

Über die Zerfallsprodukte von Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolinen

Joachim Goerdeler*, Jürgen Haag¹⁾ und Wilfried Löbach²⁾

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. Juli 1978

Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazoline (**2**) sind häufig schon bei Raumtemperatur instabil, besonders solche mit $R' =$ Alkyl oder H. Im Falle der Verbindungen **2**, $R =$ Aryl, $R' =$ Alkyl, vereinigen sich zwei Moleküle unter Austritt von einem Atom Schwefel zu den Thiadiazolidinen **3**. Letztere können gezielt auch aus **2** und Imidoylcarbodiimiden oder aus Schwefel und Imidoylcarbodiimid hergestellt werden. Der Zerfall von **2**, $R =$ Phenyl, $R' =$ H, liefert über eine unbekanntes rote Zwischenverbindung das *N*-Cyanbenzamidin **9b**. Aus den Versuchen und Vergleichen wird abgeleitet, daß Fragmentierbarkeit derartiger Moleküle in Schwefel und ein Acyl-heterocumulene Voraussetzung für den leichten Zerfall sind.

Decomposition Products of Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolines

Imino- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolines (**2**) are often instable, even at ambient temperature, especially those with $R' =$ alkyl or H. In case of **2**, $R =$ aryl, $R' =$ alkyl, two molecules combine with loss of one atom sulfur to yield the thiadiazolidines **3**. The latter can be prepared alternatively from **2** and imidoylcarbodiimide or from sulfur and imidoylcarbodiimide. The decomposition of **2**, $R =$ phenyl, $R' =$ H, afforded the *N*-cyanobenzamidine **9b** via an unknown red intermediate. From experiments and comparisons it is deduced that the possibility of fragmentation into sulfur and an acyl heterocumulene is a prerequisite for an easy decomposition of such a kind of molecules.

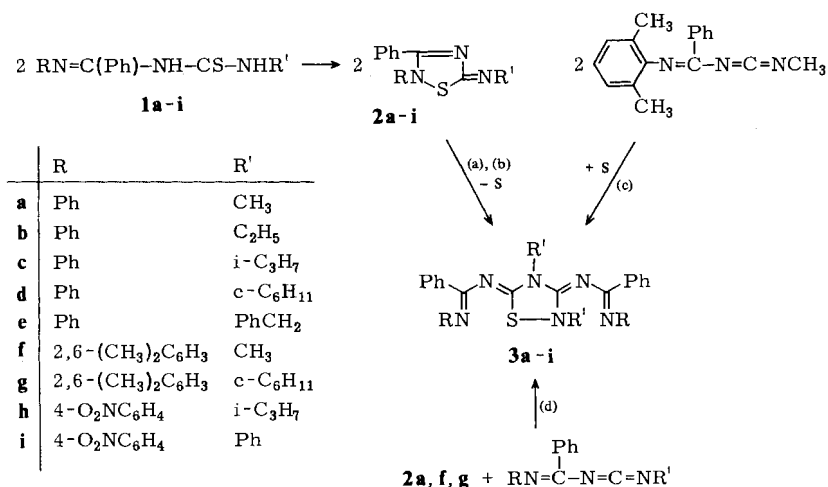
Schon in einer anderen Mitteilung³⁾ wurde erwähnt, daß die Isolierung von Imino-thiadiazolen **2**, die in Form ihrer stabilen Salze aus Imidoyl-thioharnstoffen **1** leicht hergestellt werden können, oft nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen gelingt. Im folgenden möchten wir hierzu Näheres mitteilen.

Für die Stabilität ist hauptsächlich der Substituent R' an der exocyclischen Imino-gruppe ausschlaggebend. Verhältnismäßig stabil sind Basen mit Phenylimino-Gruppe (geprüft an 11 Verbindungen, Ausnahme: **2i**), instabil solche mit Alkylimino-Gruppe (geprüft an 14 Verbindungen). Im Fall **2**, $R = R' =$ Alkyl, führt die spontane Weiterreaktion zu uneinheitlichen Ölen; bei **2**, $R =$ Aryl, $R' =$ Alkyl, wurden dagegen in oft recht guter Ausbeute die neuen Verbindungen **3** erhalten.

Ihre Untersuchung zeigte, daß sie durch Reaktion von zwei Molekülen **2** unter Austritt von einem Atom Schwefel entstanden sind. Diese Erkenntnis führte zu zwei weiteren Herstellungsverfahren (s. Schema 1).

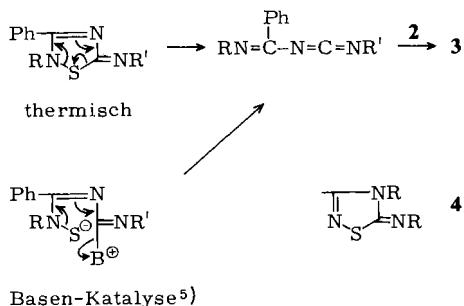
Die Bildung der Verbindungen **3** nach Verfahren (a), (b) erfolgt nach Freisetzen der Basen **2** aus ihren Salzen durch Stehenlassen oder kurzes Erhitzen der Lösungen. Alternativ kann auch die isolierte Base „trocken“ erhitzt werden. Eine Probe von z. B. **2a** schmilzt auf

Schema 1



der Kofler-Heizbank bei ca. 130°C und erstarrt sogleich, der neue Schmelzpunkt liegt bei ca. 204°C. Beläßt man eine Probe bei 80°C (ca. 2 min), so zeigt sie danach nur den hohen Schmelzpunkt. Bei Verfahren (d) läßt man die Lösung der Komponenten einige Zeit stehen, bei (c) ist Erhitzen unter Zusatz von Triethylamin notwendig.

Mechanistisch vermuten wir bei Verfahren (a), (b) eine thermische oder basenkatalysierte Abspaltung von Schwefel aus **2** unter Bildung von Imidoylcarbodiimid, das mit noch vorhandenem **2** zum Addukt **3** im Sinne von Verfahren (d) reagiert⁴⁾.

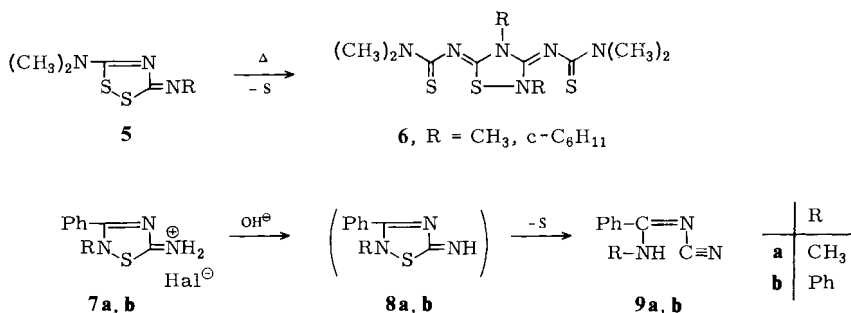


In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei der Reaktion von **2c**, **d** intermediär IR-Banden bei 2140 cm⁻¹ (CHCl₃) beobachtet wurden, die im charakteristischen Bereich der Imidoylcarbodiimide liegen⁶⁾. Die Verhältnisse mögen zum Teil komplizierter sein, als sie die angeführte Reaktionsfolge darstellt. Z. B. wurde im Fall der Reaktion von **2a** zuerst ein Rohprodukt erhalten, dessen ¹H-NMR- und IR-Spektrum nicht übereinstimmte mit denen von **3a** (das dann jedoch beim Umkristallisieren entstand). Aus **2e** bildete sich beim „trocknen“ Erhitzen auf 60°C ein isolierbares Dimeres, das bei 2stündigem Erhitzen in siedendem Ethanol **3e** lieferte.

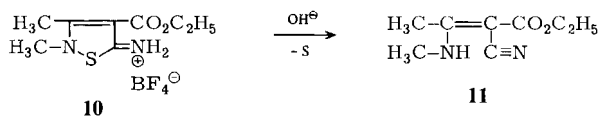
Mit der Instabilität der Basen **2** kontrastiert die thermische Beständigkeit der isomeren 5-Imino- Δ^2 -thiadiazoline **4**⁷⁾.

Diese Verbindungen sind nicht in der Lage, nach einem cyclischen Mechanismus obiger Art Schwefel abzuspalten (die alternativ mögliche Fragmentierung in Nitril, Schwefel und einfaches Carbodiimid erfordert offenbar eine höhere Aktivierungsenthalpie).

Dagegen fanden *Oliver und Flippen*⁸⁾, daß manche Imino-1,2,4-dithiazole eine der Umsetzung **2** \rightarrow **3** ganz entsprechende Kondensation **5** \rightarrow **6** eingehen⁹⁾. – Schon früher hatte *Weber*¹⁰⁾ festgestellt, daß Thiadiazolium-Salze **7** beim Behandeln mit Base *N*-Cyanbenzamidine **9** bilden¹¹⁾.

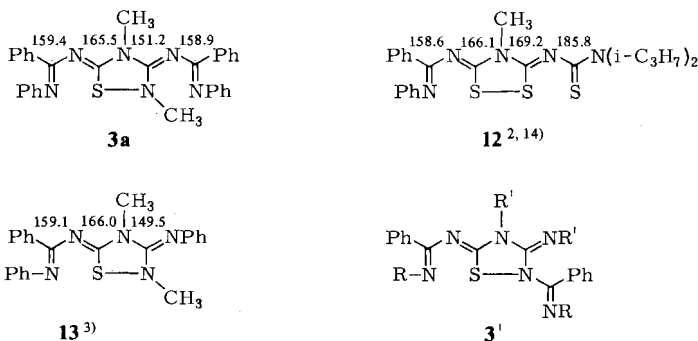


Eine Untersuchung dieses Vorganges bei **7b** zeigte nun, daß intermediär eine instabile rote Substanz auftritt, die noch Schwefel enthält und beim Ansäuern teilweise **7b** zurückbildet (maximal zu 25%); ihre Reindarstellung gelang nicht. Sicher handelt es sich nicht um die Base **8b** (Farbe!), vielleicht dagegen um einen Komplex aus **8b** und **9b**. Dazu sei erwähnt, daß auch Imino-isothiazoline **10** analog zerfallen¹²⁾. Eine nähere Untersuchung des Vorganges unterblieb bisher¹³⁾.



Eigenschaften der Verbindungen **3**

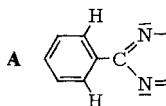
Die gelben kristallinen haltbaren Verbindungen schmelzen ziemlich hoch unter Zersetzung. Sie sind unter Entfärbung reversibel in verdünnten Säuren löslich, gegen Alkali



weitgehend resistent. Von Triphenylphosphan oder Trialkylphosphit werden sie bei Raumtemperatur nicht verändert.

Ihre IR-Spektren (CHCl_3) weisen im Doppelbindungsteil vier starke Banden in folgenden Bereichen auf: 1600–1630, 1575–1590, 1540–1560 und 1500–1530 cm^{-1} . Diese Absorptionen sind sehr ähnlich denen von Addukten einfacher Carbodiimide und **2**³⁾. Wegen der Ähnlichkeit der ^{13}C -NMR-Spektren (CDCl_3) mit denen der Vergleichssubstanzen **12** und **13** und wegen der fast gleichen Lage der Signale der beiden Benzimidoyl-Gruppen in **3a** bevorzugen wir die angegebene Konstitutionsformel vor der an sich auch möglichen Formel 3'. Für Isomeren-Gemische ergaben sich keine Hinweise.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen fällt auf, daß das Signal der beiden *ortho*-Protonen einer Benzimidoyl-Gruppe deutlich von den übrigen Arylprotonen abgesetzt ist (zu tieferem Feld). Das gleiche Phänomen zeigen auch Imidoylcarbodiimide. Wir führen es auf die koplanare Gruppierung **A** zurück.



Für die Förderung unserer Arbeiten danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, und der *Bayer AG*, Leverkusen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop, korrigiert. — Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach dem Aufstreuen. — Molmassen: Dampfdruckosmometer.

1. Imidoyl-thioharnstoffe **1**

1d¹⁵⁾, **g**⁶⁾, **i**³⁾ sind schon beschrieben. Die übrigen wurden analog Lit.³⁾ aus dem Imidoylchlorid¹⁶⁾ mit äquivalenten Mengen Natriumthiocyanat und Amin in Aceton hergestellt.

N-Methyl-*N'*-(*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1a**): Aus 21.6 g (0.10 mol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 10.0 g wäßr. 30proz. Methylamin-Lösung (0.1 mol). Ausb. 19.0 g (72%) farblose Prismen (aus Ethanol), Schmp. 140°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$ (268.4) Ber. N 15.60 S 11.90 Gef. N 15.58 S 11.95

N-Ethyl-*N'*-(*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1b**): Aus 21.6 g (0.10 mol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 10.0 g (0.1 mol) wäßr. 50proz. Ethylamin-Lösung. Ausb. 26.5 g (94%) große farblose, rautenförmige Kristalle (aus Essigester), Schmp. 133°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{S}$ (283.4) Ber. N 14.83 S 11.31 Gef. N 14.98 S 11.28

N-Isopropyl-*N'*-(*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1c**): Aus 21.6 g (0.10 mol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 6.0 g (0.1 mol) Isopropylamin. Ausb. 26.0 g (88%) feine farblose Nadeln (aus Ethanol), Schmp. ca. 163°C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (297.4) Ber. N 14.13 S 10.78 Gef. N 14.08 S 11.08

N-Benzyl-*N'*-(*N*-phenylbenzimidoyl)thioharnstoff (**1e**): Aus 21.5 g (0.10 mol) *N*-Phenylbenzimidoylchlorid und 10.7 g (0.1 mol) Benzylamin. Ausb. 26.3 g (76%) farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. 159°C (Zers.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (345.4) Ber. S 9.26 Gef. S 9.41

N-[*N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoyl]-*N*'-methylthioharnstoff (**1f**): Aus 24.4 g (0.10 mol) *N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoylchlorid und 10.0 g wäbr. 30proz. Methylamin-Lösung (0.1 mol). Ausb. 27.6 g (93%) farblose Prismen (aus Ethanol), Schmp. 160°C (Zers.).

$C_{17}H_{19}N_3S$ (297.4) Ber. N 14.14 Gef. N 14.44

N-Isopropyl-*N*'-[*N*-(4-nitrophenyl)benzimidoyl]thioharnstoff (**1h**): Aus 26.0 g (0.10 mol) *N*-(4-Nitrophenyl)benzimidoylchlorid und 5.9 g (0.1 mol) Isopropylamin. Ausb. 19 g (56%) gelbe Stäbchen (Ethanol), Schmp. 237°C (Zers.).

$C_{17}H_{18}N_4O_2S$ (342.4) Ber. S 9.35 Gef. S 9.47

2. 5-Imino-1,2,4-thiadiazoline **2**

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) *Herstellung der Hydrobromide*: Die Lösung von 0.01 mol Imidoyl-thioharnstoff in der eben nötigen Menge Methylenchlorid wird mit der doppelten Menge Essigester verdünnt. Bei Raumtemp. läßt man unter Rühren 40 ml einer frisch bereiteten 0.5 N Lösung von Brom in Essigester zutropfen. Das Salz fällt erst gegen Ende der Oxidation aus. Die Reaktionslösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt, anderntags filtriert, auf die Hälfte eingengt und mit Ether bis zur Trübung versetzt. Man erwärmt kurz, bis die Lösung klar ist, gibt einige Impfkristalle zu und läßt wiederum im Kühlschrank auskristallisieren. Die vereinigten Niederschläge werden aus Ethanol umkristallisiert. — $2i \cdot HBr$ wurde schon beschrieben³⁾.

b) *Herstellung der Hydroiodide*: Man löst 0.01 mol Imidoylthioharnstoff in der eben nötigen Menge Dichlormethan und verdünnt mit der doppelten Menge Ethanol. Nach Zugabe von 0.8 g (0.01 mol) Pyridin werden unter Rühren 40 ml 0.5 N Lösung von Iod in Ethanol zugetropft. Das ausgefallene Salz wird filtriert, die Mutterlauge auf die Hälfte eingengt und nach 24 h nochmals filtriert. Die vereinigten Niederschläge kristallisiert man aus Ethanol um.

c) Die freien Basen wurden aus ihren Salzen analog Lit.³⁾ in methanolischer Suspension bei -10 bis 0°C mit überschüssigem Triethylamin hergestellt.

5-Methylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2a**): Aus 2.7 g (0.010 mol) **1a** wurden 3.5 g (89%) Hydroiodid in blaßgelben Nadeln erhalten, Schmp. ca. 240°C (Zers.).

$[C_{15}H_{14}N_3S]I$ (395.3) Ber. N 10.63 Gef. N 10.57

1.97 g (5 mmol) des Salzes ergaben 1.20 g (90%) der freien Base in blaßgelben Prismen (Ether). Schmp. auf der Kofler-Bank ca. 204°C (Zers.).

$C_{15}H_{13}N_3S$ (267.4) Ber. N 15.72 S 11.99 Gef. N 15.74 S 11.70 Molmasse 249

5-Ethylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2b**): Aus 2.8 g (0.010 mol) **1b** wurden 3.2 g (88%) Hydrobromid in farblosen Spießern erhalten, Schmp. ca. 264°C (Zers.).

$[C_{16}H_{16}N_3S]Br$ (362.3) Ber. N 11.60 S 8.85 Gef. N 11.55 S 8.83 Molmasse 388

1.81 g (5 mmol) des Salzes ergaben 1.23 g (88%) der freien Base in blaßgelben Prismen (Ether). **2b** schmilzt auf der Kofler-Bank bei ca. 100°C, wird wieder fest und schmilzt dann bei etwa 170°C (Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3S$ (281.4) Ber. N 14.93 S 11.40 Gef. N 14.77 S 11.26 Molmasse 293

5-Isopropylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2c**): Aus 3.00 g (0.010 mol) **1c** wurden 4.1 g (98%) Hydroiodid in farblosen Prismen erhalten. Schmp. ca. 252°C (Zers.).

$[C_{17}H_{18}N_3S]I$ (423.3) Ber. S 7.57 Gef. S 7.26

2.11 g (5 mmol) des Salzes ergaben 1.35 g (91%) der freien Base in blaßgelben Prismen (Ether). **2c** schmilzt auf der Kofler-Bank bei ca. 150°C, wird wieder fest und schmilzt dann bei etwa 228°C (Zers.).

$C_{17}H_{17}N_3S$ (295.4) Ber. N 14.23 S 10.85 Gef. N 13.89 S 11.01 Molmasse 300

5-Cyclohexylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2d**): Aus 3.37 g (0.010 mol) **1d** (Schmp. ca. 184°C, Zers.) wurden 4.3 g (93%) Hydroiodid in schwachgelben Prismen, Schmp. ca. 240°C (Zers.) (aus Methylenchlorid), erhalten¹⁰⁾.

[C₂₀H₂₂N₃S]I (463.3) Ber. N 9.07 S 6.92 Gef. N 8.67 S 7.20

2.31 g (5.0 mmol) des Salzes ergaben 1.50 g (89%) der freien Base in blaßgelben Plättchen (Ether). **2d** schmilzt auf der Kofler-Bank bei ca. 130°C, wird wieder fest und schmilzt dann bei etwa 235°C (Zers.).

C₂₀H₂₁N₃S (335.4) Ber. N 12.53 S 9.56 Gef. N 12.12 S 9.59

5-Benzylimino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**2e** · HBr): 3.45 g (0.010 mol) **1e** ergaben 3.56 g (84%) Hydrobromid in farblosen Nadeln (Ethanol/Acetonitril), Schmp. 239°C (Zers.).

[C₂₁H₁₈N₃S]Br (424.3) Ber. S 7.56 Gef. S 7.64

Die freie Base wurde in situ umgesetzt.

2-(2,6-Dimethylphenyl)-5-methylimino-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2f**): 2.97 g (0.010 mol) **1f** ergaben 4.0 g (95%) Hydroiodid in blaßgelben Nadeln, Schmp. ca. 198°C (Zers.).

[C₁₇H₁₈N₃S]I (423.3) Ber. N 9.92 Gef. N 9.49

2.12 g (5 mmol) des Salzes ergaben 1.36 g (92%) der freien Base in blaßgelben Nadeln (Ether). **2f** schmilzt auf der Kofler-Bank bei etwa 150°C, wird wieder fest und schmilzt dann bei ca. 220°C unter Zers.

C₁₇H₁₇N₃S (295.4) Ber. N 14.22 S 10.85 Gef. N 14.09 S 10.95

5-Cyclohexylimino-2-(2,6-dimethylphenyl)-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin (**2g**): 3.65 g (0.010 mol) **1g** ergaben 4.8 g (98%) Hydroiodid in blaßgelben Büscheln, Schmp. ca. 265°C (Zers.).

[C₂₂H₂₆N₃S]I (491.5) Ber. N 8.55 Gef. N 8.66

2.45 g (5 mmol) des Salzes gaben 1.65 g (91%) **2g** in blaßgelben Nadeln (Ether). Es schmilzt auf der Kofler-Bank bei 160°C, wird wieder fest und schmilzt dann bei ca. 220°C (Zers.).

C₂₂H₂₅N₃S (363.4) Ber. S 8.82 Gef. S 8.92

5-Isopropylimino-2-(4-nitrophenyl)-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydrobromid (**2h** · HBr): 3.42 g (0.010 mol) **1h** ergaben 4.00 g (95%) Hydrobromid in blaßgelben Plättchen (Ethanol/DMF), Schmp. 250°C (Zers.).

[C₁₇H₁₇N₄O₂S]Br (421.3) Ber. S 7.61 Gef. S 7.57

Die freie Base wurde in situ umgesetzt.

5-Imino-2-methyl-3-phenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (**7a**, Hal = I)¹⁰⁾: 1.90 g (0.010 mol) (N-Methylbenzimidoyl)thioharnstoff¹⁵⁾ ergaben 2.08 g (65%)¹⁷⁾ **7a** in schwachgelben Plättchen (Acetonitril), Schmp. ca. 196°C (Zers.).

C₉H₁₀N₃S]I (319.2) Ber. N 13.16 Gef. N 13.28

5-Imino-2,3-diphenyl- Δ^3 -1,2,4-thiadiazolin-hydroiodid (**7b**, Hal = I)¹⁰⁾: 2.55 g (0.010 mol) (N-Phenylbenzimidoyl)thioharnstoff¹⁵⁾ ergaben 3.6 g (94%) **7b** in schwachgelben Nadelchen (DMF/Ether), Schmp. ca. 218°C (Zers.).

[C₁₄H₁₂N₃S]I (381.2) Ber. N 11.02 Gef. N 11.13

3. 3,5-Bis(imino)-1,2,4-thiadiazolidine **3**

Allgemeine Arbeitsvorschriften

a) Die isolierte Verbindung **2** wird auf 180°C erhitzt, bis die ursprüngliche Schmelze wieder erstarrt ist; dann wird umkristallisiert.

b) Die Lösung bzw. Suspension von 5 mmol Hydrohalid von **2** in Dichlormethan wird mit 100 ml 0,2 N NaOH geschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach 1 h engt man auf 20 ml ein, versetzt mit Petrolether bis zur Trübung und läßt bei -20°C auskristallisieren.

c) Die Suspension von 5 mmol Hydrohalid von **2** in Methanol wird mit 5,0 g (50 mmol) Triethylamin versetzt. Die Base **2** geht in Lösung, sie wird dann mit Eiswasser ausgefällt. Das abgetrennte Rohprodukt wird in Ethanol einige min erhitzt, beim Abkühlen kristallisiert **3**.

d) Zur Lösung von 1 mmol Imidoylcarbodiimid in 50 ml Ether werden 1 mmol der frisch hergestellten Lösung von **2** und 1 Tropfen Triethylamin gegeben. Nach Stehenlassen über Nacht engt man bis zur beginnenden Trübung ein und läßt bei -20°C kristallisieren.

Die Verbindungen **3** sind leicht löslich in Dichlormethan, weniger in Ethanol, Aceton, Essigester, unlöslich in Petrolether. Die Verbindungen halten Lösungsmittel oft recht hartnäckig fest, weshalb eine mindestens 24stündige Trocknung i. Vak. über P_2O_5 und Paraffin notwendig ist.

2,4-Dimethyl-3,5-bis(N-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-thiadiazolidin (3a): Erhalten wurden folgende Ausbeuten: Nach a) aus 0,267 g (1,0 mmol) **2a** 0,200 g (80%); nach b) aus 1,98 g (5,0 mmol) **2a** · HI 0,980 g (78%); nach d) aus 0,267 g (1,0 mmol) **2a** und 1 mmol Methyl(*N*-phenylbenzimidoyl)-carbodiimid (nur in Benzollösung hergestellt)¹⁸⁾ 0,475 g (95%). Hellgelbe Stäbchen (aus Ethanol), Prismen (aus Aceton), Schmp. 212°C (Zers.).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{S}$ (502,7) Ber. N 16,73 S 6,38 Gef. N 16,82 S 6,73 Molmasse 502 (MS)

2,4-Diethyl-3,5-bis(N-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-thiadiazolidin (3b): Nach b) aus 2,05 g (5,0 mmol) **2b** · HI, Ausb. 1,03 g (78%), gelbe Prismen (aus Ethanol), Schmp. 179°C (Zers.).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{S}$ (530,7) Ber. N 15,83 S 6,04 Gef. N 15,94 S 6,28

2,4-Diisopropyl-3,5-bis(N-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-thiadiazolidin (3c): Nach b) aus 2,12 g (5,0 mmol) **2c** · HI, Ausb. 1,12 g (80%), kurze gelbe Nadeln, Schmp. ca. 228°C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}$ (558,7) Ber. S 5,74 Gef. S 5,95

2,4-Dicyclohexyl-3,5-bis(N-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-thiadiazolidin (3d): Nach a) aus 0,335 g (1,0 mmol) **2d**; Ausb. 0,274 g (86%), feine gelbe Kristalle (aus Dichlormethan/Petrolether), Schmp. ca. 245°C (Zers.).

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{S}$ (638,7) Ber. S 5,02 Gef. S 5,16

2,4-Dibenzyl-3,5-bis(N-phenylbenzimidoylimino)-1,2,4-thiadiazolidin (3e): Nach c) aus 2,12 g (5,0 mmol) **2e** · HBr; Ausb. 0,81 g (49%), blaßgrüne Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 168°C (Zers.).

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}$ (654,8) Ber. N 12,83 S 4,89 Gef. N 13,13 S 4,92 Molmasse 648

3,5-Bis[N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoylimino]-2,4-dimethyl-1,2,4-thiadiazolidin (3f): Nach b) aus 2,12 g (5,0 mmol) **2f** · HI, Ausb. 1,10 g (79%); nach d) aus 0,295 g (1 mmol) **2f** und 0,263 g (1 mmol) [*N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoyl]methylcarbodiimid¹⁸⁾, Ausb. 0,550 g (98%). Weitere Darstellung: 0,527 g (2 mmol) [*N*-(2,6-Dimethylphenyl)benzimidoyl]methylcarbodiimid, 32 mg Schwefel und 1 Tropfen Triethylamin wurden in 20 ml Toluol bis zum Verschwinden der Carbodiimid-Bande (IR) zum Sieden erhitzt (mehrere Stunden). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 0,266 g (48%) gelbe Prismen, Schmp. ca. 235°C (Zers.).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}$ (558,8) Ber. S 5,74 Gef. S 5,90 Molmasse 559 (MS)

2,4-Dicyclohexyl-3,5-bis[N-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoylimino]-1,2,4-thiadiazolidin (3g): Nach a) aus 0,364 g (1,0 mmol) **2g**, Ausb. 0,292 g (84%); nach d) aus 0,364 g (1 mmol) **2g** und 1 mmol Cyclohexyl[*N*-(2,6-dimethylphenyl)benzimidoyl]carbodiimid¹⁸⁾ (nur in Lösung hergestellt), Ausb. 0,660 g (95%). Hellgelbe, feine Kristalle (aus Aceton), Schmp. ca. 248°C (Zers.).

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{S}$ (694,8) Ber. S 4,61 Gef. S 4,87

2,4-Diisopropyl-3,5-bis[*N*-(4-nitrophenyl)benzimidoylimino]-1,2,4-thiadiazolidin (**3h**): Nach c) aus 2.10 g (5.0 mmol) **2h** · HBr, Ausb. 1.30 g (80%), gelbe Kristalle (aus Ethanol), Schmp. 250°C (Zers.).

$C_{34}H_{32}N_8O_4S$ (648.8) Ber. N 17.27 S 4.94 Gef. N 17.42 S 5.19 Molmasse 650

3,5-Bis[*N*-(4-nitrophenyl)benzimidoylimino]-2,4-diphenyl-1,2,4-thiadiazolidin (**3i**): Nach c) aus 0.91 g (2.0 mmol) **2i** · HBr, Ausb. 0.42 g (59%), gelbe Plättchen (aus Ethanol), Schmp. 232°C (Zers.).

$C_{40}H_{28}N_8O_4S$ (716.8) Ber. N 15.64 S 4.48 Gef. N 15.76 S 4.40 Molmasse 735

4. Dimeres von **2e**: Aus 2.12 g (5.0 mmol) **2e** · HBr in Methanol wurde mit 5 g Triethylamin nach Vorschrift 3 c) die Base **2e** freigesetzt und mit Eiswasser ausgefällt. Das Rohprodukt erhitzte man i. Vak. 24 h auf 60°C. Danach wurden 1.30 g (75%) des Dimeren in gelbbraunen Würfeln, Schmp. 108°C (Zers.), erhalten. Bei Reinigungsversuchen wurde **3e** gebildet.

$C_{42}H_{34}N_6S_2$ (686.9) Ber. C 73.45 H 4.99 N 12.24 S 9.32

Gef. C 72.60 H 4.96 N 12.06 S 9.36 Molmasse 653

5. *N*-Cyanbenzamidine¹⁰⁾

N-Cyan-*N'*-methylbenzamidin (**9a**): 1.60 g (5.0 mmol) **7a** wurden in 5 ml Wasser und 1 ml Aceton suspendiert und mit 10 ml 2 N NaOH ca. 6 h geschüttelt. Danach kristallisierte man den isolierten Rückstand aus Wasser um. Ausb. 0.60 g (75%), identisch mit auf anderem Weg hergestellter Verbindung¹⁹⁾.

N-Cyan-*N'*-phenylbenzamidin (**9b**)²⁰⁾: Analog **9a** aus 1.90 g (5.0 mmol) **7b**; Ausb. 1.05 g (95%), farblose Plättchen (aus Acetonitril), Schmp. 232°C.

6. 5-Amino-4-ethoxycarbonyl-2,3-dimethylisothiazolium-tetrafluorborat (**10**)¹²⁾: Die Lösung von 0.93 g (5.0 mmol) 5-Amino-3-methyl-4-isothiazolcarbonsäure-ethylester²¹⁾ in 50 ml Nitromethan wurde bei Raumtemp. mit 0.74 g (5.0 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 20 ml Nitromethan versetzt. Nach etwa 1 h wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus absol. Ethanol mit Ether umgefällt. Ausb. 1.36 g (94%) farblose prismenförmige Kristalle, Schmp. 146°C, gut löslich in Methanol, Ethanol, Chloroform, heißem Wasser.

$[C_8H_{13}N_2O_2S] \cdot BF_4$ (288.1) Ber. N 9.71 S 11.15 Gef. N 9.46 S 11.79

Pikrat: Aus Ethanol/Wasser gelbe Nadeln, Schmp. 178°C.

$C_8H_{12}N_2O_2S \cdot C_6H_3N_3O_7$ (429.0) Ber. N 16.30 S 7.45 Gef. N 16.09 S 7.48

7. 2-Cyan-3-(methylamino)crotonsäure-ethylester (**11**)¹²⁾: Die Lösung von 1.44 g (5.0 mmol) **10** in der nötigen Menge Wasser wurde in der Kälte mit der äquivalenten Menge 2 N NaOH versetzt. Der Niederschlag wurde isoliert, gewaschen und nach dem Trocknen aus Petrolether umkristallisiert, wobei mitausgefallener Schwefel zurückblieb. Ausb. 0.83 g (100%) farblose Prismen, Schmp. 80°C. Gut löslich in Chloroform, Ethanol, Ether, schlecht in Wasser.

$C_8H_{12}N_2O_2$ (168.2) Ber. C 57.13 H 7.20 N 16.70 Gef. C 57.37 H 7.33 N 17.39

Literatur

- Teil der Dissertation *J. Haag*, Univ. Bonn 1973. Dort sind u. a. die Herstellung von **2a** – **d**, **f**, **g**, ihre Umwandlung in entsprechende **3**, die Konstitutionsaufklärung von **3** und weitere Methoden für die Synthese von **3** beschrieben.
- Teil der Dissertation *W. Löbach*, Univ. Bonn 1976.
- J. Goerdeler* und *W. Löbach*, Chem. Ber. **112**, 517 (1979).
- Auch einfache Carbodiimide reagieren mit **2** im Sinne der „ringöffnenden Cycloaddition“, Lit.³⁾.
- Eventuell durch ein 2. mol Amin.
- J. Goerdeler* und *H. Lohmann*, Chem. Ber. **110**, 2996 (1977).

- ⁷⁾ J. Goerdeler und W. Roth, Chem. Ber. **96**, 534 (1963).
- ⁸⁾ J. E. Oliver und J. L. Flippen, J. Org. Chem. **39**, 2233 (1974).
- ⁹⁾ Thiocarbamoyl-carbodiimide addieren sich leicht an Basen **5** zu Verbindungen vom Typ **6** (unveröffentlicht, mit K. Nandi).
- ¹⁰⁾ Dissertation D. Weber, Univ. Bonn 1965.
- ¹¹⁾ Die gleiche Folge **7b** → **9b** haben kürzlich G. L'abbé, G. Verhelst und G. Vermeulen, Angew. Chem. **89**, 420 (1977), beobachtet; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 403 (1977).
- ¹²⁾ Dissertation J. Gnad, Univ. Bonn 1964.
- ¹³⁾ Auf ähnliche Weise stellten kürzlich S. Rajappa, B. G. Advani und R. Sreenivasan, Tetrahedron **33**, 1057 (1977), einige 3,3-Diamino-2-nitroacrylonitrile her.
- ¹⁴⁾ J. Goerdeler, W. Kunnes und F. M. Panshiri, Chem. Ber. **109**, 848 (1976).
- ¹⁵⁾ J. Goerdeler und D. Weber, Chem. Ber. **101**, 3475 (1968).
- ¹⁶⁾ I. Ugi, F. Beck und U. Fetzer, Chem. Ber. **95**, 126 (1962).
- ¹⁷⁾ Bei dieser älteren Methode wurde ohne Pyridinzusatz gearbeitet; es würde vermutlich die Ausbeute erhöhen.
- ¹⁸⁾ J. Goerdeler, J. Haag, Ch. Lindner und R. Losch, Chem. Ber. **107**, 502 (1974).
- ¹⁹⁾ J. Goerdeler und D. Loevenich, Chem. Ber. **86**, 890 (1953).
- ²⁰⁾ Von W. Ried, N. Kothe und W. Merkel, Chem. Ber. **108**, 181 (1975), auf anderem Weg hergestellt, Schmp. 231 °C (Vgl. auch Lit.¹¹⁾).
- ²¹⁾ J. Goerdeler und H. Horn, Chem. Ber. **96**, 1551 (1963).

[274/78]