

Reaktionen von Schwefeldiimiden mit bifunktionellen Säurechloriden, II<sup>1)</sup>

## Synthesen von 5-Oxo-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol und 5-Acylimino-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazolen

Richard Neidlein\*, Peter Leinberger, Alfred Gieren\* und Bernhard Dederer<sup>1-4)</sup>

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 9. Mai 1977

Die Reaktion von Chlor mit Acyl-isothiocyanaten führt zu den *N*-Acyl-1-(chlorthio)formimidoylchloriden **1d–h**; *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2**) konnte mit 1-(Chlorthio)formylchlorid (**3**) zu 5-Oxo-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (**4**) gespalten werden, mit **1a–h** zu 5-Acylimino-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazolen **6a–h**; **6d** wurde mit Fluorsulfonsäure-methylester (**7**) zu **8** alkyliert. Über die Röntgenstrukturanalyse von **6b** wird berichtet.

### Reactions of Sulfur Diimides with Bifunctional Acyl Chlorides, II<sup>1)</sup>

#### Syntheses of 5-Oxo-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazole and 5-Acylimino-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazoles

Acyl isothiocyanates react with chlorine to give the *N*-acyl-1-(chlorothio)formimidoyl chlorides **1d–h**; *N,N'*-bis(trimethylsilyl)sulfur diimide (**2**) reacts with 1-(chlorothio)formyl chloride (**3**) to yield 5-oxo-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazole (**4**), with **1a–h** to form the 5-acylimino-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazoles **6a–h**. **6d** was alkylated at the carbonyl group by methyl fluorosulfonate (**7**) to give **8**. The X-ray structure analysis of **6b** is discussed.

In Fortführung unserer Untersuchungen über substituierte Schwefeldiimide untersuchten wir das Reaktionsverhalten von bifunktionellen Säurechloriden **1** gegenüber den genannten Heterocumulenen. Zunächst haben wir die bisher noch unbekanntenen *N*-Acyl-1-(chlorthio)formimidoyl-chloride **1d–h** durch Addition von Chlor an die Acylisothiocyanate hergestellt<sup>5)</sup>; **1a–h** wurden zu Spaltungsreaktionen von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2**) eingesetzt.

Zunächst wurde **2** in wasserfreiem CCl<sub>4</sub> mit der äquivalenten Menge 1-(Chlorthio)formyl-chlorid (**3**) bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht; die Reaktion verlief exotherm – die Reaktionstemperatur sollte 35°C nicht übersteigen –, und es entstand der fünfgliedrige Heterocyclus **4** unter gleichzeitiger Bildung von 2 mol Chlortrimethylsilan (**5**).

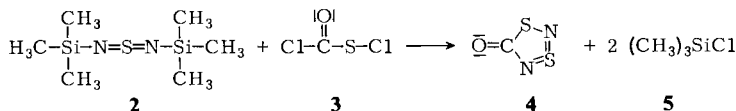
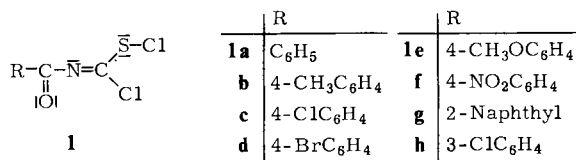
<sup>1)</sup> I. Mittel.: R. Neidlein, P. Leinberger, A. Gieren und B. Dederer, Chem. Ber. **110**, 3149 (1977).

<sup>2)</sup> P. Leinberger, Dissertation, Univ. Heidelberg 1976.

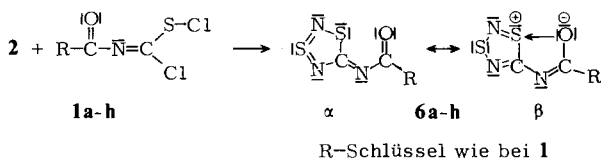
<sup>3)</sup> R. Neidlein und P. Leinberger, Angew. Chem. **87**, 811 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975).

<sup>4)</sup> R. Neidlein und P. Leinberger, Chem.-Ztg. **99**, 465 (1975).

<sup>5)</sup> R. Neidlein und W. Haussmann, Arch. Pharm. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **300**, 609 (1967).

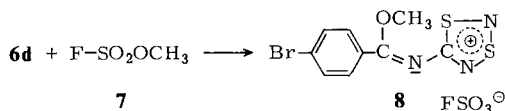


Wurden anstelle von **3** die *N*-Acyl-1-(chlorthio)formimidoyl-chloride **1** als bifunktionelle Säurechloride eingesetzt, so bildeten sich unter analogen Reaktionsbedingungen in Ausbeuten zwischen 70–80% die 5-Acylimino-5*H*-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazole **6** als gelbe, gut kristallisierende Verbindungen.



Um über die intramolekularen Verhältnisse der Verbindungen **6** Aufschluß zu erhalten, wurde von **6b** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Die Verbindung **4** konnte sowohl mit Fluorsulfonsäureester als auch mit anderen Alkylierungsmitteln nicht alkyliert und damit nicht in ein Kation übergeführt werden. Eine Alkylierung von **6d** mit Fluorsulfonsäure-methylester (**7**) war hingegen möglich, was aufgrund der röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse verständlich erscheint, denn der C–O-Bindungsabstand in **6b** liegt mit 1.243 Å in der Größenordnung der C–O-Abstände in Carboxylaten; dies läßt die Annahme einer negativen Partialladung am Sauerstoffatom (**6b/β**) zu und daher auch dessen leichte Alkylierbarkeit.



So wurde 5-(4-Brombenzoylimino)-5*H*-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (**6d**) durch Fluorsulfonsäure-methylester (**7**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Methylierung am Sauerstoffatom in das Salz **8** übergeführt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8** in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D zeigte am Singulett der CH<sub>3</sub>-Protonen, bei δ = 4,61, daß Monomethylierung am Sauerstoff eingetreten war. Die CH<sub>3</sub>-Protonen eines *N*-Methylamids erscheinen bei δ = 2,8–3,0<sup>6)</sup> und die eines quartären Ammoniumsalzes bei δ = 3,2<sup>6)</sup>. Die Protonen entsprechender Sauerstoffverbindungen

<sup>6)</sup> H. Friebohn, <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, S. 61, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1974.



1.243 Å in der Größenordnung der C–O-Abstände in Carboxylaten, woraus man auf eine negative Partialladung am Sauerstoff schließen kann, die sich auch in dessen leichter Alkylierbarkeit äußert. Der Abzug von Elektronendichte aus dem 5*H*-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-Dithiadiazol-Ring führt zu einer Verlängerung der S–N-Abstände im SN<sub>2</sub>-System (1.580 und 1.555 Å). Normalerweise liegen die S–N-Abstände bei Schwefeldiimiden im Bereich von 1.52–1.54 Å<sup>8–11</sup>).

Die Verminderung der Elektronendichte im SN<sub>2</sub>-System wird teilweise ausgeglichen durch einen Elektronendichteabzug vom S<sup>II</sup>-Schwefel, was sich in einer Verkürzung der formalen S<sup>II</sup>–N-Einfachbindung auf 1.659 Å dokumentiert. Die Elektronenabgabe von S<sup>II</sup> in Richtung auf das SN<sub>2</sub>-System ist wohl auch die Ursache für die kleine, jedoch signifikante Bindungslängendifferenz von 0.025 Å im SN<sub>2</sub>-Fragment. Die formale S<sup>II</sup>–C-Bindung ist 1.788 Å lang. Sie ist geringfügig kürzer als der Erwartungswert für eine Einfachbindung, weshalb ein kleiner Doppelbindungsanteil nicht auszuschließen ist. Auch der Benzolring ist in die π-Resonanz einbezogen, wofür neben seiner koplanaren Anordnung der exocyclische C–C-Abstand (1.472 Å) zum Carbonyl-C-Atom spricht.

Die Resonanzformel **6b/β** kann auch noch ein anderes sehr interessantes Strukturphänomen erklären. Der S<sup>II</sup>–O-Abstand beträgt 2.305 Å. Er ist damit zwar deutlich länger als ein Einfachbindungsabstand, jedoch wesentlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (3.25 Å). Es liegt hier zweifellos eine S–O-Bindung mit einem überlangen Bindungsabstand vor, weshalb die Struktur nicht als mono-heterocyclisches sondern als bi-heterocyclisches System aufzufassen ist.

Vergleichbar lange S–O-Bindungen, die ebenfalls einen 5-Ring-Heterocyclus schließen, wurden bereits bei einigen anderen Molekülsystemen röntgenographisch gefunden<sup>12–15</sup>). In unserem Fall läßt sich die lange S–O-Bindung, wie in Grenzformel **6b/β** angedeutet, als ein „eingefrorener“ nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffes auf den Schwefel erklären. Dieser nucleophile Angriff des O<sup>δ-</sup> auf den S<sup>δ+</sup> erklärt auch zwanglos die gefundenen Konfigurationen an den vom Acylamid-Stickstoff ausgehenden C–N-Bindungen, welche den Ringschluß über S–O ermöglichen.

Der BASF Aktiengesellschaft, der 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 <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, der Hoechst Aktiengesellschaft für die Lieferung von Chemikalien.

<sup>8</sup>) G. Leandri, V. Busetti, G. Valle und M. Mammi, J. Chem. Soc. D **1970**, 413.

<sup>9</sup>) A. Gieren und F. Pertlik, Angew. Chem. **88**, 852 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 782 (1976).

<sup>10</sup>) A. Gieren und F. Pertlik, Abstracts of the Second European Crystallographic Meeting, Keszthely (Ungarn) 1974, S. 303.

<sup>11</sup>) A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky und E. Janßen, Angew. Chem. **88**, 853 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 783 (1976).

<sup>12</sup>) P. L. Johnson, K. I. G. Reid und I. C. Paul, J. Chem. Soc. B **1971**, 946, und dort zitierte Literatur.

<sup>13</sup>) R. Pinel, Y. Molier, E. C. Llaguno und I. C. Paul, J. Chem. Soc. D **1971**, 1352.

<sup>14</sup>) E. C. Llaguno, I. C. Paul, R. Pinel und Y. Molier, Tetrahedron Lett. **1972**, 4687.

<sup>15</sup>) I. Leban, Acta Crystallogr., Sect. B **32**, 1601 (1976).

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktgerät nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, Zürich, und Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Gerät. —  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90 E mit Fouriereinheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe-Forchheim. — Massenspektren: Varian MAT 311, die Messung der metastabilen Zerfälle erfolgte nach der DADI-Methode (direct analysis of daughter-ions). — Die Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau, ausgeführt.

*N*-(4-Brombenzoyl)-1-(chlorthio)formimidoyl-chlorid (**1d**): Zu 24,2 g (0,1 mol) 4-Brombenzoyl-isothiocyanat in 20 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  wird eine Lösung von 7,1 g (0,1 mol) Chlor in 50 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  gegeben. Das Gemisch läßt man 6 h bei Raumtemp. stehen, anschließend über Nacht im Eisfach des Kühlschranks, Niederschlag aus farblosen Nadeln, die aus wasserfreiem  $\text{CCl}_4/n$ -Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 21,6 g (69%); Schmp. 108–109°C.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{BrCl}_2\text{NOS}$  (313,0) Ber. C 30,70 H 1,29 Br 25,53 Cl 22,65 N 4,48 S 10,24  
Gef. C 30,82 H 1,19 Br 24,79 Cl 22,43 N 4,47 S 10,05

1-Chlorthio-*N*-(4-methoxybenzoyl)formimidoyl-chlorid (**1e**): Wie bei **1d** aus 19,3 g (0,1 mol) 4-Methoxybenzoyl-isothiocyanat und 7,1 g (0,1 mol) Chlor; hellgelbe Nadeln. Ausb. 18,5 g (70%); Schmp. 105–106°C.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$  (264,1) Ber. C 40,90 H 2,67 Cl 26,85 N 5,30 S 12,14  
Gef. C 40,83 H 2,56 Cl 26,53 N 5,56 S 12,70

1-Chlorthio-*N*-(4-nitrobenzoyl)formimidoyl-chlorid (**1f**): Wie bei **1d** aus 20,8 g (0,1 mol) 4-Nitrobenzoyl-isothiocyanat und 7,1 g (0,1 mol) Chlor; hellgelbe Blättchen. Ausb. 20,1 g (72%); Schmp. 112–114°C.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$  (279,1) Ber. C 34,43 H 1,44 Cl 25,41 N 10,04 S 11,49  
Gef. C 35,13 H 1,41 Cl 26,02 N 10,15 S 11,42

1-Chlorthio-*N*-(2-naphthoyl)formimidoyl-chlorid (**1g**): Wie bei **1d** aus 21,3 g (0,1 mol) 2-Naphthoyl-isothiocyanat und 7,1 g (0,1 mol) Chlor; hellgelbe Nadeln. Ausb. 21,0 g (74%); Schmp. 100–102°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NOS}$  (284,1) Ber. C 50,72 H 2,48 Cl 24,95 N 4,93 S 11,28  
Gef. C 51,41 H 2,53 Cl 24,60 N 4,87 S 11,52

*N*-(3-Chlorbenzoyl)-1-(chlorthio)formimidoyl-chlorid (**1h**): Wie bei **1d** aus 19,8 g (0,1 mol) 3-Chlorbenzoyl-isothiocyanat und 7,1 g (0,1 mol) Chlor; farblose Kristalle. Ausb. 17,7 g (66%); Schmp. 92–94°C.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NOS}$  (268,5) Ber. C 35,78 H 1,50 Cl 39,61 N 5,22 S 11,94  
Gef. C 35,31 H 1,41 Cl 39,70 N 5,21 S 11,84

5-Oxo-5*H*-1,3,4,2,4-dithiadiazol (**4**): Zu 4,12 g (0,02 mol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2**) in 20 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  werden langsam 2,6 g (0,02 mol) 1-(Chlorthio)formyl-chlorid (**3**) in 30 ml wasserfreiem  $\text{CCl}_4$  getropft; die Lösung erwärmt sich auf 35°C. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. werden 50 ml wasserfreies *n*-Hexan zugegeben. Von dem schwarzen, teerartigen Rückstand wird die überstehende, leicht rötliche Lösung abfiltriert; im Kühlschrank fallen gelbe Kristalle als Rohprodukt aus, die in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und nach Zugabe von *n*-Hexan im Kühlschrank wieder ausgefällt werden; gelbe Nadeln. Ausb. 1,1 g (46%); Schmp. 41°C.

IR ( $\text{CS}_2$ ): C=O 1702  $\text{cm}^{-1}$ . — MS (80 eV):  $m/e$  (%) = 120 (96,1,  $\text{M}^+$ ), 92 (7,3), 78 (100), 76 (80,2), 74 (9,5), 66 (6,4), 60 (10,1), 52 (6,3), 48 (14,0), 46 (96,4), 44 (41,6), 43 (41,4), 42 (16,7), 32 (60,9), 28 (96,8).

$\text{CN}_2\text{OS}_2$  (120,1) Ber. C 10,01 N 23,32 S 53,37 Gef. C 10,02 N 23,63 S 53,10

**5-Benzoylimino-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6a):** Zu 2.34 g (0.01 mol) *N*-Benzoyl-1-(chlorthio)-formimidoyl-chlorid (**1a**)<sup>5)</sup> in 20 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub> werden langsam 2.06 g (0.01 mol) *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid (**2**), gelöst in 20 ml wasserfreiem CCl<sub>4</sub>, getropft. Nach Verfärbung der Reaktionslösung über Rot nach Braun kommt es zu einer gelben, körnigen Fällung, die sich im Verlauf von 16 stdg. Rühren noch verstärkt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit wasserfreiem Petrolether gewaschen und aus wasserfreiem Acetonitril umkristallisiert; gelbe Nadeln. Ausb. 1.6 g (71%); Schmp. 142°C.

IR (KBr): 1588, 1542 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 223 (8.4, M<sup>+</sup>), 177 (15.2), 105 (98.5), 103 (5.6), 78 (10.7), 77 (100), 64 (10.9), 51 (24.3), 50 (12.2), 46 (7.3).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (223.3) Ber. C 43.04 H 2.26 N 18.82 S 28.72  
Gef. C 43.06 H 2.25 N 19.05 S 29.13

**5-(4-Methylbenzoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6b):** Wie bei **6a** aus 2.48 g (0.01 mol) 1-Chlorthio-*N*-(*p*-toluoyl)formimidoyl-chlorid (**1b**)<sup>5)</sup> und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Nadeln. Ausb. 1.71 g (72%); Schmp. 167–168°C.

IR (KBr): 1581, 1532 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 237 (10.5, M<sup>+</sup>), 191 (8.7), 119 (100), 117 (6.4), 91 (51.6), 78 (5.9), 65 (23.4), 64 (6.1), 46 (7.3).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (237.3) Ber. C 45.55 H 2.97 N 17.71 S 27.02  
Gef. C 45.61 H 3.15 N 17.40 S 26.90

**5-(4-Chlorbenzoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6c):** Wie bei **6a** aus 2.68 g (0.01 mol) *N*-(4-Chlorbenzoyl)-1-(chlorthio)formimidoyl-chlorid (**1c**)<sup>5)</sup> und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Blättchen. Ausb. 1.9 g (74%); Schmp. 190–191°C.

IR (KBr): 1579, 1530 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 257 (8.9, M<sup>+</sup>), 211 (11.3), 139 (100), 137 (6.2), 111 (31.4), 78 (9.8), 76 (5.2), 75 (24.8), 64 (4.7).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>ClN<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (257.6) Ber. C 37.26 H 1.56 Cl 13.76 N 16.31 S 24.89  
Gef. C 37.15 H 1.56 Cl 13.82 N 16.23 S 24.67

**5-(4-Brombenzoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6d):** Wie bei **6a** aus 3.13 g (0.01 mol) **1d** und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Nadeln. Ausb. 2.3 g (76%); Schmp. 206–208°C.

IR (KBr): 1585, 1532 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 301 (8.2, M<sup>+</sup>), 255 (10.4), 183 (100), 181 (6.7), 155 (46.3), 149 (5.4), 139 (11.8), 119 (8.7), 102 (7.5), 78 (10.4), 76 (42.5), 75 (36.2).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>BrN<sub>3</sub>OS<sub>2</sub> (302.1) Ber. C 31.80 H 1.32 Br 26.44 N 13.91 S 21.22  
Gef. C 31.94 H 1.32 Br 26.47 N 13.74 S 21.23

**5-(4-Methoxybenzoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6e):** Wie bei **6a** aus 2.64 g (0.01 mol) **1e** und 2.06 g (0.01 mol) **2**; orange-gelbe Nadeln. Ausb. 1.85 g (73%); Schmp. 160°C.

IR (KBr): 1583, 1530 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 253 (30.1, M<sup>+</sup>), 207 (5.7), 194 (5.4), 176 (10.0), 135 (100), 131 (11.8), 120 (12.3), 107 (81.5), 92 (43.4), 78 (21.1), 77 (64.6), 76 (13.6).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (253.3) Ber. C 42.68 H 2.79 N 16.59 S 25.31  
Gef. C 42.64 H 2.77 N 16.52 S 25.32

**5-(4-Nitrobenzoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6f):** Wie bei **6a** aus 2.79 g (0.01 mol) **1f** und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Nadeln. Ausb. 1.88 g (70%); Schmp. 219–220°C.

IR (KBr): 1572, 1525 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=N). — MS (80 eV): *m/e* (%) = 268 (17.3, M<sup>+</sup>), 222 (30.1), 150 (100), 120 (8.7), 104 (34.6), 92 (36.8), 78 (42.1), 76 (70.4), 75 (28.3).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (268.2) Ber. C 35.82 H 1.50 N 20.89 S 23.90  
Gef. C 36.26 H 1.52 N 20.65 S 23.48

**5-(2-Naphthoylimino)-5H-1,3λ<sup>4</sup>,2,4-dithiadiazol (6g):** Wie bei **6a** aus 2.84 g (0.01 mol) **1g** und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Nadeln. Ausb. 2.1 g (77%); Schmp. 188–189°C.

IR (KBr): 1576, 1536  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, C=N). – MS (80 eV):  $m/e$  (%) = 273 (16.2), 230 (3.1), 227 (6.8), 196 (12.4), 172 (8.5), 171 (7.8), 155 (100), 153 (8.4), 127 (96.3), 126 (15.7), 115 (7.5), 101 (9.3), 87 (7.4), 78 (14.6), 77 (26.4), 76 (10.3), 75 (14.9).

$\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{OS}_2$  (273.3) Ber. C 52.73 H 2.58 N 15.37 S 23.46

Gef. C 52.61 H 2.58 N 15.32 S 23.11

5-(3-Chlorbenzoylimino)-5H-1,3 $\lambda^4$ ,2,4-dithiadiazol (**6h**): Wie bei **6a** aus 2.68 g (0.01 mol) **1h** und 2.06 g (0.01 mol) **2**; gelbe Nadeln. Ausb. 1.85 g (72%); Schmp. 193 °C.

IR (KBr): 1577, 1530  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, C=N). – MS (80 eV):  $m/e$  (%) = 257 (12.4), 211 (14.3), 139 (100), 137 (10.8), 111 (82.7), 78 (22.0), 76 (16.3), 75 (30.4).

$\text{C}_8\text{H}_4\text{ClN}_3\text{OS}_2$  (257.6) Ber. C 37.26 H 1.56 Cl 13.76 N 16.31 S 24.89

Gef. C 37.45 H 1.54 Cl 14.17 N 16.46 S 25.23

5-[(4-Brom- $\alpha$ -methoxybenzyliden)amino]-1,3,2,4-dithiadiazolium-fluorsulfonat (**8**): Zu einer Lösung von 0.61 g (0.002 mol) **6d** in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 0.36 g (0.003 mol) Fluor-sulfonsäure-methylester (**7**) gegeben, 6 d bei Raumtemp. gerührt und der nach Zugabe von 20 ml wasserfreiem n-Hexan gebildete Niederschlag abgesaugt. Zur Umkristallisation löst man in wenig wasserfreiem Acetonitril und fällt mit Ether/n-Hexan (1:1) aus; farblose Kristalle. Ausb. 440 mg (53%); Schmp. 120 °C (Zers.).

IR (Nujol): C=N 1638  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ):  $\delta$  = 4.61 (s,  $\text{CH}_3$ ), 8.13 bzw. 8.28 (AA'BB', je 2 arom. H,  $J$  = 8.8 Hz).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{BrFN}_3\text{O}_4\text{S}_3$  (416.2) Ber. C 25.97 H 1.70 Br 19.20 N 10.10 S 23.11

Gef. C 26.40 H 1.87 Br 19.26 N 10.26 S 22.65

[150/77]