. 1) und früheren Beobachtungen an ähnlichen Substanzen⁷⁾ gefolgert wird.

Schema 1



	R
4a	CH ₃
b	C(CH ₃) ₃
c	$-\text{COC}_2\text{H}_5$



	a ⁹⁾	b ¹⁰⁾	c ⁵⁾	d	e	f
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇
R'	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
R''	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H	H	H
R'''	C ₆ H ₅	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	CH ₃

⁶⁾ **7c** zeigt jedoch unscharfe Ethylsignale.

⁷⁾ J. Goerdeler, A. Laqua und Ch. Lindner, Chem. Ber. 107, 3518 (1974).

⁸⁾ CS₂-Addukte von Imino-dithiazolen haben auch J. E. Oliver und R. T. Brown, J. Org. Chem. 39, 2228 (1974), hergestellt.

⁹⁾ Aus **8c** hergestellt⁵⁾.

¹⁰⁾ Nur als HBr-Salz isoliert.

Die dehydrierende Cyclisierung **7** → **8** erfolgte glatt. Die Verbindungen **8** – hellgelbe Öle oder Kristalle – ließen im NMR-Spektrum, anders als z. B. die Base **2**⁴⁾, keine *cis-trans*-Isomerie erkennen. Ihre Protonierung erfolgt offenbar an der exocyclischen Imino-Gruppe, die Ladung ist hauptsächlich im Ring lokalisiert (NMR-Daten der NCH₃-Gruppe in **8f** und **8f**·HI, Tab. 1).

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten von **7f**, **8f** und **8f**·HI (τ-Werte, CDCl₃)

	Isopropyl	HC=	NCH ₃	NH-CH ₃	NH-iPr
7f	8.86 d/6.3–6.9 m	5.14 s	7.06 d ^{a)}	ca. 3.63	–1.08
8f	8.87 d/6.01 sept	4.16 s	6.98 d	–	–
8f ·HI	8.53 d/5.42 sept	3.81 s	6.92 d	ca. 0.71	–

^{a)} Unschärf.

Die Verbindung **8e** fällt durch die tiefe Lage ihrer starken Carbonylbande bei 1545 cm⁻¹ (KBr) auf. Ferner zeigt ihr HBr-Salz in CDCl₃ ein sehr tief liegendes Signal (1 H) bei τ = –4.10 (Protonierung am Sauerstoff?).

B. Umsetzungen mit Heterocumulenen

Mit den Basen **2** und **8** wurden die Umsetzungen in Schema 1 erzielt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt dabei in der Reihe CH₃NCO > CS₂ > i-C₃H₇N=C=NC₃H₇-i. Die Verbindung **6** ließ sich vergleichsweise durch ca. einstündiges Erhitzen der stöchiometrisch eingesetzten Komponenten in Aceton erhalten, die Isocyanate reagierten in wenigen Minuten bei Raumtemperatur. Die Basen **8b**, **c** (mit einer Ethoxycarbonyl-Gruppe in 4-Position) zeigten deutlich verminderte Reaktivität. Die Benzoylimino-Verbindung **8e** gab auch mit Isocyanaten keine Produkte vom Typ **10**.

Die hier aufgeführten, sämtlich kristallinen Heterocumulenen-Addukte sind im allgemeinen längere Zeit beständig. Eine Ausnahme bilden die CO₂-Addukte **1** und **9d**. Sie zerfallen beim Aufbewahren mehr oder weniger schnell unter CO₂-Abgabe¹¹⁾; die Spektren der gelösten Verbindungen zeigen im wesentlichen nur die Signale der Ausgangskomponenten (die Herstellung geschieht unter CO₂-Überdruck). Das gilt jedoch nicht für das recht stabile Addukt **9f**, von dem z. B. ein zutreffendes ¹H-NMR-Spektrum bei 35°C erhalten wurde. – Es sei hier erwähnt, daß die Verbindungen **1** und **9** das unseres Wissens bisher nicht beschriebene 1,2,4-Oxathiazol-Ringsystem enthalten.

Bei erhöhten Temperaturen läßt sich ein Heterocumulenen durch ein affineres verdrängen. Erhitzt man z. B. das CS₂-Addukt **5** drei bis vier Tage in Aceton mit der äquivalenten Menge Methylisocyanat, so erhält man quantitativ **4a**.

Es ist anzunehmen, daß bei den Verbindungen **1**, **3–6** und **9–11** Abstandsanomalien in den waagrecht geschriebenen Triaden S S X (Verbindungen **1**, **3–6**) bzw. RN S X (**9–11**) vorliegen (X = O, S, RN), so daß der Unterschied zwischen Einfach-Bindung und Keine-Bindung bis zu einem gewissen Grade verwischt ist^{4,8)}. Zur besseren Beschreibung müßten also zusätzlich zur benutzten Formel weitere Grenzformeln, z. B. vom Typ A oder B, herangezogen werden.

¹¹⁾ Das COS-Addukt **3** zeigt in Lösung nach einiger Zeit Dissoziation.



Man kann die Frage stellen, ob **A** nicht weitgehend für sich die Struktur repräsentiert. Wir hatten früher⁴⁾ bei einem Isocyanat-Addukt eine derartige zwitterionische Struktur zur Erklärung der Eigenschaften benutzt.

Folgende Punkte sprechen dagegen:

1. Die Verbindungen zeigen normale Löslichkeiten, oft auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Tetrachlormethan.

2. Die ¹H-NMR-Signale der linken Molekülhälfte sollten bei zwitterionischer Struktur denen entsprechender getrennt-ionischer Salze ähneln. Die Tabellen 2 und 3 zeigen, daß das nicht der Fall ist.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von Derivaten von **2** (τ -Werte, CDCl₃, soweit nicht anders angegeben)

	CH ₃ -CH	CH ₃ -CH	CH ₃ N
3	8.47 d/8.70 d	6.02 sept/5.23 sept	6.35 s
4a	8.42 d/8.73 d	6.09 sept/4.95 sept	6.45 s ^{a)}
4a ^{b)}	8.37 d/8.45 d	5.4-6.1 m	6.15 s ^{c)}
4b	8.44 d/8.72 d	6.10 sept/4.89 sept	6.48 s
4b ^{b)}	8.39 d/8.50 d	5.5-6.2 m	6.23 s
4c	8.44 d/8.67 d	5.98 sept/5.46 sept	6.42 s
5	8.47 d/8.70 d	5.86 sept/5.11 sept	5.93 s
6	8.47-8.87	ca. 5.6/ca. 4.7	6.53 s
2 ⁴⁾	8.60 d	6.13 sept	6.78 s/6.91 s
2 · HI	8.42 d/8.49 d	5.90 sept/5.78 sept	6.72 s

a) Anderes *N*-Methyl: 6.92 s.

b) In Trifluoressigsäure.

c) Anderes *N*-Methyl: 6.96 d.

Tab. 3. ¹H-NMR-Daten von **8d** und seinen Derivaten (τ -Werte, CDCl₃)

	CH ₃ -CH	CH ₃ C=	CH ₃ -CH	=CH
8d	8.76 d	7.87 s	5.87 sept	4.30 s
8d · HI	8.48 d	7.50 s	5.30 sept	3.43 s
10d	8.53 d	7.98 s	6.00 sept	4.61 s
11d	8.43 d	7.83 s	5.76 sept	4.62 s

Hervorgehoben sei, daß die große charakteristische Verschiedenheit der beiden Isopropyl-Signale der Aminogruppe (Verbindungen **3**-**6**) im Salz **2** · HI wesentlich reduziert ist. Auffällig ist auch die verschiedene Lage der NCH₃-Signale in diesen Verbindungen und der beträchtliche Unterschied der =CH-Signale bei **10d** und **11d** einerseits, **8d** · HI andererseits.

3. Die ¹³C-NMR-Signale lassen die geringere Abschirmung des linken quartären C-Atoms bei den Heterocumulenen-Derivaten von **2** im Vergleich mit dem HI-Salz von **2**

erkennen (Tab. 4). Die Werte liegen im Bereich der Werte von einfachen Thioharnstoffen¹²⁾.

Tab. 4. ¹³C-NMR-Daten von Derivaten von **2** (ppm, CDCl₃)

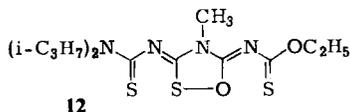
	iPr ₂ N-C-N S	N-C-NCH ₃ S	CH ₃ N-C=Y X	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃ N	(CH ₃) ₂ CH
4a	182	169	152	53.4/49.0	32.3 ^{a)}	21.1/19.5
5	182.4	174.4	200.5	54.5/49.6	41.0	21.0/19.3
6	184.3	170.4	144.9	53.3/49.8 ^{b)}	33.6	21.3/19.5
2 · HI	177.5	175.2	—	59.9/52.2	33.5	20.2

oder vertauscht

^{a)} Anderes CH₃N-Signal bei 28.8 ppm.

^{b)} Andere Isopropyl-Signale bei 48.7; 46.5/25.4 ppm.

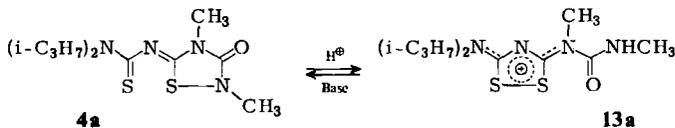
4. Die Lage der Carbonylbanden im IR-Spektrum der CO₂-, COS- und CH₃NCO-Addukte lassen keine Anhäufung negativer Ladung in diesem Molekülteil erkennen (Tab. 5). Übrigens schließt auch die Bande bei 1700 cm⁻¹ von **4c** eine isomere Struktur **12** aus.



Tab. 5. IR-Carbonylbanden von **3**, **4**, **9**, **10** (sämtlich sehr stark) (cm⁻¹, CHCl₃)

3	4a	4c	9f	10a	10d
1635	1690	1700	1675	1665	1660

Die Isocyanat-Addukte **4** bilden mit starken Säuren reversibel Salze, mit Pikrinsäure z. B. das Pikrat von **4a**. Die ¹H-NMR-Spektren von **4** in Trifluoressigsäure (Tab. 2) lassen ebenfalls Salzbildung erkennen. Die Dublett-Aufspaltung des höher liegenden *N*-Methyl-Signals in TFA zeigt den Sitz des Protons an. Die Lage dieses Signals ($\tau = 6.96$ gegenüber 6.92 von **4a** in CDCl₃) ist mit einer Ammonium-Gruppe S-N[⊕]H-CH₃ unvereinbar. Sie legt, ebenso wie die dicht beieinander liegenden Isopropyl-Signale, eine Art Retro-Umlagerung zur Harnstoff-Struktur **13a** nahe. Es hängt also vom pH-Wert ab, ob die Verbindungen **4** als Dithiazol- oder Thiadiazol-Derivate vorliegen.



Wir danken dem *Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen* für Förderung der Arbeit und der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für ein Stipendium.

¹²⁾ E. Breitmaier und W. Voelter, ¹³C NMR Spectroscopy, S. 74, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. – Molekülmassen: dampfdruckosmometrisch in CH_2Cl_2 .

A. β -Amino-thioacrylamide 7

1.3-Methylamino-2-(methylthiocarbomoyl)crotonsäure-ethylester (**7b**): 57.2 g (0.40 mol) 3-(Methylamino)crotonsäure-ethylester und 29.2 g (0.40 mol) Methylisothiocyanat standen 2 Monate bei Raumtemp., wobei sich allmählich ein Kristallbrei abschied. Er wurde mit Diisopropylether gewaschen und umkristallisiert. Ausb. 40.4 g (47%) gelbe Kristalle, Schmp. 68°C (Zers.). Die Verbindung ist nur begrenzt haltbar.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (216.3) Ber. S 14.82 Gef. S 14.51

2. 3-(Isopropylamino)thiocrotonanilid (**7d**): 25.0 g (0.25 mol) *N*-Isopropylidenisopropylamin¹³⁾ wurden mit 33.8 g (0.25 mol) Phenylisothiocyanat vereinigt. Unter schwachem Erwärmen entstand eine gelbe Lösung, deren Farbe sich allmählich vertiefte. Nach 1.5 Tagen wurde das dicke Öl durch Verreiben mit Diisopropylether zur Kristallisation gebracht. Aus Methanol Ausb. 35.6 g (61%) gelbe Prismen, gut löslich in CHCl_3 , schlecht in Ether.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (234.4) Ber. N 11.95 S 13.68 Gef. N 11.70 S 13.86

3. *N*-Benzoyl-3-(isopropylamino)thiocrotonamid (**7e**): Zu einer Lösung von 9.5 g (0.10 mol) *N*-Isopropylidenisopropylamin in 25 ml trockenem Ether wurden unter Rühren und Eiskühlung 16.30 g (0.10 mol) Benzoylisothiocyanat getropft. Nach weiteren 30 min verdampfte man das Lösungsmittel, wusch den nach Anreiben kristallisierten Rückstand mit Petrolether und kristallisierte ihn aus Diisopropylether um. Ausb. 18.8 g (72%) gelbe Stäbchen, Schmp. 111°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (262.4) Ber. S 12.22 Gef. S 12.29

4. *N*-Methyl(phenyl)thiopropiolamid: Zu 6.73 g (0.29 mol) Natriumdraht in 150 ml Ether wurden 29.9 g (0.29 mol) Phenylacetylen gegeben. Nach Abklingen der Reaktion erwärmte man unter Rühren bis zur vollständigen Lösung des Metalls und tropfte dann bei Raumtemp. eine Lösung von 21.4 g (0.29 mol) Methylisothiocyanat in 40 ml Ether hinzu. Der Ansatz wurde einen Tag gerührt, 2 h zum Sieden erhitzt, dann in Eiswasser gegossen. Das Ausgefällene wurde mit Wasser gewaschen, in wäßr. Suspension mit 1 N HCl angesäuert, abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Man löste das Rohprodukt in Tetrachlormethan, klärte mit Aktivkohle und engte die Lösung i. Vak. auf ca. 60 ml ein. Beim Stehenlassen kristallisierten 23.5 g (46%) gelbe Kristalle, Schmp. 85°C. Aus der Mutterlauge kann weitere Substanz gewonnen werden.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NS}$ (175.2) Ber. S 18.29 Gef. S 18.25

5. β -Isopropylamino-*N*-(methyl)thiozimtsäureamid (**7f**): 15.12 g (86 mmol) der voranstehenden Verbindung wurden mit 60 ml Isopropylamin einige min bis zur Lösung geschüttelt (Kühlung), dann wurde 3 Tage bei Raumtemp. belassen. Nach Abdampfen des überschüssigen Amins wurde der Rückstand mit Petrolether getrocknet. Ausb. 19.10 g (95%) fast reine Verbindung. Eine Probe kristallisierte man aus Essigester um und erhielt hellgelbe feine Kristalle, Schmp. 97°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (234.3) Ber. S 13.68 Gef. S 13.42

B. Isothiazoliums Salze und Isothiazoline 8

Die Verbindungen **8a**, **c** wurden nach Literaturvorschrift⁵⁾ hergestellt.

6. 4-Ethoxycarbonyl-5-methylamino-2,3-dimethylisothiazolium-bromid (**8b** · HBr): Zu einer Lösung von 29.6 g (0.14 mol) **7b** in 300 ml absol. Essigester wurden bei 5°C unter Rühren 22.0 g (0.14 mol)

¹³⁾ D. G. Norten, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell und S. A. Ballard, J. Org. Chem. 19, 1054 (1954).

Brom in 200 ml absol. Essigester getropft (ca. 40 min). Nach einer weiteren h wurde der Niederschlag isoliert, mit Essigester gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 34.5 g (85 %) fast farblose Kristalle, Schmp. 228–230°C (Zers.).

$[C_9H_{15}N_2O_2S]Br$ (295.2) Ber. S 10.86 Gef. S 11.03

7. *5-Anilino-2-isopropyl-3-methylisothiazolium-iodid* (**8d**·HI): Zu einer Lösung von 12.1 g (50 mmol) **7d** in 60 ml absol. Chloroform und 4.2 ml (50 mmol) Pyridin wurden unter Rühren 13.2 g (50 mmol) Iod in 130 ml Ethanol getropft. Die dunkelrote Lösung wurde noch 0.5 h weitergerührt, dann auf 0°C gekühlt und mit 300 ml Ether versetzt. Die ausgefallene Substanz wurde isoliert, mit 30 ml Wasser durchgearbeitet und nach Trocknen in Ethanol aufgenommen. Nach Behandeln mit Aktivkohle ergab das Filtrat nach Zugabe von Ether 13.1 g (70 %) des Hydroiodids in fast farblosen Kristallen, Schmp. 138°C (Zers.).

$[C_{13}H_{17}N_2S]I$ (360.3) Ber. C 43.34 H 4.75 Gef. C 43.02 H 4.73

8. *2-Isopropyl-3-methyl-5-phenylimino-3-isothiazolin* (**8d**) (Rohprodukt): 3.60 g (10 mmol) **8d**·HI wurden in 50 ml Methylenchlorid mit 20 ml 0.5 N NaOH gut geschüttelt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. verdampft. Es blieben 2.1 g gelbes bis hellbraunes Öl zurück, das dünnschichtchromatographisch einheitlich war und so für die weiteren Umsetzungen benutzt wurde. Es verfärbte sich beim Lagern.

9. *5-Benzamido-2-isopropyl-3-methylisothiazolium-bromid* (**8e**·HBr): 9.45 g (36 mmol) **7e** wurden mit 5.80 g (36 mmol) Brom in Essigester analog **7b** umgesetzt. Ausb. 10.6 g (86 %) farblose Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 254°C (Zers.).

$[C_{14}H_{17}N_2OS]Br$ (341.3) Ber. S 9.39 Gef. S 9.47

10. *5-Benzoylimino-2-isopropyl-3-methyl-3-isothiazolin* (**8e**): Die Lösung von 8.82 g (26 mmol) **8e**·HBr in 550 ml Wasser wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung auf pH 8 gebracht. Hierbei fiel **8e** aus, das gewaschen, getrocknet und aus Diisopropylether umkristallisiert wurde. Ausb. 5.93 g (88 %) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 112°C.

$C_{14}H_{16}N_2OS$ (260.4) Ber. C 64.58 H 6.19 S 12.31

Gef. C 64.56 H 6.19 S 12.44 Mol.-Masse 262

11. *2-Isopropyl-5-methylamino-3-phenylisothiazolium-iodid* (**8f**·HI): Zur Lösung von 3.35 g (14 mmol) **7f** in 25 ml Chloroform, 20 ml Ether und 1.17 ml Pyridin wurden unter Rühren 3.65 g (14 mmol) Iod in 70 ml Ethanol getropft. Nach Zugabe von 300 ml Ether und mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank wurde das Ausgefallene isoliert, mit etwas Wasser behandelt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.23 g (62 %) hellgelbe Kristalle, Schmp. 179°C (Zers.).

$[C_{13}H_{17}N_2S]I$ (360.3) Ber. C 43.34 H 4.75 Gef. C 43.36 H 4.76

12. *2-Isopropyl-5-methylimino-3-phenyl-3-isothiazolin* (**8f**): Das analog **8d** aus 1.80 g (5.0 mmol) **8f**·HI erhaltene Öl wurde in Ether gelöst, die Lösung filtriert und vom Ether i. Vak. befreit. Ausb. 1.12 g (96 %) hellgelbes Öl, das dünnschichtchromatographisch und NMR-spektroskopisch rein war.

$C_{13}H_{16}N_2S$ (232.4) Ber. S 13.80 Gef. S 13.85

C. Heterocumulen-Addukte des Iminodithiazolins 2

13. *3-(Diisopropylthiocarbonylimino)-4-methyl-1,2,4-oxathiazolidin-5-on* (**1**): Eine analysenreine Probe der Base **2**⁴⁾ wurde zusammen mit überschüssigem Trockeneis in einem Kleinautoklaven bei 50–55 kp/cm² 3 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Öffnen und Verdampfen des CO₂ erhielt man farblose Kristalle in quantitat. Ausb., Schmp. 88–90°C (Zers.). Die Verbindung zerfällt allmählich.

$C_{10}H_{17}N_3O_2S_2$ (275.3) Ber. N 15.30 S 23.24 Gef. N 15.32 S 23.23

14. 5-(Diisopropylthiocarbamoylimino)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-on (3): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Trockenrohr und Schlißstopfen wurden 2.2 g (9.0 mmol) **2**⁴⁾, gelöst in 50 ml Aceton und 50 ml CCl₄, vorgelegt. Es wurde während 2 h ein mäßiger COS-Strom bei -25 °C eingeleitet. (Zur vollständigen Reinigung wurde der COS-Gasstrom durch Waschflaschen geleitet, die mit konz. Kalilauge bzw. konz. Schwefelsäure gefüllt waren.) Das ausgefallene, kristalline Produkt wurde über einer grobporigen Glasritze abgesaugt und im starken Luftstrom schnell vorgetrocknet. Trocknung im Exsikkator unter leichtem Vakuum ergab 1.53 g (57%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 135 °C (Zers.).

C₁₀H₁₇N₃OS₃ (291.3) Ber. S 33.00 Gef. S 32.74

15. 5-(Diisopropylthiocarbamoylimino)-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin-3-on (4a): Zu 1.60 g (7 mmol) **2**⁴⁾ in 50 ml absol. Aceton wurden unter Rühren 0.40 g (7.0 mmol) Methylisocyanat getropft (exotherm, leichte Farbaufhellung). Nach Verdampfen des Acetons und Umkristallisieren des Rückstands aus Ligroin/Chloroform wurden 1.73 g (86%) farblose Stäbchen, Schmp. 162 °C (Zers.), erhalten. Sie sind sehr leicht löslich in Chloroform; leicht in Benzol, Aceton, Tetrachlormethan; mäßig in Petrolether, Ether, Ethanol.

Die gleiche Verbindung wurde durch Erhitzen (3½ Tage) von **5** mit der äquimolaren Menge Methylisocyanat in Aceton unter Rückfluß und Feuchtigkeitsschluß erhalten (Kontrolle durch IR-Spektrum und Dünnschicht-Chromatographie).

C₁₁H₂₀N₄OS₂ (288.3) Ber. S 22.20 Gef. S 22.24 Mol.-Masse 289

Pikrat: Gelbe Nadeln (aus CHCl₃/Ligroin), Schmp. 181 °C (Zers.). - IR (CHCl₃): 3200 (m), 1670 (s), 1610 (s), 1560 (s) cm⁻¹.

C₁₇H₂₃N₇O₈S₂ (527.6) Ber. S 12.38 Gef. S 12.47

16. 2-tert-Butyl-5-(diisopropylthiocarbamoylimino)-4-methyl-1,2,4-thiadiazolidin-3-on (4b): Aus 0.69 g (7.0 mmol) tert-Butylisocyanat wurden analog **4a** 1.94 g (83%) **4b** in farblosen Kristallen, Schmp. 157 °C (Zers.), erhalten.

C₁₄H₂₆N₄OS₂ (330.4) Ber. S 19.40 Gef. S 19.37

17. 5-(Diisopropylthiocarbamoylimino)-4-methyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-2-thiocarbonsäure-O-ethylester (4c): In die Lösung von 2.60 g (11 mmol) **2**⁴⁾ in 25 ml Benzol wurden 1.48 g (11 mmol) Ethoxythiocarbonylisocyanat¹⁴⁾, durch Erhitzen des Dimeren hergestellt, destilliert. Nach Verdampfen des Benzols i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstands aus Ligroin/Chloroform wurden 3.0 g (73%) farblose Stäbchen, Schmp. 119 °C (Zers.), erhalten.

C₁₃H₂₂N₄O₂S₃ (362.3) Ber. S 26.47 Gef. S 26.40

18. 5-(Diisopropylthiocarbamoylimino)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-thion (5): Zu 1.60 g (7.0 mmol) **2**⁴⁾ in 50 ml Aceton wurden 0.53 g (7.0 mmol) Kohlenstoffdisulfid gegeben. Es trat sofort intensive Gelbfärbung ein, nach 10-15 min schied sich **5** ab. Es wurde abgetrennt und mit weiterem Kristallisat der eingengten Mutterlauge aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 1.86 g (86%) gelbe Stäbchen, Schmp. 149 °C (Zers.), sehr leicht löslich in Benzol; leicht in Tetrachlormethan; mäßig in Aceton, Ether, Ethanol.

C₁₀H₁₇N₃S₄ (307.4) Ber. S 41.66 Gef. S 41.55 Mol.-Masse 315

19. 5-(Diisopropylthiocarbamoylimino)-2-isopropyl-3-isopropylimino-4-methyl-1,2,4-thiadiazolidin (6): 1.60 g (7.0 mmol) **2**⁴⁾ und 0.88 g (7.0 mmol) Diisopropylcarbodiimid in 50 ml absol. Aceton wurden 75 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeiten wie bei **4a** erhielt man 2.16 g (86%) **6**

¹⁴⁾ J. Goerdeler und K. Jonas, Chem. Ber. 99, 3572 (1966).

in farblosen Kristallen, Schmp. 141 °C (Zers.), leicht löslich in Chloroform; mäßig in Aceton, Essigester; sehr wenig in Ether, Petrolether, Wasser.

$C_{16}H_{31}N_3S_2$ (357.5) Ber. N 19.59 S 17.90 Gef. N 19.84 S 17.99 Mol.-Masse 347

20. *3-(2-Isopropyliminopropyliden)-4-phenyl-1,2,4-oxathiazolidin-5-on (9d)*: 1.0 g (4.3 mmol) **8d** wurde im Autoklaven mit Trockeneis 24 h aufbewahrt. Man erhielt ein braunes Öl-Kristall-Gemisch, das in 10 ml absol. Aceton gelöst, dann mit festem CO_2 versetzt wurde. Nach Zugabe von Ether fielen gelbe Kristalle aus, die schnell abgesaugt, mit CO_2 -gesättigtem Ether gewaschen und in einer CO_2 -Atmosphäre getrocknet wurden. Ausb. 0.80 g (67%), Schmp. ca. 67 °C (Zers.). Die Substanz ist nicht haltbar.

$C_{14}H_{16}N_2O_2S$ (276.4) Ber. S 11.60 Gef. S 12.21

21. *3-(2-Isopropylimino-2-phenylethyliden)-4-methyl-1,2,4-oxathiazolidin-5-on (9f)*: Aus 0.95 g **8f** wurden wie vorstehend 0.80 g (71%) farblose Kristalle, Schmp. ca. 90 °C (Zers.), erhalten. Die Substanz ist lange haltbar.

$C_{14}H_{16}N_2O_2S$ (276.4) Ber. S 11.60 Gef. S 11.54

22. *2-Methyl-5-(2-methyliminopropyliden)-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-3-on (10a)*: Zu 1.68 g (8.0 mmol) **8a** in 6 ml Aceton wurden 0.46 g (8.0 mmol) Methylisocyanat in 4 ml Aceton getropft. Es erfolgte schnell Kristallisation. Das Rohprodukt wurde aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.46 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 153 °C (Zers.).

$C_{13}H_{15}N_3OS$ (261.3) Ber. S 12.27 Gef. S 12.36

23. *2-(2,4-Dimethyl-3-oxo-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)-3-(methylimino)buttersäure-ethylester (10b)*: Zum Gemisch von 2.95 g (10 mmol) **8b** · HBr, 0.57 g (10 mmol) Methylisocyanat und 20 ml absol. Chloroform wurden 1.40 ml (10 mmol) Triethylamin getropft. Dabei ging das Salz in Lösung, die sich gelb färbte. Nach ca. 1 h wurde die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisierte man aus Essigester um. Ausb. 1.47 g (54%) farblose Nadeln, Schmp. 113 °C.

$C_{11}H_{17}N_3O_3S$ (271.3) Ber. S 11.81 Gef. S 11.70

24.3-Methylimino-2-(2-methyl-3-oxo-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-5-yliden)buttersäure-ethylester (10c): Aus 1.38 g (5.0 mmol) **8c** wurden analog **10a** 1.0 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 134 °C (Zers.), erhalten.

$C_{16}H_{19}N_3O_3S$ (333.4) Ber. S 9.61 Gef. S 9.69

25. *5-(2-Isopropyliminopropyliden)-2-methyl-4-phenyl-1,2,4-thiadiazolidin-3-on (10d)*: Aus 1.0 g (4.5 mmol) **8d** wurden analog **10a** 0.81 g (60%) farblose Kristalle, Schmp. 188 °C (Zers.), erhalten.

$C_{15}H_{19}N_3OS$ (289.4) Ber. S 11.08 Gef. S 11.19

26. *5-(2-Methyliminopropyliden)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-thion (11a)*: Zu 1.02 g (5.0 mmol) **8a** in 8 ml Aceton wurden 0.45 ml (7.5 mmol) Kohlenstoffdisulfid gegeben. Die bald ausgefallene Substanz, 1.38 g (98%), war fast rein. Zur Analyse wurde sie aus Dimethylformamid mit Ether gefällt. Gelbe Tafeln, Schmp. 163 °C (Zers.).

$C_{12}H_{12}N_2S_3$ (280.4) Ber. S 34.30 Gef. S 34.57

27. *3-Methylimino-2-(4-methyl-5-thioxo-1,2,4-dithiazolidin-3-yliden)buttersäure-ethylester (11b)*: Aus 2.95 g (10 mmol) **8b** · HBr, 0.76 g (10 mmol) Kohlenstoffdisulfid und 1.40 ml (10 mmol) Triethylamin wurden analog **10b**, jedoch Reaktionszeit 5 Tage, 0.96 g (33%) gelbe Kristalle, Schmp. 121 °C (Zers.), erhalten. Reinigung aus Methylenchlorid/Ether. Die Substanz zersetzt sich nach einigen Wochen.

$C_{10}H_{14}N_2O_2S_3$ (290.4) Ber. C 41.35 H 4.86 N 9.64 Gef. C 41.40 H 4.81 N 9.54 ,

28. 5-(2-Isopropyliminopropyliden)-4-phenyl-1,2,4-dithiazolidin-3-thion(**11d**): Aus 1.67 g (7.0 mmol) **8d** wurden analog **11a** 1.76 g (81 %) gelbe Kristalle erhalten, die nach Reinigen aus Methylenchlorid/Aceton bei 154 °C (Zers.) schmolzen.

$C_{14}H_{16}N_2S_3$ (308.5) Ber. C 54.51 H 5.23 N 9.08 Gef. C 54.44 H 5.09 N 9.19

29. 5-(2-Isopropylimino-2-phenylethyliden)-4-methyl-1,2,4-dithiazolidin-3-thion (**11f**): Aus 1.16 g (5.0 mmol) **8f** wurden analog **11a** nach Umkristallisieren aus Essigester 0.90 g (58 %) gelbe Kristalle, Schmp. 162 °C (Zers.), erhalten.

$C_{14}H_{16}N_2S_3$ (308.5) Ber. S 31.18 Gef. S 31.56

[177/76]