

Reaktionen von Schwefeldiimiden mit bifunktionellen Säurechloriden, I

Synthese von 1 λ^4 ,2,5-Thiadiazolidinen und ihren Sulfoniumsalzen^{1–3)}

Richard Neidlein*, Peter Leinberger, Alfred Gieren*) und Bernhard Dederer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg*, und
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung I,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried bei München*)

Eingegangen am 13. Dezember 1976

Die Reaktion von Oxalylchlorid (2) mit Schwefeldiimiden 1a–d führt zu den Verbindungen 3a–d, welche mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat zu den Sulfoniumsalzen 4a, c, d alkyliert werden konnten. Die Schwefeldiimide 5a, b reagieren hingegen mit 2 zu den Dichlorderivaten 6a, b, welche in die entsprechenden S-Oxide 7a, b sowie 1,2,5-Thiadiazolidin-3,4-dione 8a, b umgewandelt wurden. Über die Herstellung neuer unsymmetrischer Schwefeldiimide 9–13 und die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von 3a wird berichtet.

Reactions of Sulfur Diimides with Bifunctional Acyl Chlorides, I

Synthesis of 1 λ^4 ,2,5-Thiadiazolidines and their Sulfonium Salts

Oxalyl chloride (2) reacts with the sulfur diimides 1a–d to give the compounds 3a–d which are alkylated by triethylxonium tetrafluoroborate to yield the sulfonium salts 4a, c, d. The sulfur diimides 5a, b, however, react with 2 to form the dichloro derivatives 6a, b which can be transformed into the S-oxides 7a, b and the 1,2,5-thiadiazolidine-3,4-diones 8a, b. The synthesis of unknown asymmetrical sulfur diimides 9–13 and the results of X-ray structure analysis are reported.

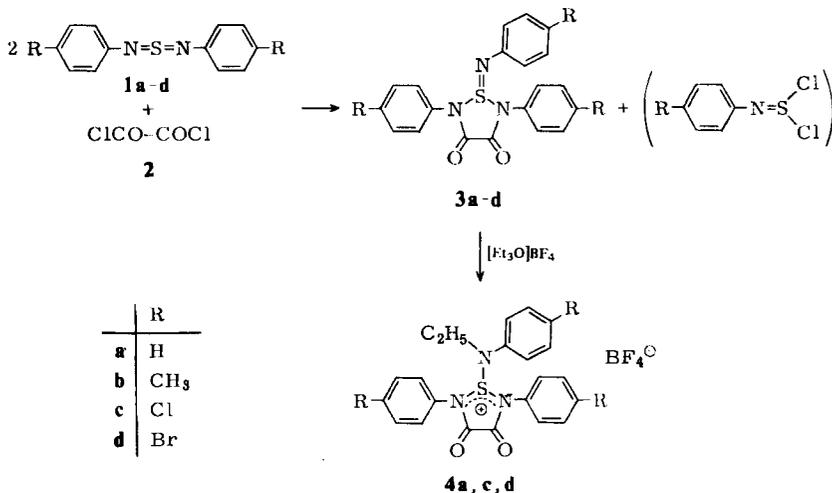
In Fortführung unserer Untersuchungen über Heterokumulene studierten wir die Reaktionen von unterschiedlich substituierten Schwefeldiimiden mit bifunktionellen Säurechloriden. So reagierten *N,N'*-Diarylschwefeldiimide (1) in trockenem CCl₄ mit der doppelten Menge Oxalylchlorid (2) bei Raumtemperatur exotherm zu den Thiadiazolidindionen 3a–d. Wird nur die notwendige Menge 2 eingesetzt, so wird bei gleicher Reaktionszeit eine um nahezu 10% geringere Ausbeute erhalten.

Die möglicherweise ebenfalls anfallenden (Arylimido)schwefeldichloride konnten infolge ihrer Instabilität nicht isoliert werden. Mit *N,N'*-Bis(4-nitrophenyl)-, *N,N'*-Di-*m*-tolyl- und -Di-*o*-tolyl- sowie *N,N'*-Bis(2,4-dichlorphenyl)schwefeldiimid als Reaktanten trat keine Reaktion ein, die Ausgangsprodukte wurden zurückerhalten.

¹⁾ P. Leinberger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1976.

²⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, *Angew. Chem.* **87**, 811 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 762 (1975).

³⁾ R. Neidlein und P. Leinberger, *Chem.-Ztg.* **99**, 465 (1975).



Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei **3a** (Abb. 1) um die erste Schwefelstickstoffverbindung mit einem dreifach koordinierten Schwefel(IV), bei welcher die S^{IV}=N-Doppelbindung mit 1.513 Å keine Aufweitung und damit keinen „Ylid-Charakter“ zeigt.

3 konnte mit Triethyloxonium-tetrafluorborat zu **4** alkyliert werden. Nach den ¹H-NMR- sowie ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 1) ist eine *O*-Alkylierung an den Carbonylgruppen von **3** auszuschließen.

Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren von **4a, c** und **d** ([D₆]DMSO, δ in ppm)

| Verbindung | Ethyl-CH ₃ | Ethyl-CH ₂ | Aromaten-C | Carbonyl-C |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------|
| 4a | 11.78 | 43.93 | 127.61 – 131.85 | 152.86 |
| c | 11.84 | 44.32 | 122.28 – 136.72 | 152.61 |
| d | 11.82 | 44.26 | 122.58 – 135.98 | 152.73 |

Werden hingegen anstelle von **1** solche Schwefeldiimide eingesetzt, die einen bzw. zwei *tert*-Butylreste⁴⁻⁶⁾ enthalten, so konnten die bisher nur vermuteten Dichlorderivate **6** – hervorgegangen durch Cycloaddition von 1 mol Oxalylchlorid an Schwefeldiimid – als sehr hygroskopische Verbindungen isoliert werden.

Werden **6a, b** mit Wasser oder mit wasserhaltigem Methanol behandelt, so bilden sich unter Entwicklung von HCl die entsprechenden *S*-Oxide **7**, die als schwefelisostere Derivate der Parabansäure aufzufassen sind. Mit NaI in wasserfreiem Acetonitril setzten sich **6a** und **b** unter Bildung von Iod zu den Schwefelheterocyclen **8a, b** um; es ist bekannt, daß sich Chlordimethylsulfonium-tetrafluorborat^{7,8)} mit NaI unter Entstehung von Iod in Dimethylsulfid überführen läßt.

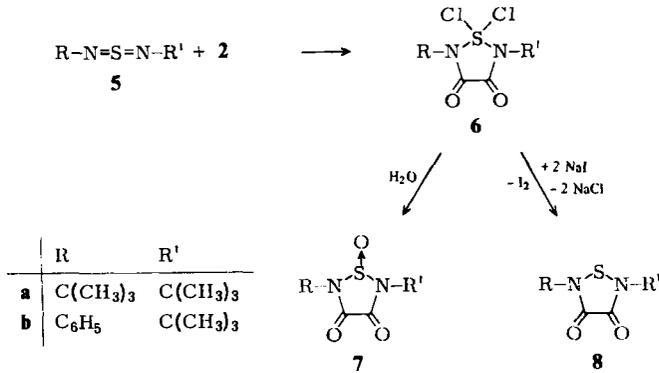
⁴⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1487.

⁵⁾ R. Appel und J. Kohnke, *Chem. Ber.* **103**, 2152 (1970).

⁶⁾ D. H. Clemens, A. J. Bell und J. L. Brien, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1491.

⁷⁾ H. Böhme und E. Schneider, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **76**, 483 (1943).

⁸⁾ H. Stamm und M. Goehring, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **76**, 737 (1943).



Im Rahmen geplanter zukünftiger Untersuchungen wurden nach herkömmlichen Verfahren⁹⁾ noch eine Reihe bisher unbekannter, vor allem unsymmetrischer Schwefeldiimide (**9**–**13**) hergestellt.

| | R | R' |
|-----------|---|---|
| 9 | 4-ClC ₆ H ₄ | 4-BrC ₆ H ₄ |
| 10 | 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | 4-ClC ₆ H ₄ |
| 11 | 2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ |
| 12 | 4-C ₂ H ₅ O ₂ CC ₆ H ₄ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ |
| 13 | 3-O ₂ NC ₆ H ₄ | 4-CH ₃ C ₆ H ₄ |

Röntgen-Strukturanalyse von **3a**

2,5-Diphenyl-1-(phenylimino)-1λ⁴,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**3a**) kristallisiert aus Methanol in monoklinen Kristallen der Raumgruppe $P2_1/b$ mit den Gitterkonstanten $a = 12.81_9$, $b = 21.88_5$, $c = 6.76_1$ Å, $\gamma = 112.3_4^\circ$; die Elementarzelle enthält vier Moleküle (1 Molekül/asymm. Einheit); $D_x = 1.36$ g · cm⁻³, $D_{\text{exp}} = 1.34$ g · cm⁻³.

Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Siemens AED) wurden mit Cu-K_α-Strahlung (Ni-Filter) bis zu einem maximalen Θ -Wert von 70° 3316 unabhängige Reflexe vermessen (5-Wertmessung, $\Theta/2\Theta$ -Abtastung). 557 Reflexe waren als unbeobachtet einzustufen ($I \leq 2\sigma_I$). Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms PHASDT¹⁰⁾. In einer mit 292 phasierten E -Werten berechneten E -Fourier-Synthese konnten alle Atomlagen (außer H) festgelegt werden. Im Laufe der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate waren – nach Einführung anisotroper Temperaturparameter – in einer bei einem R -Wert von 8.7% ($R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$) berechneten Differenz-Fourier-Synthese auch alle H-Atome sichtbar. Unter Einbeziehung der H-Atome mit isotropen Temperaturparametern konvergierte die Verfeinerung bei einem R -Wert von 5.4%. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturparameter.

⁹⁾ E. S. Levchenko und J. E. Šheinkman, Zh. Obshch. Khim. **36**, 428 (1966) [C. A. **65**, 634d (1966)].

¹⁰⁾ W. Hoppe, J. Gaßmann und K. Zechmeister in Crystallographic Computing (F. R. Ahmed), S. 26, Munksgaard, Copenhagen 1970.

Tab. 2. Atomkoordinaten u. Temperaturparameter von **3a**. In Klammern hinter den Zahlenwerten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturparameter sind definiert nach $T = \exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$

| ATOM | X/A | Y/B | Z/C | U ¹¹ | U ²² | U ³³ | U ¹² | U ¹³ | U ²³ |
|--------|-------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| S (1) | 0,26270(16) | 0,20536(1) | 0,02261(1) | 3,36(1) | 1,39(1) | 3,96(1) | 1,23(1) | -0,37(1) | -0,6(1) |
| N (1) | 0,4481(1) | 0,1113(1) | 0,2293(1) | 4,41(1) | 6,57(1) | 5,97(1) | 2,27(1) | -0,77(1) | 0,27(1) |
| N (2) | 0,6886(1) | 0,2456(1) | 0,2667(1) | 5,77(1) | 5,41(1) | 5,90(1) | 2,19(1) | -0,77(1) | -0,14(1) |
| N (3) | 0,1307(1) | 0,1909(1) | 0,1366(1) | 2,66(1) | 4,17(1) | 4,27(1) | 1,61(1) | -0,49(1) | 0,14(1) |
| N (4) | 0,2667(1) | 0,1409(1) | 0,1133(1) | 3,17(1) | 3,51(1) | 4,27(1) | 1,51(1) | -0,35(1) | -0,4(1) |
| N (5) | 0,3416(1) | 0,2471(1) | 0,2275(1) | 3,31(1) | 3,21(1) | 3,67(1) | 1,66(1) | -0,66(1) | -0,49(1) |
| C (1) | 0,3672(1) | 0,1547(1) | 0,1253(1) | 3,37(1) | 3,69(1) | 3,31(1) | 1,29(1) | 0,1(1) | 0,13(1) |
| C (2) | 0,4140(1) | 0,2706(1) | 0,2347(1) | 3,64(1) | 3,67(1) | 3,27(1) | 1,29(1) | -0,21(1) | 0,01(1) |
| C (3) | 0,0753(1) | 0,1172(1) | 0,1176(1) | 2,69(1) | 3,22(1) | 3,17(1) | 1,17(1) | -0,37(1) | 0,12(1) |
| C (4) | 0,2139(1) | 0,1967(1) | 0,1363(1) | 3,43(1) | 3,64(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (5) | 0,2796(1) | 0,1705(1) | 0,1211(1) | 3,27(1) | 3,67(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (6) | 0,0476(1) | 0,1135(1) | 0,1267(1) | 3,18(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (7) | 0,0466(1) | 0,1235(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,27(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (8) | 0,1048(1) | 0,1197(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (9) | 0,2111(1) | 0,2116(1) | 0,2305(1) | 3,46(1) | 3,27(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (10) | 0,3174(1) | 0,2028(1) | 0,2189(1) | 3,12(1) | 3,27(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (11) | 0,2790(1) | 0,2427(1) | 0,2315(1) | 3,26(1) | 3,26(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (12) | 0,1836(1) | 0,1216(1) | 0,1267(1) | 3,27(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (13) | 0,1257(1) | 0,1016(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (14) | 0,1667(1) | 0,2124(1) | 0,2306(1) | 3,46(1) | 3,27(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (15) | 0,3984(1) | 0,1314(1) | 0,1312(1) | 3,32(1) | 3,27(1) | 3,26(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (16) | 0,3185(1) | 0,1324(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (17) | 0,3269(1) | 0,1385(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (18) | 0,3624(1) | 0,1435(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (19) | 0,3424(1) | 0,1421(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |
| C (20) | 0,3864(1) | 0,1358(1) | 0,1267(1) | 3,12(1) | 3,17(1) | 3,27(1) | 1,25(1) | -0,15(1) | 0,01(1) |

WASSERSTOFFATOML

| ATOM | X/A | Y/B | Z/C | U ¹¹ | U ²² | U ³³ | U ¹² | U ¹³ | U ²³ |
|-------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| H (1) | 0,141(1) | 0,206(1) | 0,226(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (2) | 0,154(1) | 0,186(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (3) | 0,102(1) | 0,112(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (4) | 0,070(1) | 0,095(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (5) | 0,174(1) | 0,126(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (6) | 0,186(1) | 0,137(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (7) | 0,125(1) | 0,046(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |
| H (8) | 0,115(1) | 0,039(1) | 0,233(1) | 5(1) | 6(1) | 6(1) | 2(1) | 0(1) | 0(1) |

© 51976, Tab.

Abb. 1 zeigt die röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **3a**. Die aus Elementaranalysen und spektroskopischen Messungen abgeleitete Konstitutionsformel für **3a**²¹ konnte somit bestätigt werden.

Im kristallinen Zustand ist das Molekül nur annähernd spiegelsymmetrisch. Zwar gehorchen die Bindungsabstände einer Spiegelsymmetrie, jedoch die Stellungen der Substituenten am Thiadiazolidin-3,4-dion-System – 2 Phenylringe und der Phenyliminorest – weisen deutliche Abweichungen von einer spiegelsymmetrischen Anordnung auf. Diese Durchbrechung der Spiegelsymmetrie ist auch verantwortlich für die Unsymmetrie der Außenwinkel am S (114,4 gegen 110,9°).

Die formale S^{IV} = N-Doppelbindung [S–N(1)] ist 1,513 Å lang, die formalen S^{IV}–N-Einfachbindungen [S–N(2) und S–N(3)] haben einen Bindungsabstand von 1,740 bzw. 1,744 Å. Der kurze S^{IV}–N-Abstand entspricht dem Erwartungswert für eine reine S^{IV} = N-Doppelbindung, die beiden langen S–N-Abstände deuten auf eine S^{IV}–N-Einfachbindung ohne Doppelbindungsanteil. Nach unserem Wissen handelt es sich bei **3a** um die erste röntgenographisch untersuchte Schwefelstickstoff-Verbindung mit einem dreifach koordinierten Schwefel(IV), bei welcher die formale S^{IV} = N-Doppelbindung keine Aufweitung und damit keinen „Ylid“-Charakter zeigt. Die SN₃-Gruppierung besitzt eine pyramidale Struktur, Bindungswinkel an S 86,0°, 110,9° und 114,4°, wobei der Innenwinkel an S im Fünfring deutlich kleiner ist als die Außenwinkel.

Die C–N- und C=O-Abstände der Oxalsäurediamidgruppierung (1,36 bzw. 1,21 Å) zeigen eine Carbonsäureamid- π -Resonanz zwischen der C=O-Gruppe und dem zugehörigen

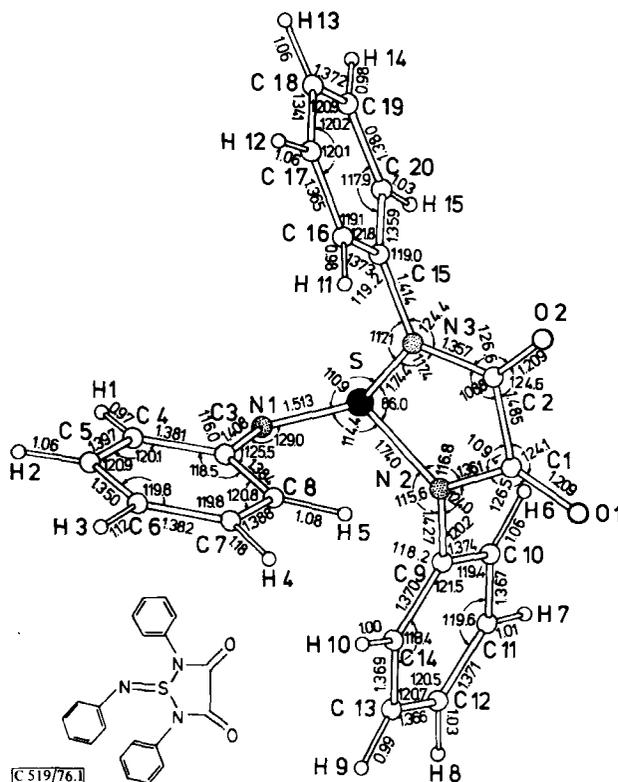


Abb. 1. Molekülstruktur von 2,5-Diphenyl-1-(phenylimino)-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**3a**). Die Standardabweichungen der angegebenen Abstände liegen im Bereich von 0.004–0.016 Å (außer C–H: 0.06–0.12 Å), diejenigen der Winkel im Bereich von 0.2–1.0°

gen Amidstickstoff an. Die C–C-Bindung zwischen den beiden Säureamidgruppierungen C(1)–C(2) weist, wenn überhaupt, dann nur einen sehr geringen Doppelbindungsanteil auf (1.485 Å). Auf Grund der Säureamid- π -Resonanz sollte man neben der sp^2 -Hybridisierung der C-Atome C(1) und C(2) auch eine solche der Stickstoffatome N(2) und N(3) annehmen, woraus eine ebene Anordnung des Fünfringes einschließlich der Carbonylsauerstoffatome O(1) und O(2) und der Phenyl-C-Atome C(9) und C(15) an N(2) und N(3) folgt, was jedoch nicht der Fall ist. Der Fünfring besitzt statt dessen eine Briefumschlagkonformation mit der Spitze am Schwefel. Aus der ebenen Gruppierung N–C(O)–C(O)–N ragt der Schwefel um 0.24 Å heraus und die C-Atome C(9) und C(15) um 0.23 bzw. 0.13 Å in die gleiche Richtung. Durch die Faltung des 5-Ringes sind die Säureamidstickstoffe etwas von sp^2 nach sp^3 umhybridisiert. Die trigonale ebene Anordnung an N(2) und N(3) entartet zu einer abgeflacht pyramidalen. Die Winkelsummen an N(2) und N(3) sind nicht mehr 360°, sondern 356.4 bzw. 358.9°.

Die Umhybridisierung der Stickstoffatome führt zu einer Verlängerung des C–N-Abstandes der Amidbindungen C(1)–N(2) und C(2)–N(3) von etwa 0,03 Å; Carbonsäureamid-C–N-Bindungslängen liegen normalerweise bei ca. 1,33 Å¹¹⁾.

Die Phenylringe an N(2) und N(3) stehen fast senkrecht zur N–C(O)–C(O)–N-Ebene. Der Phenylring an N(2) bildet mit dieser Ebene einen Winkel von 84°, derjenige an N(3) einen Winkel von 71°. Die π -Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen der Phenylringe und denjenigen der Säureamidssysteme ist daher unterbrochen. Die von den Phenylringen am Fünfring ausgehenden C–N-Bindungen – C(9)–N(2) 1,427 Å und C(15)–N(3) 1,414 Å – sind weitgehendst Einfachbindungen des Typs sp^2 – sp^2 .

Die Substituenten an der S=N-Doppelbindung S–N(1) bilden eine *cis*-Konfiguration. Der Interplanarwinkel N(2)–S–N(1)–C(3) beträgt 57°, der Winkel N(3)–S–N(1)–C(3) – 38°.

Die *cis*-Konfiguration an der S=N-Doppelbindung führt zu sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Phenylring an N(1) einerseits und den Phenylringen an N(2) und N(3) und den C- und N-Atomen des 5-Ringes andererseits. Die resultierenden engen Kontakte werden durch das Umfallen des Fünfringes in eine Briefumschlagkonformation vergrößert.

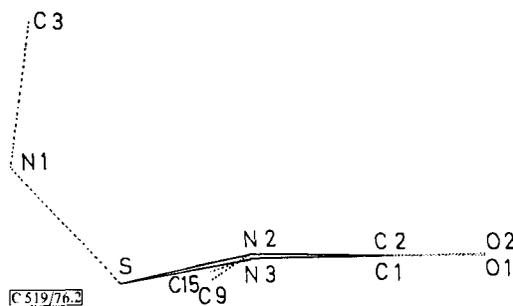


Abb. 2. Seitenansicht des 5-Ringes von 3a. Projektion in Richtung C(1)–C(2). Die Substituenten am 5-Ring sind durch unterbrochene Linien charakterisiert. Von den Phenylringen sind nur die unmittelbar an die N-Atome gebundenen C-Atome dargestellt

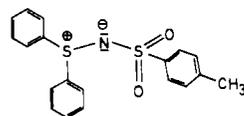
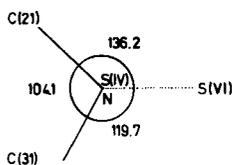
In Abb. 2 ist eine Seitenansicht des Fünfringes dargestellt. Auf Grund seiner Briefumschlagkonformation muß man bezüglich der Substituenten an S, N(2) und N(3) quasi-äquatoriale und quasi-axiale Positionen unterscheiden. Die Substituenten an diesen Atomen, die beiden Phenylreste und der Phenyliminorest, besetzen die energetisch günstigen quasi-äquatorialen Positionen. Der Phenyliminorest und die benachbarten Phenylreste stehen *trans* zueinander.

Die beschriebene sterische Spannung führt außerdem zu Winkelaufweitungen. So beträgt der zum Fünfring weisende Außenwinkel an C(3), nämlich C(8)–C(3)–N(1), 125,5°, verglichen mit dem benachbarten Außenwinkel an C(3), C(4)–C(3)–N(1), 116,0°. Auch der Winkel an N(1) ist mit 129,0° genauso wie die Außenwinkel an S (110,9 und 114,4°) deutlich aufgeweitet, wenn man mit analogen Winkeln in Verbindungen des sogenannten

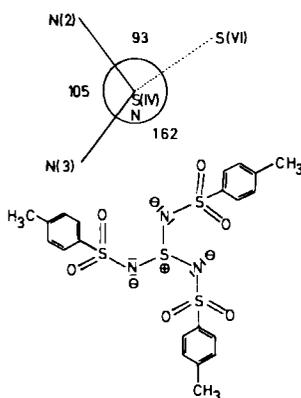
¹¹⁾ Tables of Interatomic Distances in Molecules and Ions, S. 19s, Herausgeber: The Chemical Society, London 1965.

Sulfilimintyps vergleicht, welche formale $S^{IV} = N$ -Doppelbindungen mit Ylidcharakter besitzen¹²⁻¹⁸).

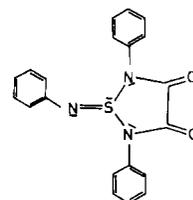
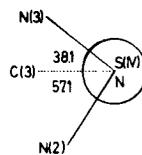
Die Winkeldeformationen und die Umhybridisierung der Säureamid-N-Atome würden vermieden, wenn man den Phenylring um die $S^{IV} = N$ -Doppelbindung um ca. 180° drehen und eine *trans*-Konfiguration an der $S = N$ -Doppelbindung einstellen würde. Aus der Tatsache, daß dennoch die *cis*-Konfiguration erzwungen wird, kann man vermuten, daß diese Konfiguration mit dem Bindungszustand dieser Bindung zusammenhängt.



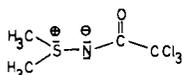
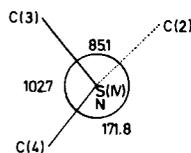
A Kálmán, B Duffin & Á Kucsman
Acta Cryst B 27, 586 (1971).



A Gieren & P. Narayanan
Acta Cryst. A 31, S120 (1975)



A Gieren & B Dederer



A Kálmán, K Sasvári & Á Kucsman,
Acta Cryst. B 29, 1241 (1973)

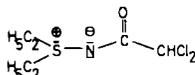
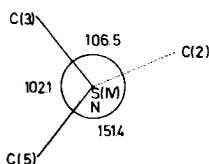


Abb. 3. Konformationen an der $S^{IV} - N$ -Bindung in Systemen mit formalen $S^{IV} = N$ -Doppelbindungen und der Koordinationszahl 3 des Schwefels

C 519/76.3

¹²⁾ A. Kálmán, Acta Crystallogr. 22, 501 (1967).

¹³⁾ A. Kálmán, B. Duffin und Á. Kucsman, Acta Crystallogr., Sect. B 27, 586 (1971).

¹⁴⁾ A. Kálmán und K. Sasvári, Cryst. Struct. Commun. 1, 243 (1972).

¹⁵⁾ A. Kálmán, K. Sasvári und Á. Kucsman, J. Chem. Soc. D 1971, 1447.

¹⁶⁾ A. Kálmán, K. Sasvári und Á. Kucsman, Acta Crystallogr., Sect. B 29, 1241 (1973).

¹⁷⁾ A. Gieren und P. Narayanan, Acta Crystallogr., Sect. A 31, 120 (1975).

¹⁸⁾ A. F. Cameron, F. D. Duncanson und D. G. Morris, Acta Crystallogr., Sect. B 32, 1998 (1976).

In Abb. 3 sind die Interplanarwinkel an den formalen $S^{IV} = N$ -Doppelbindungen in Verbindungen des vierwertigen Schwefels mit der Koordinationszahl 3 der Verbindung **3a** gegenübergestellt. Die Vergleichsverbindungen, Strukturen vom Sulfilimintyp, enthalten alle formale $S^{IV} = N$ -Doppelbindungen mit ausgeprägtem Ylidcharakter. Die $S^{IV} - N$ -Abstände sind um mehr als 0.1 \AA länger als in **3a**. Sie besitzen aber alle eine „trans“-Anordnung der Substituenten an N und S^{IV} , während in **3a** eine „cis“-Anordnung vorliegt.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, den *Farbenfabriken Bayer AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie* – sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, Herrn Dr. H. Seel und Herrn W. Schubert für die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren; Herrn Prof. Dr. H. H. Eysel und Herrn Prof. Dr. J. Weiss sei für die Ramanspektren bzw. für die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **8a** – beide Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg – sehr herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Gerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Zürich, und Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät 325. – Raman-Spektren: Gerät Cary 81, modifiziert nach Gilbert und Duyckaerts, Anregungswellenlänge 5145 \AA , Ar^+ -Laser CR 53 MG, Detektor: Photomultiplier EMI 9 558 A mit Photonenzählsystem ELSCINT. – $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E mit Fouriereinheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. – Massenspektren: Varian MAT 311, Messung der metastabilen Zerfälle nach der DADI-Methode (direct analysis of daughter ions). – Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau. – Hochdruckflüssigkeitschromatographie: Chromatograph S 100 der Firma Siemens, Säule 250 mm , Kieselgel Si 60, Elutionsmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (97:3), Druck 180 Torr , UV-Detektor Zeiss PM 2 DLC, 254 nm .

2,5-Diphenyl-1-(phenylimino)-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3a): Zur Lösung von 6.42 g (30 mmol) *N,N'*-Diphenylschwefeldiimid (**1a**) in 30 ml wasserfreiem CCl_4 werden 3.78 g (30 mmol) Oxalylchlorid (**2**) in 20 ml wasserfreiem CCl_4 getropft, wobei die Reaktionstemp. 35°C nicht übersteigen soll. Man rührt 3 h bei Raumtemp., saugt den Niederschlag ab, wäscht mit etwas CCl_4 und kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ um. Farblose Nadeln, Ausb. 4.6 g (85%), Schmp. 243 bis 244°C (Zers.).

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ $1738, 1718$; $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$ $1588, 1485$; $\text{S}=\text{N}$ 1071 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3): $\delta = 6.83\text{--}6.95$ (m, Aromaten-H, 2H), $7.09\text{--}7.39$ (m, Aromaten-H, 3H), 7.46 ppm (s, Aromaten-H, 10H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz , $[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 155.99$ (Carbonyl-C), 142.06 und $123.97\text{--}132.69$ ppm (7 Signale). – MS (70 eV): $m/e = 361$ (25.2% , M^+), 313 (5.8%), 240 (40.3%), 238 (2.4%), 222 (26.0%), 213 (81.1%), 210 (4.6%), 194 (15.3%), 139 (29.7%), 123 (88.2%), 119 (100%), 103 (13.8%), 93 (91.2%), 91 (42.3%), 90 (14.5%), 77 (68.7%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (361.4) Ber. C 66.46 H 4.18 N 11.62 S 8.87

Gef. C 66.36 H 4.10 N 11.68 S 8.74

2,5-Di-*p*-tolyl-1-(*p*-tolylimino)-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3b): Wie bei **3a** mit 2.42 g (10 mmol) *N,N'*-Di-*p*-tolylschwefeldiimid (**1b**) und 1.26 g (10 mmol) **2** in jeweils 10 ml CCl_4 : farblose Nadelchen, Ausb. 1.74 g (86%), Schmp. $223\text{--}224^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): $\text{C}=\text{O}$ $1733, 1710$; $\text{C}=\text{C}_{\text{aromat.}}$ $1579, 1498$; $\text{S}=\text{N}$ 1070 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz , CDCl_3): $\delta = 2.31$ (s, 3H, CH_3), 2.39 (s, 6H, CH_3), 6.83 (Aromaten-H, 2H), 7.08 (Aromaten-H, 2H, AA'BB'): $J = 8.8 \text{ Hz}$, 7.26 ppm (s, Aromaten-H, 8H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 Hz , $[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 156.18$ (Carbonyl-C), 20.50 (CH_3), 20.69 (CH_3), $139.59, 123.84\text{--}139.19$ ppm (Aromaten-C,

7 Signale). — MS (70 eV): $m/e = 403$ (8.8%, M^+), 355 (4.5%), 268 (72.2%), 250 (7.3%), 241 (4.8%), 227 (12.6%), 222 (5.4%), 170 (3.0%), 153 (8.9%), 149 (13.1%), 137 (31.6%), 133 (82.3%), 132 (30.0%), 107 (96.1%), 106 (100%), 91 (62.8%), 79 (26.2%), 77 (42.7%).

$C_{23}H_{21}N_3O_2S$ (403.5) Ber. C 68.46 H 5.25 N 10.41 S 7.95
Gef. C 68.08 H 5.28 N 10.35 S 7.74

2,5-Bis(4-chlorphenyl)-1-(4-chlorphenylimino)-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3c): Wie bei **3a** mit 2.83 g (10 mmol) *N,N'*-Bis(4-chlorphenyl)schwefeldiimid (**1c**) und 1.26 g (10 mmol) **2**. Farblose Nadeln, Ausb. 1.96 g (84%), Schmp. 250°C (Zers.).

IR (KBr): C=O 1736, 1714; C=C_{aromat.} 1585, 1481; S=N 1068 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.82, 7.27$ (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, je 2H), 7.33, 7.51 ppm (AA'BB', $J = 9.6$ Hz, je 4H). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 155.92$ (Carbonyl-C), 140.69, 122.28–134.19 ppm (Aromaten-C, 7 Signale). — MS (70 eV): $m/e = 463$ (6.4%, M^+), 415 (3.3%), 308 (32.5%), 290 (11.2%), 281 (23.7%), 273 (3.1%), 262 (13.7%), 247 (22.8%), 173 (21.9%), 157 (28.6%), 153 (86.3%), 137 (36.0%), 127 (100%), 125 (44.1%), 111 (27.7%), 103 (26.3%), 99 (19.6%), 90 (42.7%), 75 (27.2%).

$C_{20}H_{12}Cl_3N_3O_2S$ (464.7) Ber. C 51.68 H 2.60 Cl 22.88 N 9.04 S 6.90
Gef. C 51.93 H 2.58 Cl 22.93 N 9.02 S 6.30

2,5-Bis(4-bromphenyl)-1-(4-bromphenylimino)-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (3d): Wie bei **3a** mit 3.72 g (10 mmol) *N,N'*-Bis(4-bromphenyl)schwefeldiimid (**1d**) und 1.26 g (10 mmol) **2**; farblose Nadeln, Ausb. 2.44 g (82%), Schmp. 236–238°C.

IR (KBr): C=O 1735, 1712; C=C_{aromat.} 1573, 1477; S=N 1062 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.74, 7.40$ (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, je 2H), 7.28, 7.64 ppm (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, je 4H). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 155.73$ (Carbonyl-C), 141.02, 122.54–133.15 ppm (Aromaten-C, 7 Signale). — MS (70 eV): $m/e = 595$ (3.2%, M^+), 547 (2.4%), 396 (28.5%), 378 (5.6%), 369 (9.8%), 350 (7.3%), 291 (16.6%), 217 (14.9%), 213 (5.7%), 201 (46.8%), 197 (88.5%), 181 (22.7%), 171 (100%), 155 (37.9%), 138 (28.2%), 92 (54.1%), 91 (36.4%), 90 (38.3%), 76 (29.6%), 75 (22.7%).

$C_{20}H_{12}Br_3N_3O_2S$ (598.1) Ber. C 40.16 H 2.02 Br 40.08 N 7.02 S 5.36
Gef. C 40.43 H 2.05 Br 40.10 N 6.89 S 5.34

1-(Ethylphenylamino)-3,4-dioxo-2,5-diphenyl-1,2,5-thiadiazolidinium-tetrafluorborat (4a): Die Lösung von 1.8 g (5.0 mmol) **3a** in 50 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ wird mit 1.2 g (6.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat 14 Tage bei Raumtemp. gerührt, dann mit 50 ml wasserfreiem Ether versetzt. Bei –20°C fallen violett-schwarze Nadeln aus, nach Umkristallisation mit Aktivkohle in Acetonitril/Ether/*n*-Hexan farblose Nadeln, Ausb. 1.8 g (76%), Schmp. 240–241°C (Zers.).

IR (KBr): C–H_{alkyl} 2990, 2940; C=O 1790, 1779; C=C_{aromat.} 1590, 1488 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): Aromatenprotonen: $\delta = 6.57$ –6.68 (m, 2H), 7.36–7.48 (m, 3H), 7.78 (s, 10H), 4.40 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 0.78 ppm (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 152.86$ (Carbonyl-C), 127.61–131.85 (Aromaten-C), 43.93 (CH₂), 11.78 ppm (CH₃).

$[C_{22}H_{20}N_3O_2S]BF_4$ (477.2) Ber. C 55.37 H 4.22 N 8.80 S 6.72
Gef. C 55.13 H 4.23 N 8.83 S 6.76

2,5-Bis(4-chlorphenyl)-1-[(4-chlorphenyl)ethylamino]-3,4-dioxo-1,2,5-thiadiazolidinium-tetrafluorborat (4c): Wie bei **4a** mit 2.3 g (5.0 mmol) **3c** und 1.2 g (6.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluorborat; farblose Nadeln, Ausb. 1.8 g (62%), Schmp. 189–191°C (Zers.).

IR (KBr): C–H_{alkyl} 2985, 2936; C=O 1793, 1781; C=C_{aromat.} 1578, 1479 cm⁻¹. — ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 6.39, 7.28$ (AA'XX', $J = 8.5$ Hz, je 2H), 7.53, 7.70 (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, je 4H), 4.01 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 0.81 ppm (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃). — ¹³C-NMR (22.63 MHz,

[D₆]DMSO): $\delta = 152.61$ (Carbonyl-C), 122.28–136.72 (Aromaten-C), 44.32 (CH₂), 11.84 ppm (CH₃).

[C₂₂H₁₇Cl₃N₃O₂S]BF₄ (580.6) Ber. C 45.51 H 2.95 Cl 18.32 N 7.24 S 5.52
Gef. C 45.18 H 2.98 Cl 18.53 N 7.29 S 5.62

2,5-Bis(4-bromphenyl)-1-[(4-bromphenyl)ethylamino]-3,4-dioxo-1,2,5-thiadiazolidinium-tetrafluoroborat (**4d**): Wie bei **4a** mit 3.0 g (5.0 mmol) **3d** und 1.2 g (6.0 mmol) Triethylxonium-tetrafluoroborat; farblose Kristalle, Ausb. 2.4 g (69%), Schmp. 228–229 °C (Zers.).

IR (KBr): C–H_{alkyl} 2983, 2941; C=O 1798, 1775; C=C_{aromat.} 1590, 1488 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 6.33, 7.46$ (AA'XX', $J = 8.5$ Hz, je 2H), 7.60, 7.72 (AA'BB', $J = 8.8$ Hz, je 4H), 4.02 (q, $J = 7$ Hz, 2H, CH₂), 0.81 ppm (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH₃). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 152.73$ (Carbonyl-C), 122.58–135.98 (Aromaten-C), 44.26 (CH₂), 11.82 ppm (CH₃).

[C₂₂H₁₇Br₃N₃O₂S]BF₄ (713.95) Ber. C 37.01 H 2.40 Br 33.58 N 5.89 S 4.49
Gef. C 36.53 H 2.46 Br 33.71 N 5.94 S 4.14

2,5-Di-tert-butyl-1,1-dichlor-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**6a**): Zu einer in einer Schlenk-Apparatur unter wasserfreiem N₂ vorgelegten Lösung von 1.74 g (10 mmol) *N,N'*-Di-tert-butylschwefeldiimid (**5a**) in 10 ml wasserfreiem CCl₄ werden 1.26 g (10 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem CCl₄ so getropft, daß die Temp. von 35 °C nicht überschritten wird. Es wird $\frac{1}{2}$ h gerührt, mit 30 ml wasserfreiem *n*-Hexan versetzt und auf –20 °C abgekühlt. Gelbe, sehr hygroskopische Nadeln, umkristallisiert aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan in der Schlenk-Apparatur. Ausb. ca. 94% (ber. nach dem durch Hydrolyse entstandenen S-Oxid).

IR (CCl₄): C=O 1773, 1757 cm⁻¹. – MS (25 eV): $m/e = 301$ (4.3%, M⁺), 264 (5.1%), 230 (38.7%), 198 (19.6%), 174 (92.1%), 156 (12.7%), 142 (10.9%), 118 (86.4%), 100 (21.1%), 90 (15.4%), 84 (56.6%), 76 (11.7%), 64 (10.2%), 57 (100%), 56 (86.0%).

C₁₀H₁₈Cl₂N₂O₂S (301.3) Ber. Cl 23.54 Gef. Cl 23.16

2-tert-Butyl-1,1-dichlor-5-phenyl-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (**6b**): Wie bei **6a** mit 1.94 g (10 mmol) *N*-tert-Butyl-*N'*-phenylschwefeldiimid (**5b**) und 1.26 g (10 mmol) **2**. Gelbe, stark feuchtigkeitsempfindliche Nadeln, Ausb. ca. 92% (ber. nach der durch Hydrolyse gebildeten Menge an S-Oxid).

IR (CCl₄): C=O 1782, 1760 cm⁻¹. – MS (25 eV): $m/e = 321$ (3.4%, M⁺), 284 (3.7%), 250 (12.2%), 220 (26.3%), 218 (4.4%), 194 (46.0%), 164 (16.0%), 120 (61.9%), 119 (36.5%), 93 (28.6%), 92 (16.3%), 91 (15.4%), 77 (39.7%), 64 (12.0%), 57 (100%), 56 (12.1%).

C₁₂H₁₄Cl₂N₂O₂S (321.2) Ber. Cl 22.06 Gef. Cl 21.58

2,5-Di-tert-butyl-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxid (**7a**): Zu einer aus 1.74 g (10 mmol) *N,N'*-Di-tert-butylschwefeldiimid (**5a**) und 1.26 g (10 mmol) **2** in CCl₄ frisch hergestellten Lösung von **6a** wird 1 ml Wasser gegeben, ohne daß die Reaktionstemp. über 40 °C steigt, und das Lösungsmittel entfernt. Farblose Kristalle (aus CH₂Cl₂/*n*-Hexan), Ausb. 2.3 g (94%), Schmp. 146 °C.

IR (CCl₄): C=O 1759, 1736; S=O 1160 cm⁻¹; (KBr): C=O 1742; S=O 1160 cm⁻¹. – Raman: C=O 1750, 1728; S=O 1147 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.65$ ppm (s, CH₃). – ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl₃): $\delta = 155.73$ (Carbonyl-C), 60.06 (quartäre C-Atome), 28.05 ppm (CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 246$ (M⁺, 6.2%), 231 (4.4%), 198 (14.8%), 191 (18.3%), 190 (26.7%), 175 (14.6%), 156 (9.1%), 142 (8.2%), 135 (19.6%), 121 (8.4%), 111 (6.6%), 104 (36.5%), 100 (6.8%), 98 (6.7%), 90 (9.5%), 84 (98.0%), 64 (15.3%), 63 (6.7%), 57 (100%), 56 (96.1%), 41 (64.3%).

C₁₀H₁₈N₂O₃S (246.3) Ber. C 48.77 H 7.36 N 11.37 S 13.02
Gef. C 48.84 H 7.31 N 11.21 S 12.85

2-tert-Butyl-5-phenyl-1 λ^4 ,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion-1-oxid (7b): Wie bei **7a** mit aus 1.94 g (10 mmol) **5b** und 1.26 g (10 mmol) **2** in CCl_4 frisch hergestelltem **6b** und 1 ml Wasser. Farblose Nadeln, Ausb. 2.45 g (92%), Schmp. 127–128°C.

IR (CCl_4): C=O 1764, 1745; S=O 1174; (KBr): C=O 1755, 1728; S=O 1166 cm^{-1} . – Raman: C=O 1756, 1733; S=O 1171 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.36–7.58 ppm (m, Aromaten-H, 5H), 1.72 (s, CH_3 , 9H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 155.21, 154.23 (Carbonyl-C), 126.83, 129.89, 130.22, 131.52 (Aromaten-C), 60.72 (quartäres C), 28.19 ppm (CH_3). – MS (70 eV): m/e = 266 (8.2%), 220 (6.4%), 210 (22.7%), 164 (3.8%), 139 (20.5%), 120 (70.8%), 119 (95.1%), 104 (16.3%), 103 (13.9%), 92 (22.2%), 91 (86.0%), 84 (46.7%), 77 (21.9%), 64 (62.1%), 63 (23.5%), 57 (100%), 56 (51.1%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (266.3) Ber. C 54.13 H 5.30 N 10.52 S 12.04
Gef. C 54.58 H 5.30 N 10.45 S 12.28

2,5-Di-tert-butyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (8a): Zu einer aus 1.74 g (10 mmol) **5a** und 1.26 g (10 mmol) **2** hergestellten Lösung von **6a** in 50 ml wasserfreiem Acetonitril werden 3.0 g (20 mmol) NaI gegeben. Die Lösung färbt sich braun. Nach $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren wird entstandenes I_2 mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ reduziert, die Reaktionslösung mit Wasser auf 200 ml verdünnt, 3 mal mit 30 ml CHCl_3 extrahiert, der Chloroformauszug mit Na_2SO_4 getrocknet, das CHCl_3 entfernt und über eine Kieselgelsäule mit CH_2Cl_2 als Elutionsmittel gereinigt. Farblose Nadeln, Ausb. 2.1 g (91%), Schmp. 209–210°C.

IR (CCl_4): C=O 1711, 1676; (KBr): 1692, 1663 cm^{-1} . – Raman: C=O 1694, 1667 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.63 (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 155.14 (Carbonyl-C), 60.26 (quartäre C-Atome), 26.94 ppm (CH_3). – MS (70 eV): m/e = 230 (9.4%, M^+), 174 (28.3%), 129 (8.1%), 118 (52.7%), 111 (4.6%), 84 (39.9%), 57 (100%), 56 (85.4%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (230.3) Ber. C 52.15 H 7.88 N 12.16 S 13.92
Gef. C 52.29 H 7.96 N 12.05 S 14.09

2-tert-Butyl-5-phenyl-1,2,5-thiadiazolidin-3,4-dion (8b): Wie bei **8a** aus 1.94 g (10 mmol) **5b** und 1.26 g (10 mmol) **2** in CH_2Cl_2 über **6b**. Hellgelbe Kristalle (aus CH_2Cl_2 /n-Hexan), Ausb. 2.05 g (82%), Schmp. 126–128°C.

IR (CCl_4): C=O 1724, 1691 cm^{-1} ; (KBr): C=O 1700, 1688 cm^{-1} . – Raman: C=O 1720, 1683 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 7.36–7.68 (m, Aromaten-H), 1.69 ppm (s, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (22.63 MHz, CDCl_3): δ = 153.71 (Carbonyl-C), 123.06, 128.59, 130.02, 135.29 ppm (Aromaten-C), 60.78 (quartäres C), 26.94 ppm (CH_3). – MS (70 eV): m/e = 250 (8.8%), 220 (19.3%), 194 (77.2%), 164 (12.6%), 123 (35.7%), 120 (49.3%), 119 (25.8%), 93 (26.9%), 92 (15.2%), 91 (14.3%), 84 (6.2%), 78 (6.8%), 77 (36.7%), 64 (11.1%), 57 (100%), 56 (10.4%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (250.3) Ber. C 57.58 H 5.64 N 11.19 S 12.81
Gef. C 57.71 H 5.74 N 11.14 S 12.90

N-(4-Bromphenyl)-N'-(4-chlorphenyl)schwefeldiimid (9): Zur Lösung von 6.8 g (30 mmol) *N*-(4-Chlorphenyl)imidoschwefeldichlorid in 50 ml wasserfreiem Benzol wird unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 5.2 g (30 mmol) 4-Bromanilin und 6.1 g (0.06 mol) Triethylamin in 50 ml wasserfreiem Benzol gegeben. Es wird noch 3 h gerührt, der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Kühlen; aus Benzol/n-Hexan erhält man 7.65 g (78%) orangefarbene Nadelchen, Schmp. 73°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{BrClN}_2\text{S}$ (327.6) Ber. C 43.99 H 2.46 N 8.55 S 9.79 Cl 10.82 Br 24.39
Gef. C 43.89 H 2.42 N 8.69 S 9.48 Cl 10.55 Br 24.84

N-(4-Chlorphenyl)-*N'*-(2,4-dichlorphenyl)schwefeldiimid (10): Wie bei 9 aus 7.86 g (30 mmol) *N*-(2,4-Dichlorphenyl)imidoschwefeldichlorid, 3.8 g (30 mmol) 4-Chloranilin und 6.1 g (60 mmol) Triethylamin. Rote Nadeln, Ausb. 7.6 g (80%).

$C_{12}H_7Cl_3N_2S$ (317.6) Ber. C 45.38 H 2.22 Cl 33.49 N 8.82 S 10.09
Gef. C 45.54 H 2.19 Cl 33.35 N 8.83 S 9.99

N-(2,4-Dichlorphenyl)-*N'*-*p*-tolylschwefeldiimid (11): Wie bei 9 aus 7.86 g (30 mmol) *N*-(2,4-Dichlorphenyl)imidoschwefeldichlorid, 3.2 g (30 mmol) *p*-Toluidin und 6.1 g (60 mmol) Triethylamin. Tiefrote Kristalle, Ausb. 6.95 g (72%), Schmp. 41°C.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2S$ (297.2) Ber. C 52.54 H 3.39 Cl 23.85 N 9.43 S 10.79
Gef. C 52.51 H 3.45 Cl 23.38 N 9.20 S 10.24

N-(4-Ethoxycarbonylphenyl)-*N'*-*p*-tolylschwefeldiimid (12): Wie bei 9 aus 5.3 g (20 mmol) *N*-(4-Ethoxycarbonylphenyl)imidoschwefeldichlorid, 2.2 g (20 mmol) *p*-Toluidin und 4.1 g (40 mmol) Triethylamin. Dunkelrote Kristalle, Ausb. 3.84 g (64%), Schmp. 59°C.

$C_{16}H_{16}N_2O_2S$ (300.5) Ber. C 63.98 H 5.37 N 9.33 S 10.67
Gef. C 64.06 H 5.31 N 9.32 S 10.54

N-(3-Nitrophenyl)-*N'*-*p*-tolylschwefeldiimid (13): Wie bei 9 aus 7.2 g (30 mmol) *N*-(3-Nitrophenyl)imidoschwefeldichlorid, 3.2 g (30 mmol) *p*-Toluidin und 6.1 g (60 mmol) Triethylamin. Orange Kristalle, Ausb. 5.82 g (71%), Schmp. 68°C.

$C_{13}H_{11}N_3O_2S$ (273.3) Ber. C 57.13 H 4.06 N 15.38 S 11.73
Gef. C 57.19 H 4.01 N 15.38 S 11.87

[519/76]