

Über Thioacyl-isocyanate, XII¹⁾**Herstellung und Vergleich von aliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Verbindungen der Reihe**Joachim Goerdeler* und Kumaresh Nandi²⁾Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 29. Mai 1980

Viele 1,2,4-Dithiazol-3-one (2), vorwiegend mit aliphatischen und heterocyclischen Resten, sowie einige Thiazolin-4,5-dione (3) wurden aus entsprechenden Thioamiden (1) hergestellt und unter Schwefel- bzw. Kohlenmonoxid-Extrusion in Thioacyl-isocyanate 5 verwandelt. Deren Selbstreaktionen (Fragmentierung, Dimerisierung) und einige Cycloadditionen mit Iminen, Norbornen, Morpholinocyclohexen wurden vergleichend untersucht. Thioacyl-isocyanate mit stark elektronenziehenden Resten sind deutlich stabiler und bei Cycloadditionen reaktionsträger als die anderen.

Thioacyl Isocyanates, XII¹⁾**Preparation and Comparison of Aliphatic, Aromatic, and Heteroaromatic Compounds**

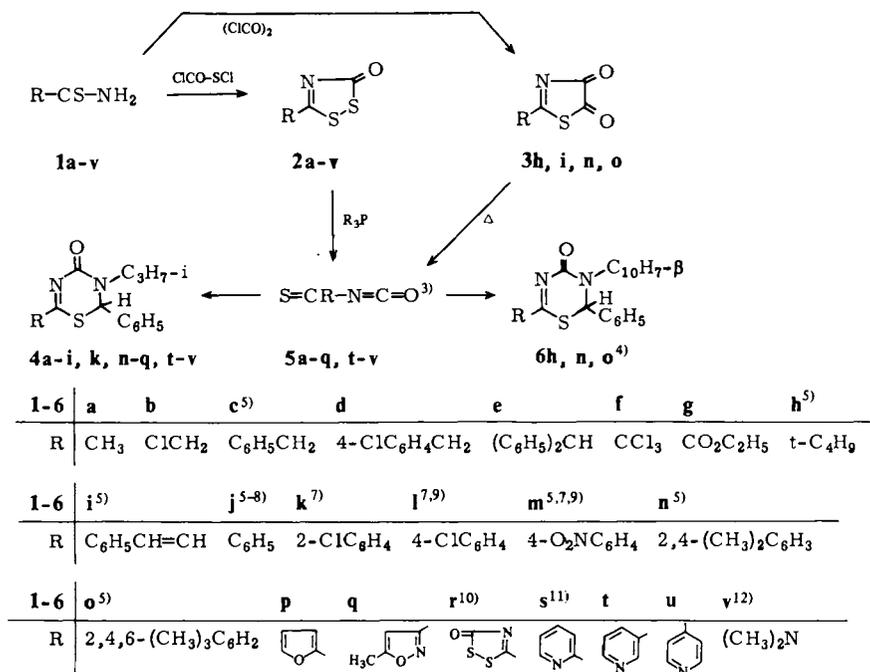
Many 1,2,4-dithiazol-3-ones (2), especially with aliphatic and heterocyclic substituents, and some thiazoline-4,5-diones (3) were synthesized from thioamides (1). Extrusion of sulfur or carbon monoxide, respectively, afforded the thioacyl isocyanates 5. Reactions with themselves (fragmentation, dimerization) and some cycloadditions with imines, norbornene, morpholinocyclohexene were investigated and compared. Thioacyl isocyanates with strong electron attracting groups are more stable and less prone to cycloadditions than the others.

In der vorangegangenen Mitteilung¹⁾ wurde eine neue Methode zur Herstellung von Thioacyl-isocyanaten aus 1,2,4-Dithiazolonen beschrieben. Wir benutzten sie, um zahlreiche, insbesondere auch empfindliche oder anders bisher nicht darstellbare Thioacyl-isocyanate zu gewinnen. Sie gaben die Möglichkeit zu einem Vergleich auf breiter Basis.

Synthese

Chlorformyl-sulphenylchlorid reagierte bei ca. 40°C ohne Hilfsbase genügend schnell mit verschiedenartigen Thioamiden. Enthielten letztere basische Gruppen, fielen zunächst Zwischenprodukte (vermutlich Hydrochloride) aus, die beim Behandeln mit Base die gewünschten Dithiazolone 2s–v bildeten. – Von Dithiooxamid aus wurde das Bi-dithiazolon 2r erhalten.

Die Dithiazolone sind farblose bis gelbe, kristalline, z. T. lichtempfindliche Verbindungen, die bei 0°C unter Inertgas länger haltbar sind. Charakteristisch für sie sind starke IR-Banden bei 1710–1655 (C=O) und 1520–1485 cm⁻¹ (C=N).



Thermisch relativ empfindlich sind **2a-e**. Mit Basen wie Triethylamin, 1-Morpholino-1-cyclohexen, *N*-Benzylidenalkylamin gehen die Verbindungen (besonders schnell die mit R = Alkyl) unbekannte Reaktionen ein.

Zur Schwefelextrusion sind 3-wertige Phosphorverbindungen wie Tributyl-, Triphenylphosphan oder Trimethylphosphit geeignet. Oft wurde Triphenylphosphan in Diethylether eingesetzt, weil das entstandene Phosphansulfid in diesem Medium fast quantitativ ausfällt. Die Verwendung von Tributylphosphan erlaubt Temperaturen unter 0°C. Wesentliche Einflüsse des Lösungsmittels (Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Nitrobenzol) oder der Konstitution von **2** traten nicht hervor. Eine Sonderstellung nimmt Kohlenstoffdisulfid ein, das als Medium für Reaktionen mit Triphenylphosphan sehr geeignet ist (Unterdrückung von Nebenreaktionen), nicht jedoch für Reaktionen mit Tributylphosphan.

Wichtig bei der Umsetzung ist die langsame Zugabe des Phosphans zum vorgelegten Dithiazolon, da sonst Fragmentierungen eintreten.

Die Schwefelextrusion aus dem 2-Pyridylderivat **2s** lieferte eine zwitterionische Verbindung, die gesondert näher beschrieben werden wird.

Das Bi-dithiazolon **2r** gab mit Triphenylphosphan nur eine schwarze Reaktionslösung ohne Isocyanat-Bande. – Zu Vergleichszwecken wurden nach bekannter Methode⁹⁾ die Thiazolidione **3** und daraus thermisch die entsprechenden Isocyanate hergestellt. Im Fall von **3i** konnte jedoch in der Reaktionslösung kein Isocyanat nachgewiesen werden.

Die Thioacyl-isocyanate **5** wurden wegen ihres „schwierigen Charakters“ nicht isoliert; zur Identifizierung und z. T. zur Ausbeutebestimmung dienten die Imin-Addukte **4, 6**. Die Verbindungen **4**, von denen einige bereits beschrieben wurden¹⁾, konnten in sehr guten Ausbeuten auch durch Zugabe einer Mischung von Phosphan und Imin zum Dithiazolon hergestellt werden; offenbar reagiert letzteres mit Phosphan wesentlich schneller als mit dem Imin.

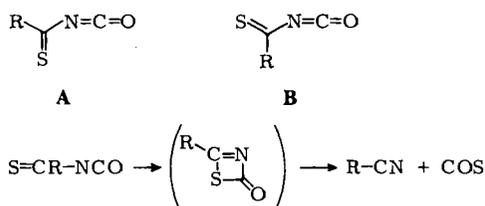
Für die Geschwindigkeit der Addition des *N*-Benzylidenisopropylamins wurde folgende Reihe beobachtet:

R = Methyl, *t*-Butyl, Benzyl, Aryl, Dimethylamino > 2-Furyl > Chlormethyl
 » Trichlormethyl, Ethoxycarbonyl.

Die erste Gruppe benötigt vergleichsweise einige Sekunden, die letzte mehrere Stunden. Die verzögernde Wirkung des elektronenziehenden Effekts von R ist also deutlich.

Charakteristisch für die Isocyanate **5** ist ihre sehr starke IR-Bande bei 2240–2200 cm⁻¹, deren Lage keinen merklichen Substituenteneinfluß erkennen läßt. Der tritt jedoch sehr deutlich bei der Elektronenabsorption hervor (R = Aryl, Hetaryl: violett, R = Alkyl: gelb, R = Dimethylamino: farblos).

Aus den vorhandenen Daten sind die Vorzugskonformationen **A** oder **B** und die Höhe ihrer Rotationsbarriere nicht ablesbar.

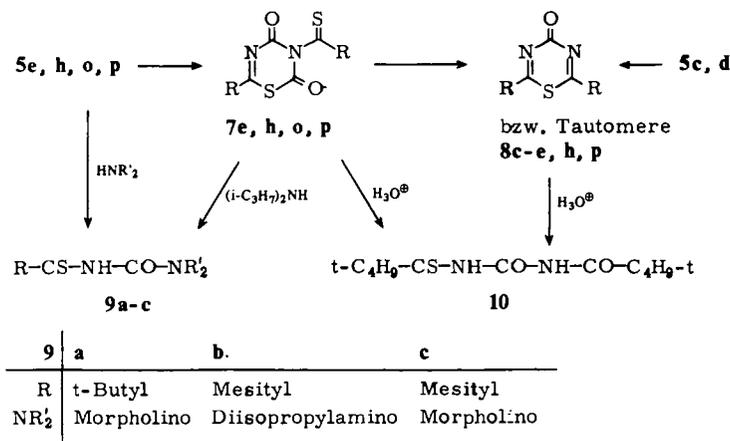


Im Modell kann man bei R = Methyl oder *t*-Butyl u. ä. beide Konformationen koplanar einstellen, bei R = Mesityl kommen in der transoiden Konformation **B** (Aryl koplanar) Methylgruppe und Carbonylgruppe sehr nahe, was Bevorzugung von **A** ergeben könnte. Vielleicht hängt damit z. B. die leichte Fragmentierbarkeit dieser Verbindung (**5o**) zusammen.

Selbstreaktionen

Die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Selbstreaktionen sind schon den Erstherstellern der Substanzklasse beim Thiobenzoyl-isocyanat aufgefallen⁹⁾. Alle Verbindungen **5** *fragmentieren* beim Erhitzen mehr oder weniger leicht in Nitril und Kohlenstoffoxydisulfid. Relativ beständig sind **5f, g**, relativ labil ist **5o** (s. o.) (das deshalb alternativ nur sehr verlustreich aus **3o** hergestellt werden kann). Die Fragmentierung wird katalysiert durch Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, auch bei **5f, g**. Es kann als Glücksfall angesehen werden, daß dieser Zerfall bei der Herstellung der Isocyanate mittels Phosphan praktisch vollständig unterdrückt werden kann.

Die Dimerisierung zu den Thiadiazinonen **7** ist ebenfalls eine fast allgemeine Eigenschaft dieser Isocyanate.



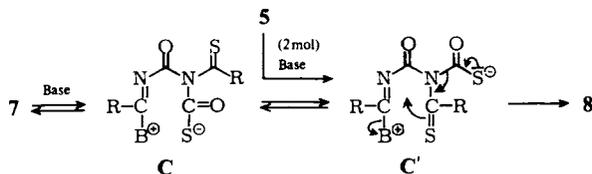
Qualitativ ergab sich folgende abfallende Reihe der Dimerisierungsgeschwindigkeit (0.01 M Toluol-Lösungen, Raumtemp.): $\text{R} = 2\text{-ClC}_6\text{H}_4 > 2,4\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 > 2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2, t\text{-C}_4\text{H}_9, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} > 2\text{-Furyl} \gg \text{CCl}_3, \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Während die erste Verbindung nach ca. 14 h vollständig reagiert hat, bleiben die beiden letzten mindestens 2 Monate lang unverändert (IR). Auch aus den lösungsmittelfreien Verbindungen **5f, g** konnten keine Dimeren erhalten werden.

Danach scheint ein starker elektronenziehender Effekt von R die Isocyanate auch in dieser Hinsicht zu stabilisieren.

Deutliche Reversibilität der Dimerisierung wurde nur bei **7o** beobachtet (Erhitzen in Toluol auf 100 °C). Aber auch **7h** ergab im Verlauf einiger Tage bei Raumtemperatur quantitativ das Imin-Addukt **4h**, vermutlich über **5h**.

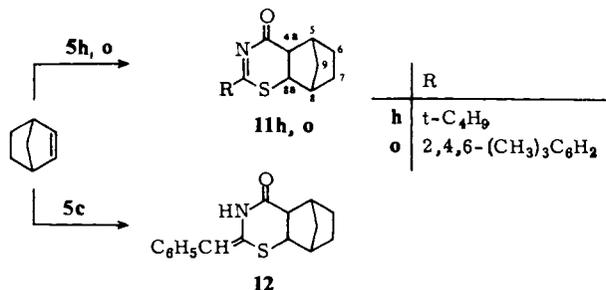
Bei längerem Erhitzen von Toluol-Lösungen der Dimeren (probiert mit **7e, h, p**) werden die Thiadiazinone **8** neben COS und mehr oder weniger Nitril gebildet. Diese Reaktion wird von der starken Base 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en („DBU“), weniger von Triethylamin¹³) oder Pyridin beschleunigt. **7o** zerfällt bei solcher Katalyse vollständig in Trimethylbenzonitril und COS. Die gleichen Thiadiazinone entstehen in mäßiger Ausbeute thermisch oder katalysiert auch aus den monomeren Isocyanaten, vermutlich über die Dimeren oder Vorstufen wie z. B. **C'**. Die Isocyanate **5f, g** reagieren jedoch nicht analog (**5f, g** gibt mit DBU eine schwarze Lösung).



Weitere Reaktionen der Isocyanate

Norboren, dessen Reaktionsprodukt mit **5j** schon beschrieben ist¹⁴), ergab mit den in seiner Gegenwart bei erhöhter Temperatur hergestellten Verbindungen **5h, o, c** die Addukte **11** bzw. **12**. Die Isocyanate **5f, g** reagierten unter diesen Bedingungen nicht.

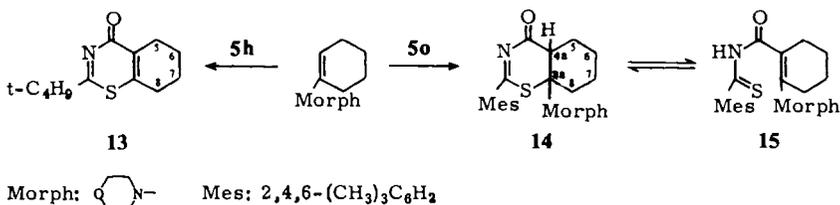
Aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (NH-Bande bzw. -Signal) muß die Benzylverbindung in der tautomeren Form **12** geschrieben werden. Interessant ist, daß das Imin-Addikt **4c** dagegen als echte Benzylverbindung vorliegt¹¹. Hinsichtlich ihrer Konfiguration (*cis*, *exo*) entsprechen **11h, o** der näher diskutierten Phenylverbindung¹⁴), wie die ¹H-NMR-Spektren erkennen lassen.



Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten von **11h, 12 – 15**

	IR (cm ⁻¹ , KBr)	¹ H-NMR (δ, CDCl ₃)
11h	CHCl ₃ 1700 s, 1580 s, 1470 w, 1450 w, 1225 – 1200 s	1.25 (t-Bu), 1.32 – 1.50 m (3), 1.58 – 1.86 m (3) (6,7,9-H), 2.2 – 3.0 m (4a,5,8-H) 3.53 dd (1, J = 10 u. 1.5 Hz) (8a-H)
12	3275 w, 3150 w, 1630 ss, 1583 s, 1475 m, 1405 s	DMSO/CDCl ₃ (1:1) 6.28 s (1) (Vinyl), 7.14 – 7.57 m (5) (Ar), 10.50 s (NH) u. a.
13	CHCl ₃ 1630 s, 1605 ss, 1530 s, 1360 m	1.39 s (9) (t-Bu), 1.70 – 2.00 m (4) (6,7-H), 2.48 – 2.78 m (4) (5,8-H)
14	1685 s, 1605 w – m, 1535 ss, 1440 m – s, 1180 s, 1145 s	1.48 – 1.72 m, 1.85 – 2.09 m, 2.16 – 2.35 m (zus. ca. 13) (c-Hex + CH ₃ Ar), 2.49 – 3.02 m (ca. 5) (Morph. + 4a-H), 3.55 – 3.90 m (4) (Morph.), 6.91 s (2) Ar
15	3150 – 3000 w, 1690 s, 1605 m, 1475 – 1415 ss, 1355 m, 1305 m, 1190 s, 1100 m – s	1.44 – 1.80 m (4) (c-Hex), 2.13 – 2.48 m (13) (c-Hex + CH ₃ Ar), 2.79 – 3.00 m (4), 3.85 – 4.10 m (4) (Morph.), 14.60 s breit (NH). UV (Dioxan) (nm, lg ε): 291 (4.0), 320 (3.9), 460 (2.1) (Gemisch mit 14 ?)

Mit *1-Morpholino-1-cyclohexen* wurden, je nach eingesetztem Isocyanat, verschiedene Ergebnisse erzielt¹⁵). Bei der Reaktion von **5h** zu **13** konnte ein Addukt vom Typ **14** auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur und schneller Aufarbeitung nicht erhalten werden.



14 und **15** sind als farblose bzw. gelbe, kristalline Verbindungen isolierbar. In Lösung erfolgt langsame Umlagerung, z. B. an der Gelbfärbung beim Einsatz von **14** ersichtlich. Das Gleichgewicht dieser interessanten Ring-Ketten-Tautomerie wird nach einigen Stunden bei Raumtemperatur von beiden Seiten erreicht, es liegt bei ca. 2:1 (Ring: Kette, nach dem Integrationsverhältnis der CH₂O-Signale). Es ist überraschend, daß die Enamin-Form **15** trotz ihres (formal) ausgedehnteren Konjugationsbereiches nicht stabiler ist als der Bicyclus **14**. Ob hierbei der Mesityl-Rest eine spezifische Rolle spielt, ist ungeklärt.

Die offenkettige Konstitution von **15** wurde aus spektroskopischen Daten und dem Vergleich mit **9c** abgeleitet. Auffällig ist das extrem liegende NH-Signal bei 14.60 ppm; es deutet auf eine starke Wasserstoffbrücke zum N-Atom des Morpholinringes und einen hohen sp³-Charakter der Bindungen dieses Atoms. – Die Isocyanate **5c, f, g** ergaben mit 1-Morpholino-1-cyclohexen nicht aufgeklärte Gemische.

Abschließende Betrachtung

Aus der Reihe der alkyl- und arylsubstituierten Thioacyl-isocyanate heben sich einerseits die Mesityl-Verbindung (**5o**), andererseits die Verbindungen mit R = CCl₃ und CO₂C₂H₅ (**5f, g**) heraus. Erstere ist gekennzeichnet durch die leichte Fragmentierung, vielleicht aufgrund ihrer sterischen Bedingungen, die letzteren durch erhebliche thermische Stabilität und geringere Neigung zu Cycloadditionen. Diese „Trägheit“ ist überraschend, nicht zuletzt beim Vergleich mit Acyl-isocyanaten (Trichloracetyl-isocyanat ist bedeutend reaktiver als Benzoyl-isocyanat¹⁶).

Vermutlich überwiegt der desaktivierende Einfluß elektronenziehender Reste auf die Thion-Gruppe den aktivierenden auf die Isocyanat-Gruppe. Das deutet in bezug auf Cycloadditionen vom (4 + 2)-Typ darauf, daß entweder in einer Zweistufen-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Primärangriff am Schwefel erfolgt, oder daß in einem synchron verlaufenden Prozeß ein sehr unsymmetrischer Übergangszustand mit bereits weit ausgebildeter neuer Bindung am Schwefel durchlaufen wird.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß (2 + 2)-Cycloadditionen der Thioacyl-isocyanate, die bei den Acyl-isocyanaten eine erhebliche Rolle spielen¹⁷), bisher kaum beobachtet wurden; und daß die Cycloaddition von Iminen (Substituenteneffekt) nicht auf eine Zweistufen-Reaktion mit Erstangriff an der Isocyanatgruppe deutet⁸).

Wir danken dem *Land Nordrhein-Westfalen* für ein Stipendium und der *Bayer AG* für materielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, letztere 3 s nach dem Aufstreuen. – Die Ausbeuten beziehen sich auf einmal umkristallisierte Präparate. – Für Analyse und physikalische Messungen bestimmte Substanzproben wurden dünnschichtchromatographisch kontrolliert. – Molekülmassen: Dampfdruckosmetrisch in Methylenchlorid oder massenspektroskopisch (MS 9 AEI). – IR: CHCl₃ (Perkin-Elmer 021). – ¹H-NMR: CDCl₃ (Perkin-Elmer R24).

Die Thioamide **1** wurden teils nach Literaturvorschriften hergestellt, teils von der Bayer AG, Leverkusen, erhalten.

1,2,4-Dithiazol-3-one (2): Die früher mitgeteilte Arbeitsvorschrift¹⁾ wurde verbessert.

Methode A: Zur siedenden Lösung von 13.1 g (0.10 mol) Chlorformyl-sulfonylchlorid in 150 ml absol. Methylenchlorid (Dreihalskolben, Tropftrichter mit Trockenrohr, Intensivkühler mit Blasen-zähler) werden unter kräftigem Rühren langsam 0.10 mol Thioamid **1** in der angegebenen Menge absol. Methylenchlorid getropft (2–6 Tropfen/s, ca. 2 h Dauer). Danach wird noch so lange erhitzt, bis die HCl-Entwicklung beendet ist (ca. 15 min). Die mit ca. 2 g Cellite versetzte, durch eine G-4-Fritte filtrierte Lösung wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand (ein schwach gelbbraunes Öl oder Kristallisat) wie angegeben umkristallisiert.

Methode B: Die Lösung von 13.1 g (0.10 mol) Chlorformyl-sulfonylchlorid in 100 ml absol. Tetrahydrofuran wird auf 40–45 °C erwärmt und unter Rühren tropfenweise mit 0.10 mol Thioamid **1** in absol. Tetrahydrofuran versetzt. Das entstandene unlösliche Produkt wird isoliert, getrocknet und unter kräftigem Rühren in 200 ml einer gesätt. wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingetragen (CO₂-Entwicklung). Der isolierte Niederschlag wird getrocknet und umkristallisiert.

5-Methyl-1,2,4-dithiazol-3-on (2a): 7.5 g (0.10 mol) Thioacetamid in 850 ml CH₂Cl₂ wurden nach A umgesetzt. Der braune Rückstand wurde in 150 ml Ether aufgenommen und die Lösung kurz mit Aktivkohle behandelt. Das auf ca. 50 ml eingeeengte Filtrat wurde mit n-Hexan versetzt und zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 6.9 g (53%) farblose, verwachsene Würfel, Schmp. 63–64 °C. Die Verbindung ist unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß einige Monate im Kühlschranks (ca. 5 °C) haltbar. – IR: 1702 s, 1540 s, 1162 s cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.73 s.

C₃H₃NOS₂ (133.1) Ber. S 48.19 Gef. S 48.31

5-(Chlormethyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2b): 10.95 g (0.10 mol) 2-Chlorthioacetamid in 500 ml CH₂Cl₂ wurden nach A umgesetzt. Der braune Rückstand wurde dreimal mit insgesamt 150 ml Ether behandelt. Die vereinigten Extrakte wurden mit wenig Aktivkohle behandelt, bis auf 50 ml eingeeengt, mit Ligroin versetzt und zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 8.5 g (51%) farblose Nadeln, Schmp. 72 °C. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Wasser, Petroether; sie ist bei Raumtemp. haltbar, jedoch sehr basen-empfindlich.

C₃H₂CINOS₂ (167.6) Ber. C 21.49 H 1.20 N 8.35 Gef. C 21.50 H 1.17 N 8.42

*5-Benzyl-1,2,4-dithiazol-3-on (2c)*¹⁾: Aus 15.1 g (0.10 mol) 2-Phenylthioacetamid in 700 ml CH₂Cl₂ wurden nach A 14.2 g (68%) beigefarbene Plättchen, Schmp. 68 °C (aus Ether), erhalten.

5-(4-Chlorbenzyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2d): Aus 18.56 g (0.10 mol) 2-(4-Chlorphenyl)thioacetamid in 1000 ml CH₂Cl₂ erhielt man nach A 17.3 g (71%) schwach beigefarbene Nadeln (aus Essigester/Ligroin); Schmp. 91 °C. Die Verbindung ist im Kühlschranks einige Monate haltbar, doch licht- und sauerstoffempfindlich.

C₉H₆CINOS₂ (243.7) Ber. C 44.35 H 2.48 N 5.74 Gef. C 43.98 H 2.36 N 5.56

5-Benzhydryl-1,2,4-dithiazol-3-on (2e): Aus 22.72 g (0.10 mol) 2,2-Diphenylthioacetamid in 600 ml CH₂Cl₂ erhielt man nach A 19.1 g (67%) gelbe Rhomben (aus Cyclohexan), Schmp. 79 °C. Die Verbindung ist gut lagerfähig. – IR: 1688 s, 1515 s, 1485 m, 1440 w cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 5.70 s (1), 7.35 (10).

C₁₅H₁₁NOS₂ (285.3) Ber. C 63.16 H 3.89 N 4.91 Gef. C 62.79 H 3.84 N 4.81

5-(Trichlormethyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2f): Aus 35.68 g (0.20 mol) 2,2,2-Trichlorthioacetamid in 600 ml CH₂Cl₂ und 26.18 g (0.20 mol) Cl–CO–SCl in 300 ml CH₂Cl₂ erhielt man nach A ein schwach bräunliches Öl, welches mit Zusatz von wenig Aktivkohle aus Cyclohexan auskristall-

siert wurde. Ausb. 32.6 g (69%) farblose Säulen, Schmp. 94 °C. Die Verbindung ist leicht löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petrolether; sie ist sehr basenempfindlich.

$C_3Cl_3NOS_2$ (236.5) Ber. C 15.23 N 5.92 S 27.11

Gef. C 15.23 N 5.89 S 27.31 Molmasse 230 (dampfdruckosmometr.)

3-Oxo-3H-1,2,4-dithiazol-5-carbonsäure-ethylester (2g): Aus 26.62 g (0.20 mol) Oxalsäure-ethylester-monothioamid in 600 ml CH_2Cl_2 und 26.18 g (0.20 mol) Cl–CO–SCl in 300 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 29.8 g (76%) zitronengelbe Würfel (aus Diisopropylether), Schmp. 61 °C. Die Verbindung ist gut lagerfähig. – IR: 1752 s, 1710 s, 1536 s, 1300 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 1.48$ t (3), 4.58 q (2).

$C_5H_5NO_3S_2$ (191.2) Ber. C 31.40 H 2.68 N 7.32 Gef. C 31.24 H 2.54 N 7.23

5-tert-Butyl-1,2,4-dithiazol-3-on (2h)¹⁾: Aus 23.4 g (0.20 mol) Pivalinsäurethioamid in 800 ml CH_2Cl_2 erhielt man analog **2g** nach Destillation des Rückstandes (Ölpumpe) 21.3 g (61%) schwach gelbes, gut lagerfähiges Öl.

5-Styryl-1,2,4-dithiazol-3-on (2i)¹⁾: Aus 16.3 g (0.10 mol) Zimtsäurethioamid in 600 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 15.4 g (70%) gelbe Nadeln, Schmp. 113 °C.

5-Phenyl-1,2,4-dithiazol-3-on (2j)¹⁾: Aus 34.3 g (0.25 mol) Thiobenzamid in 1.2 l CH_2Cl_2 und 32.7 g (0.25 mol) Cl–CO–SCl in 300 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 38.1 g (78%) schwachgelbe Nadeln (aus Diisopropylether), Schmp. 89 °C. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Chloroform, Benzol; mäßig in Cyclohexan, schwer in Petrolether und Wasser. Sie ist gut lagerfähig.

5-(2-Chlorphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2k): Aus 8.57 g (50 mmol) 2-Chlorthiobenzamid in 400 ml CH_2Cl_2 und 6.54 g (50 mmol) Cl–CO–SCl in 75 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 9.2 g (80%) gelbe Nadeln (aus Essigester), Schmp. 77 °C (Lit.⁷⁾ 78 °C). Die Verbindung ist gut lagerfähig. – IR: 1682 s, 1585 m, 1530 m, 1485 cm^{-1} .

5-(4-Chlorphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2l): Aus 8.57 g (50 mmol) 4-Chlorthiobenzamid in 500 ml CH_2Cl_2 und 6.54 g (50 mmol) Cl–CO–SCl in 75 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 9.4 g (82%) Rohprodukt, das aus Methanol gelbe, feine Nadeln, Schmp. 148 °C (Lit.⁷⁾ 148 °C), ergab.

5-(4-Nitrophenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on¹⁾ (2m): 6.54 g (50 mmol) Cl–CO–SCl in 75 ml absol. THF und 9.1 g (50 mmol) 4-Nitrothiobenzamid wurden bei 40–45 °C nach A zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeiten des Reaktionsproduktes (Methode A) erhielt man 9.5 g (80%) gelbe Nadeln (aus Aceton), Schmp. 186 °C (Lit.⁷⁾ 186 °C). Die haltbare Verbindung ist gut löslich in DMSO, mäßig in Ethanol, Aceton, Chloroform, schwer in Ether.

5-(2,4-Dimethylphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on¹⁾ (2n): Aus 4.13 g (25 mmol) 2,4-Dimethylthiobenzamid in 200 ml CH_2Cl_2 und 3.21 g (25 mmol) Cl–CO–SCl in 40 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 4.4 g (79%) Rohprodukt, das aus Ether/Hexan schwach gelbe, gut lagerfähige Nadeln, Schmp. 83 °C, bildete.

5-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,2,4-dithiazol-3-on¹⁾ (2o): Aus 44.8 g (0.25 mol) 2,4,6-Trimethylthiobenzamid in 1.2 l CH_2Cl_2 erhielt man nach A 41.4 g (70%) beigefarbene Kristalle (aus Cyclohexan), Schmp. 79 °C.

5-(2-Furyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (2p): Aus 12.71 g (0.10 mol) 2-Furancarbothioamid in 500 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 12.3 g (67%) gelbe Nadeln (aus Essigester/Ligroin), Schmp. 144 °C. Die Verbindung ist gut löslich in Aceton, Ethanol und $CHCl_3$; mäßig in Ether, schwer in Ligroin. Sie ist licht- und sauerstoffempfindlich. – IR: 1680 s, 1575 s, 1498 s, 1460 cm^{-1} . – 1H -NMR: $\delta = 6.69$ – 6.77 m (1H), 7.47–7.53 m (1H), 7.76–7.81 m (1H).

$C_6H_3NO_2S_2$ (185.1) Ber. C 38.93 H 1.63 N 7.57 Gef. C 38.67 H 1.58 N 7.49

5-(5-Methyl-3-isoxazolyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**2q**): Aus 7.1 g (50 mmol) 5-Methyl-3-isoxazol-carbothioamid in 400 ml CH_2Cl_2 und 6.54 g (50 mmol) $\text{Cl}-\text{CO}-\text{SCL}$ in 75 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 7.7 g (78%) schwach grünlich-gelbe Nadeln (aus Essigester), Schmp. 167 °C.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (200.1) Ber. C 36.01 H 2.01 N 14.00 Gef. C 35.56 H 1.91 N 13.97

[3,3'-Bi-5H-1,2,4-dithiazol]-5,5'-dion (**2r**): Aus 6.0 g (50 mmol) Dithiooxamid in 300 ml absol. THF und 13.09 g (100 mmol) $\text{Cl}-\text{CO}-\text{SCL}$ in 150 ml THF erhielt man analog **2m** 7.8 g (66%) gelbe Quader (Aceton), Zers. oberhalb 190 °C. Die Verbindung ist gut löslich in DMSO, DMF, mäßig in THF, Ethanol, Aceton, Methylenchlorid. – MS: m/e (rel. Int.) = 64 (96%), 86 (100), 96 (12), 112 (0.08), 172 (53), 176 (79), 236 (M^+ , 48).

$\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_4$ (236.2) Ber. C 20.33 N 11.85 S 54.26 Gef. C 20.20 N 12.13 S 54.85

5-(2-Pyridyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**2s**): Aus 13.81 g (0.10 mol) Picolinsäurethioamid in 600 ml CH_2Cl_2 erhielt man nach A 14.1 g (72%) grünelbe Nadeln (aus Essigester/Petrolether 40–60 °C), Schmp. 146 °C (grüne Schmelze). Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol; schwer in Ether und Ligroin. In Gegenwart von Sauerstoff und Licht wird sie grün, später violett. Unter absoluten Bedingungen ist die Verbindung gut haltbar. – MS: u. a. m/e = 196 (M^+), 168 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 164 ($\text{M}^+ - \text{S}$), 104 (Nitriil⁺). – IR (KBr): 1685 s, 1562 w, 1518 cm^{-1} . – ¹H-NMR: Multipletts bei δ = 7.20, 8.10, 8.44, 8.84 (je 1 H).

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}_2$ (196.1) Ber. C 42.87 H 2.06 N 14.29 2s: Gef. C 42.65 H 1.94 N 14.32
2t: Gef. C 41.43 H 1.90 N 13.89
2u: Gef. C 42.98 H 2.00 N 14.36

5-(3-Pyridyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**2t**): Aus 13.81 g (0.10 mol) Nicotinsäurethioamid erhielt man nach B 12.6 g (65%) gelbe, gut lagerfähige Nadeln (aus Essigester), Schmp. 167 °C. Molmasse 196 (MS).

5-(4-Pyridyl)-1,2,4-dithiazol-3-on (**2u**): Aus 13.81 g (0.10 mol) Isonicotinsäurethioamid erhielt man nach B 13.5 g (69%) schwach grünelbe Nadeln (Aceton), Schmp. 206 °C (Zers.). Molmasse 196 (MS).

5-(Dimethylamino)-1,2,4-dithiazol-3-on (**2v**): 10.41 g (0.10 mol) *N,N*-Dimethylthioharnstoff wurden nach B umgesetzt. Nach Eintragen in NaHCO_3 -Lösung schied sich jedoch kein Festkörper aus. Die wäbr. Lösung wurde dreimal mit insgesamt 150 ml Ether extrahiert, die Etherschicht mit Magnesiumsulfat getrocknet und bis auf ca. 50 ml eingengt. Nach Zugabe von Petrolether (40–60 °C) kristallisierte die Verbindung sehr langsam aus. Ausb. 7.2 g (45%) farblose Kristalle (Ether/Petrolether), Schmp. 67 °C. Die Verbindung ist unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß einige Monate bei 5 °C haltbar. – IR: 1685 s, 1570 s, 1410 m, 1372 cm^{-1} . – ¹H-NMR: δ = 3.28 s (3), 3.47 s (3).

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}_2$ (162.1) Ber. C 29.64 H 3.73 N 17.28 Gef. C 29.39 H 3.76 N 17.32

4,5-Thiazolindione (**3**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift¹⁸⁾: 0.10 mol Thioamid **1** in 25 ml absol. Aceton wird bei angegebener Temperatur unter Durchleiten von trockenem Stickstoff und Rühren zu 12.7 g (0.10 mol) Oxalylchlorid in 15 ml absol. Aceton getropft (Orangefärbung, HCl). Kurz danach wird die Lösung i. Vak. eingengt und vor der Kristallisation mit etwas Petrolether versetzt. Das Kristallat wird isoliert und aus absol. Essigester/Petrolether umkristallisiert. Alle Arbeiten müssen unter Feuchtigkeitsausschluß geschehen, besonders bei **3h**.

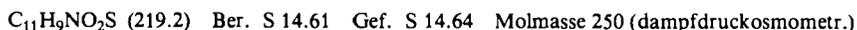
2-tert-Butyl-4,5-thiazolindion (**3h**): Aus 11.7 g (0.10 mol) Pivalinsäurethioamid erhielt man bei Raumtemp. (nicht > 30 °C) 6.9 g (41%) zitronengelbe, sehr feuchtigkeitsempfindliche Nadeln, Schmp. 87 °C (Zers., Gasentwicklung, gelbe Dämpfe).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2\text{S}$ (171.2) Ber. S 18.69 Gef. S 17.79 Molmasse 198 (dampfdruckosmetr.)

2-Styryl-4,5-thiazolidion (**3i**): Aus 16.3 g (0.10 mol) Zimtsäurethioamid erhielt man bei -10°C 11.3 g (52%) orangefarbene Nadeln, Schmp. 188°C (Zers., Gasentwicklung).



2-(2,4-Dimethylphenyl)-4,5-thiazolidion (**3n**): Aus 16.5 g 2,4-Dimethylthiobenzamid erhielt man bei -10°C 14.8 g (68%) gelbe Nadeln, Schmp. 124°C (Zers., Gasentwicklung, violette Dämpfe).



2-(2,4,6-Trimethylphenyl)-4,5-thiazolidion (**3o**): Aus 17.9 g 2,4,6-Trimethylthiobenzamid erhielt man bei Raumtemp. (nicht $>30^{\circ}\text{C}$) 13.5 g (58%) orangegelbe Nadeln, Schmp. 91°C (Zers., Gasentwicklung, violette Dämpfe).



Thioacyl-isocyanate 5 (in Lösung)

Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode C: Zur Lösung von 1.0 mmol Dithiazolon 2 in 15 ml absol. Methylenchlorid („Mc“) oder Chloroform („Ch“) (Apparatur mit Tropftrichter, Trockenrohr, Magnetrührer, mit trockenem N_2 belüftet) wird unter Rühren bei der angegebenen Temperatur langsam die Lösung von 0.26 g (1.0 mmol) Triphenylphosphan (a) bzw. 0.12 g (1.0 mmol) Trimethylphosphit (b) in 15 ml desselben Lösungsmittels getropft. Dabei zeigt die Lösung charakteristische Farben. Proben werden unter Stickstoff-Gegenstrom entnommen.

Tab. 2. Thioacyl-isocyanate 5 (nach Methode C) (Ch = Chloroform, Mc = Methylenchlorid)

	-isocyanat	Herstellung			Farbe	Lösung Isocyanat- Bande (cm^{-1})
		Phos- phan	Sol- vens	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)		
5a	Thioacetyl-	b	Ch	0	gelb	2210
b	Chlorthioacetyl-	a	Ch	0	gelb	2220
c	Phenylthioacetyl-	a	Ch	0	gelb	2238
d	(4-Chlorphenyl)thioacetyl-	a	Mc	0	gelb	2215
e	Diphenylthioacetyl-	a	Mc	0	gelb	2210
f	Trichlorthioacetyl-	b	Mc	0	gelb	2240
g	Ethoxycarbonylthioformyl-	a	Mc	0	gelb	2230, 1720 (C=O)
h	Thiopivaloyl- ¹⁾	a	Ch	0	gelb	2225
i	Thiocinnamoyl-	a	Ch	-10	rotviolett	2235
j	Thiobenzoyl- ^{1,9)}	a	Ch	0	violett	2225
k	2-Chlorthiobenzoyl-	a	Ch	-10	violett	2222
l	4-Chlorthiobenzoyl- ⁹⁾	a	Mc	0	violett	2218
m	4-Nitrothiobenzoyl- ^{1,9)}	a	Ch	0	violett	2235
n	2,4-Dimethylthiobenzoyl- ¹⁾	a	Ch	0	violett	2218
o	2,4,6-Trimethylthiobenzoyl- ¹⁾	a	Ch	-10	violett	2215
p	2-Furylthiocarbonyl-	b	Mc	0	violett	2205
q	5-Methyl-3-isoxazolylthiocarbonyl-	b	Mc	0	violett	2200
t	3-Pyridylthiocarbonyl-	b	Mc	0	violett	2202
u	4-Pyridylthiocarbonyl-	b	Mc	0	violett	2210
v	Dimethylthiocarbamoyl- ¹²⁾	a	Mc	0	farblos	2220

Methode D (zur Herstellung von Derivaten verwendet): Das Isocyanat wird wie bei C, jedoch in 30–40 ml Ether, mit Triphenylphosphan hergestellt. Dabei scheidet sich dessen Sulfid aus, es wird bei -70°C unter wasserfreien Bedingungen (Umkehrfritte) von der Lösung abgetrennt.

Die Ausbeuten nach beiden Methoden sind gut. – Aus den Thiazolindionen **3h, n, o** wurden nach bekannter Methode⁹⁾ (Toluol, ca. 5 min, 100°C) ebenfalls Lösungen der entsprechenden Thioacyl-isocyanate erhalten (Farbe, Isocyanat-Bande). Das IR-Spektrum ließ daneben das betreffende Nitril (nach Anilinzugabe zwecks Bindung des verdeckenden Isocyanats) und COS erkennen, besonders bei **3o**. **3i** gab thermisch keine Lösung mit Isocyanat-Bande.

2,3-Dihydro-4H-1,3,5-thiadiazinone (Imin-Addukte 4)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 5.0 mmol Dithiazol **2** in 30 ml absol. Methylenchlorid (Apparatur wie bei C) wird unter gutem Rühren allmählich eine gemeinsame Lösung von 1.01 g (5.0 mmol) Tributylphosphan und 0.74 g (5.0 mmol) *N*-Benzylidenisopropylamin in 30 ml absol. Methylenchlorid gegeben. Danach läßt man noch einige min rühren, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und digeriert den Rückstand mit 30 ml Ether/Petrolether (1 : 2) zur Entfernung des Tributylphosphansulfids. Das abgesaugte, farblose Produkt wird noch mehrfach mit wenig Petrolether gewaschen und umkristallisiert, Ausb. 88 – 98%. **4c, h, i, m, o** wurden bereits beschrieben¹⁾.

Tab. 3. Dihydro-4*H*-thiadiazinone 4

4	-2,3-dihydro-4 <i>H</i> -1,3,5-thiadiazin-4-on	Charakteristik Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
a	3-Isopropyl-6-methyl-2-phenyl-	Säulen (Essigester/Ligroin) 160	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ OS (248.3)	Ber. 62.89 Gef. 63.08	6.50 6.49	11.28 11.18
b	6-(Chlormethyl)-3-isopropyl-2-phenyl-	Nadeln (Essigester/Ligroin) 170	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₂ OS (282.8)	Ber. 55.21 Gef. 55.29	5.34 5.40	9.90 9.72
d	6-(4-Chlorbenzyl)-3-isopropyl-2-phenyl-	Nadeln (Ethanol) 239 (Zers.)	C ₁₉ H ₁₉ ClN ₂ OS (358.9)	Ber. 63.58 Gef. 63.68	5.33 5.48	7.80 8.04
e	6-Benzhydryl-3-isopropyl-2-phenyl-	Schuppen (Ethanol) 171	C ₂₅ H ₂₄ N ₂ OS (400.4)	Ber. 74.98 Gef. 74.92	6.04 6.04	7.00 6.99
k	6-(2-Chlorphenyl)-3-isopropyl-2-phenyl-	Nadeln (Essigester) 146	C ₁₈ H ₁₇ ClN ₂ OS (344.9)	Ber. 62.69 Gef. 62.47	4.96 4.94	8.12 8.15
p	6-(2-Furyl)-3-isopropyl-2-phenyl-	Nadeln (Ethanol) 230 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ S (300.3)	Ber. 63.99 Gef. 63.87	5.37 5.31	9.33 9.33
q	3-Isopropyl-6-(5-methyl-3-isoxalyl)-2-phenyl-	Kristalle (Aceton) 262 (Zers.)	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₂ S (315.3)	Ber. 60.94 Gef. 60.80	5.43 5.43	13.33 13.48
t	3-Isopropyl-2-phenyl-6-(3-pyridyl)-	Nadeln (Ethanol) 207 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS (311.3)	Ber. 65.58 Gef. 65.78	5.50 5.50	13.50 13.54
u	3-Isopropyl-2-phenyl-6-(4-pyridyl)-	Nadeln (Ethanol) 188 – 190 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ OS (311.3)	Ber. 65.58 Gef. 65.65	5.50 5.46	13.50 13.57
v	6-(Dimethylamino)-3-isopropyl-2-phenyl-	Nadeln (Ethanol) 190 (Subl.)	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ OS (277.3)	Ber. 60.63 Gef. 60.52	6.91 6.87	15.15 15.06

2,3-Dihydro-3-isopropyl-2-phenyl-6-(trichlormethyl)-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (4f): Aus 1.18 g (5.0 mmol) **2f** in 50 ml absol. Methylenchlorid wurde mit 1.01 g (5.0 mmol) Tributylphosphan in

40 ml absol. Methylenchlorid bei 0°C analog Methode C das Isocyanat **5f** hergestellt und mit 0.74 g (5.0 mmol) *N*-Benzylidenisopropylamin versetzt. Nach 24 h (Raumtemp.) verdampfte man das Lösungsmittel, digerierte den Rückstand mit 60 ml Ether/Ligroin (1 : 5) und kristallisierte das Rohprodukt (1.6 g, 90%) aus Essigester/Ligroin um. Schwachgelbe Nadeln, Schmp. 147°C (Zers., Gasentwicklung).

$C_{13}H_{13}Cl_3N_2OS$ (351.7) Ber. C 44.39 H 3.72 N 7.96 Gef. C 43.81 H 3.39 N 7.82

5,6-Dihydro-5-isopropyl-4-oxo-6-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-2-carbonsäure-ethylester (**4g**): 0.96 g (5.0 mmol) **2g** ergaben analog **4f** 1.4 g (95%) farblose Nadeln (Essigester), Schmp 202°C (Zers.).

$C_{15}H_{18}N_2O_3S$ (306.3) Ber. C 58.81 H 5.92 N 9.15 Gef. C 58.25 H 5.75 N 9.20

2,3-Dihydro-4H-1,3,5-thiadiazinone (Imin-Addukte 6)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 2.0 mmol des Thiazolidions **3** werden zusammen mit 0.46 g (2.0 mmol) *N*-Benzyliden-2-naphthylamin in 10 ml absol. Toluol 5 min auf 100°C erhitzt. Nach Verdampfen des Toluols i. Vak. wird der Rückstand mit wenig Ether verrieben und nach Kristallisation abgesaugt.

6-tert-Butyl-2,3-dihydro-3-(2-naphthyl)-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**6h**): Aus 0.34 g **3h** erhielt man 0.53 g (71%) beigefarbene Blättchen, Schmp. 189°C (Zers.).

$C_{23}H_{22}N_2OS$ (374.4) Ber. S 8.55 Gef. S 8.77 Molmasse 391 (dampfdruckosmetr.)

6-(2,4-Dimethylphenyl)-2,3-dihydro-3-(2-naphthyl)-2-phenyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**6n**): Aus 0.44 g **3n** erhielt man 0.77 g (91%) schwachgelbe Nadeln, Schmp. 160°C (Zers.).

$C_{27}H_{22}N_2OS$ (422.5) Ber. S 7.58 Gef. S 7.77

2,3-Dihydro-3-(2-naphthyl)-2-phenyl-6-(2,4,6-trimethylphenyl)-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (**6o**): Aus 0.47 g **3o** erhielt man 0.77 g (88%) beigefarbene Nadeln, Schmp. 206°C (Zers.).

$C_{28}H_{24}N_2OS$ (436.5) Ber. S 7.33 Gef. S 7.55

3-Thioacyl-1,3,5-thiadiazindione (dimere Thioacyl-isocyanate) (7)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Aus 10 mmol **2** und 2.6 g (10 mmol) Triphenylphosphan wird in absol. Ether nach Methode D das Isocyanat bei 0°C hergestellt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. (Feuchtigkeitsausschluß!, 0°C) verbleibt ein Öl, das bald kristallisiert und dann aus dem angegebenen, absol. Trockenmittel ohne zu erwärmen umkristallisiert wird.

6-Benzhydryl-3-(diphenylthioacetyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (**7e**): Aus 2.85 g **2e** erhielt man 2.15 g (85%) gelbe Nadeln (Ether/Ligroin 2 : 3), Schmp. 120°C. Sehr gut löslich in Chloroform, Essigester, Benzol, Ether, mäßig in Petrolether.

$C_{30}H_{22}N_2O_2S_2$ (506.5) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53

Gef. C 71.91 H 4.82 N 5.22 Molmasse 506 (MS)

6-tert-Butyl-3-thiopiavaloyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (**7h**): Aus 1.75 g **2h** erhielt man 0.95 g (67%) orange Quader (n-Hexan), Schmp. 77–78°C (Schmelze ist farblos). Gut löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln. Beim Lagern bildet sich allmählich **8h**. – IR: 1704 s, 1660 s, 1572 s cm^{-1} . – 1H -NMR: δ = 1.42 s (9), 1.49 s (9). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 254 (3.5), 498 nm (1.3).

$C_{12}H_{18}N_2O_2S_2$ (286.3) Ber. C 50.34 H 6.34 N 9.79

Gef. C 50.60 H 6.48 N 9.82 Molmasse 280 (dampfdruckosmetr.)

6-(2,4,6-Trimethylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylthiobenzoyl)-2H-thiadiazin-2,4(3H)-dion (**7o**): Aus 2.37 g **2o** erhielt man 1.95 g (96%) violette Nadeln (n-Hexan), Schmp. 108°C (Nitrilgeruch).

Löslichkeit wie **7h**, gut lagerfähig. – IR: 1720 s, 1665 s, 1585 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.30$ s (12), 2.42 s (6), 6.85 s, 6.92 s (4). – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 274 (4.1), 353 (3.8), 550 nm (2.9).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (410.4) Ber. S 15.58 Gef. S 15.58 Molmasse 401 (dampfdruckosmometr.)

6-(2-Furyl)-3-(2-furylthiocarbonyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2,4(3H)-dion (7p): Aus 1.85 g **2p** erhielt man 1.34 g (88%) violette Nadeln (Essigester/Ligroin), Schmp. 142 °C (Zers.).

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (306.2) Ber. N 9.15 Gef. N 9.47 Molmasse 297 (dampfdruckosmometr.)

1,3,5-Thiadiazinone (8)

6-Benzyl-2-benzyliden-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (8c): Aus 2.09 g (10 mmol) **2c** in 75 ml absol. Ether wurde nach Methode D eine phosphansulfid-freie Lösung von **5c** hergestellt und mit 3 Tropfen 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en („DBU“) versetzt. Nach 3 h isolierte man den Niederschlag. Ausb. 1.00 g (68%) schwach gelbe Nadeln (Ethanol), Schmp. 211 °C (Zers.). Die gleiche Verbindung wurde mit 52% Ausbeute durch 1stdg. Erhitzen einer Lösung von **5c** (5.0 mmol) in 50 ml Toluol + 20 ml absol. Essigester erhalten. Gut löslich in DMSO, mäßig in Ethanol, Chloroform, wenig in Benzol. – IR (KBr): 3205, 3095, 1678 s (C=O), 1630 ss (C=C), 1590 ss (C=N) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.85$ s (2), 6.00 s (1), 7.2–7.9 m (10), NH vielleicht bei 8.4. – UV (Dioxan): λ_{max} (lg ϵ) = 287 (Sch. 280, 300) (4.3), 346 nm (3.9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OS}$ (294.3) Ber. C 69.37 H 4.80 N 9.52 Gef. C 69.37 H 4.78 N 9.52

6-(4-Chlorbenzyl)-2-(4-chlorbenzyliden)-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (8d): Analog **8c** erhielt man aus 2.43 g (10 mmol) **2d** 1.10 g (61%) gelbe Kristalle (DMSO/Wasser), Schmp. 221 °C (Zers.). $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{OS}$ (363.2) Ber. Cl 19.51 S 8.82

Gef. Cl 18.90 S 8.95 Molmasse 363 (MS)

6-(Diphenylmethyl)-2-(diphenylmethylen)-2,3-dihydro-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (8e): 0.50 g (1.0 mmol) **7e** in 20 ml Essigester wurden mit 2 Tropfen „DBU“ versetzt und 2 h stehengelassen. Danach waren 0.22 g (50%) farblose Nadeln (Ethanol), Schmp. > 270 °C (Zers.), ausgefallen. – IR (KBr): 3380, 3185, 1685 s, 1580 s, 1435–1410 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.96$ s (1), 7.12–7.26 m (20), ca. 8.05 breit (NH).

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$ (446.5) Ber. S 7.17 Gef. S 7.28 Molmasse 446 (MS)

2,6-Di-tert-butyl-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (8h): 0.28 g (1.0 mmol) **7h** ergaben analog **8e** 0.16 g (71%) farblose Balken (Essigester/Ligroin), Schmp. 95 °C. **8h** ist hydrolyseempfindlich (Orange-färbung).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$ (226.3) Ber. C 58.39 H 8.02 N 12.38 S 14.14

Gef. C 58.43 H 8.05 N 12.43 S 14.52

2,6-Di(2-furyl)-4H-1,3,5-thiadiazin-4-on (8p): 0.50 g (1.6 mmol) **7p** in 30 ml Essigester ergaben analog **8e** 0.19 g (48%) farblose Nadeln (Essigester), Schmp. 244 °C (Zers.). **8p** ist sehr hydrolyseempfindlich (Violett-färbung).

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (246.2) Ber. C 53.67 H 2.46 N 11.36 Gef. C 53.33 H 2.17 N 11.30

Thioacyl-harnstoffe (9, 10)

N-(Morpholinocarbonyl)pivalinsäurethioamid (9a): Zu 0.88 g (5.0 mmol) **2h** in 30 ml Methylenchlorid wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Mischung von 1.01 g (5.0 mmol) Tributylphosphan und 0.44 g (5.0 mmol) Morpholin in 30 ml Methylenchlorid getropft. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. digerierte man den Rückstand mit 5 ml Ether und 30 ml Petrol-ether und isolierte das Kristallisat. Ausb. 1.00 g (87%) schwach gelbe Schuppen (Essigester/Ligroin), Schmp. 144 °C. – IR: 3385, 3250–3200, 1660 ss, 1430 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ s (9), 3.45–3.91 m (8), 9.56 flach (NH). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 274 (4.00), 377 nm (1.39).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (230.3) Ber. C 52.16 H 7.88 N 12.17 Gef. C 51.80 H 7.97 N 12.51

N,N-Diisopropyl-*N'*-(2,4,6-trimethylthiobenzoyl)harnstoff (**9b**)

a) Zu 2.37 g (10 mmol) **2o** in 30 ml absol. Methylenchlorid wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Mischung von 2.02 g (10 mmol) Tributylphosphan und 1.01 g (10 mmol) Diisopropylamin in 30 ml Methylenchlorid getropft. Nach Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 2.70 g (89%) **9b**.

b) 0.41 g (1.0 mmol) **7o** in 30 ml absol. Methylenchlorid wurden mit 0.202 g (2.0 mmol) wasserfreiem Diisopropylamin versetzt. Nach Verschwinden der violetten Farbe (ca. 20 min) wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigester/Ligroin umkristallisiert. Man erhielt quantitativ schwach gelbe Würfel, Schmp. 189°C. – ¹H-NMR: δ = 1.38 d (12), 2.32 s (9), 4.02 (2) sept, 6.90 s (2), 7.30 (NH).

C₁₇H₂₆N₂O_S (306.4) Ber. C 66.64 H 8.55 N 9.14 Gef. C 67.47 H 8.63 N 8.89

2,4,6-Trimethyl-*N*-(morpholinocarbonyl)thiobenzamid (**9c**): Aus 1.19 g (5.0 mmol) **2o** wurden analog **9a** 1.27 g (87%) gelbe Nadeln (Essigester/Ligroin), Schmp. 205°C, erhalten. – IR: 3360, 1690 s, 1470–1415 s cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 3.28 s (9), 3.42–3.90 m (8), 6.83 s (2), ca. 9.7 sehr flach (NH). – UV: λ_{max} (lg ε) = 238 (4.05), 283 (4.10), 410 nm (2.00).

C₁₅H₂₀N₂O₂S (292.3) Ber. C 61.63 H 6.90 N 9.58 Gef. C 61.34 H 7.08 N 9.77

N-Pivaloyl-*N'*-thiopivaloylharnstoff (**10**)

a) 0.30 g (1.0 mmol) **7h** in 30 ml feuchtem Aceton und 1 Tropfen verd. Salzsäure wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Ausb. 0.24 g (93%) orange Quader, Schmp. 205°C (Subl.).

b) Die Behandlung von 0.30 g (1.3 mmol) **8h** wie bei a) ergab 0.29 g (91%) **10**. – IR: 3430, 3380, 3180, 3015 – 1735 (Sch 1765) s, 1680 m, 1520 (Sch 1540) s, 1470 s, 1440 m . . 1180 s cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.30 s (t-BuCO), 1.41 s (t-BuCS), ca. 9.5 sehr flach (NH), ca. 12.2 sehr flach (NH). – UV: u. a. λ_{max} = 474 nm (lg ε = 1.88).

C₁₁H₂₀N₂O₂S (244.3) Ber. C 54.08 H 8.25 N 11.47 Gef. C 54.22 H 8.41 N 11.44

Norbornen-Addukte (**11**, **12**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zum Gemisch von 10 mmol **2** und 0.94 g (10 mmol) Norbornen in 30 ml siedendem absol. Toluol (Apparatur wie bei Methode C) wird die Lösung von 10 mmol Phosphan in 30 ml absol. Toluol im Verlauf von ca. 45 min unter kräftigem Rühren getropft. Nach weiteren 15 min Erhitzen wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand wie beschrieben aufgearbeitet.

2-*tert*-Butyl-4*a*,5,6,7,8,8*a*-hexahydro-5,8-methano-*exo*-4*H*-1,3-benzothiazin-4-on (**11h**): Der Destillationsrückstand eines Ansatzes von 1.75 g **2h** und 2.62 g Triphenylphosphan wurde mit 75 ml siedendem *n*-Hexan behandelt und das Gemisch kurz stehengelassen. Noch warm trennte man den Niederschlag (Phosphansulfid) ab und wusch ihn zweimal mit wenig warmem *n*-Hexan. Die vereinigten Filtrate engte man auf ca. 40 ml ein und stellte sie bei –23°C zur Kristallisation. Ausb. 1.45 g (62%) farblose Nadeln, Schmp. 60°C. Gut löslich in den üblichen organischen Medien.

C₁₃H₁₉NOS (237.3) Ber. C 65.80 H 8.07 N 5.90 Gef. C 65.80 H 8.11 N 5.78

2-*Mesityl*-4*a*,5,6,7,8,8*a*-hexahydro-5,8-methano-*exo*-4*H*-1,3-benzothiazin-4-on (**11o**): Aus 2.37 g **2o** erhielt man analog der voranstehenden Verbindung 1.90 g (64%) farblose Prismen, Schmp. 105°C.

C₁₈H₂₁NOS (299.4) Ber. C 72.21 H 7.07 N 4.68 Gef. C 72.36 H 7.25 N 4.76

2-*Benzyliden*-3,4,4*a*,5,6,7,8,8*a*-octahydro-5,8-methano-*exo*-2*H*-1,3-benzothiazin-4-on (**12**): 2.09 g **2c** und 2.02 g Tributylphosphan wurden nach der allgemeinen Vorschrift umgesetzt. Der

Destillationsrückstand wurde in wenig heißem Essigester aufgenommen und bei -23°C zur Kristallisation gestellt. Ausb. 1.35 g (50%) schwach gelbes feines Kristallinat (Ethanol), Schmp. 157°C (Zers.). Leicht löslich in Aceton, mäßig in Ethanol, Chloroform, schwer in Benzol, Ether.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.03 H 6.12 N 5.26

Reaktionsprodukte mit 1-Morpholino-1-cyclohexen (13–15)

2-tert-Butyl-5,6,7,8-tetrahydro-4H-1,3-benzothiazin-4-on (13): Zur Lösung von **5h**, aus 1.75 g (10 mmol) **2h** nach Methode D in 75 ml absol. Ether hergestellt, wurden bei -10°C unter Rühren langsam 1.67 g (10 mmol) frisch destilliertes 1-Morpholino-1-cyclohexen in 30 ml absol. Ether getropft. Nach weiteren 10 min destillierte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand aus n-Hexan. Ausb. 1.40 g (63%) farblose Schuppen, Schmp. 97°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (223.3) Ber. C 64.55 H 7.68 N 6.27 Gef. C 63.84 H 7.73 N 6.32

2-Mesityl-8a-morpholino-4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-4H-1,3-benzothiazin-4-on (14): Vorbemerkung: Alle Isolierungsoperationen von **14** und **15** wurden möglichst schnell und schonend (Temperatur!) durchgeführt. – Zur Lösung von **5o**, aus 2.37 g (10 mmol) **2o** nach Methode D in 75 ml absol. Ether hergestellt, wurden bei -30°C unter Rühren allmählich 1.67 g (10 mmol) 1-Morpholino-1-cyclohexen in 25 ml absol. Ether getropft. Nach weiteren 2 h Rühren bei -30°C wurde das abgeschiedene farblose **14** abfiltriert und zweimal mit wenig Ether und einmal mit 2 ml Essigester gewaschen. Ausb. 1.92 g (52%) farbloses feines Kristallinat, Schmp. $173-175^{\circ}\text{C}$ (Zers.), gut löslich in Aceton, Methanol, mäßig in Chloroform.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (372.5) Ber. C 67.72 H 7.58 N 7.52 Gef. C 67.21 H 7.68 N 7.56

2,4,6-Trimethyl-N-(2-morpholino-1-cyclohexen-1-ylcarbonyl)thiobenzamid (15): Die vereinigten Etherfiltrate der vorstehend beschriebenen Umsetzung wurden auf ca. 30 ml bei 0°C eingengt und nach Versetzen mit wenig n-Hexan bei -20°C zur Kristallisation gestellt. Nach erneuter Umkristallisation aus wenig Essigester/n-Hexan (ohne Erwärmen) erhielt man 0.85 g (23%) gelbe Würfel, Schmp. $144-145^{\circ}\text{C}$ (Zers.), gut löslich in den üblichen organischen Medien außer Petroether.

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (372.5) Ber. C 67.72 H 7.58 N 7.52 Gef. C 67.73 H 7.71 N 7.66

- 1) XI. Mitteil.: *J. Goerdeler* und *K. Nandi*, Chem. Ber. **108**, 3066 (1975).
- 2) Auszug aus der Dissertation *K. Nandi*, Univ. Bonn 1978.
- 3) Nur in Lösung.
- 4) Aus **3h, n, o**.
- 5) **2, 4, 5c, h, i, j, m, n, o** wurden in der vorausgegangenen Mitteilung (Lit. ¹⁾) publiziert.
- 6) **2j** nach gleicher Methode: Dissertation *P. Hell*, Univ. Hamburg 1968.
- 7) **2j – m** nach anderer Methode: *J.-L. Derocque* und *J. Vialle*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 1183; *H. Behringer* und *D. Deichmann*, Tetrahedron Lett. **1967**, 1013.
- 8) **2j** nach anderer Methode: *J. Goerdeler* und *R. Weiss*, Chem. Ber. **100**, 1627 (1967).
- 9) **3, 5j, l, m**: *J. Goerdeler* und *H. Schenk*, Chem. Ber. **98**, 2954 (1965).
- 10) **5r** wurde nicht erhalten.
- 11) Nur Isomerisierungsprodukt von **5s** erhalten.
- 12) **3, 5v**: *J. Goerdeler* und *K. Jonas*, Chem. Ber. **99**, 3572 (1966).
- 13) *O. Tsuge*, *S. Kanemasa* und *M. Tashiro*, Tetrahedron **24**, 5205 (1968).
- 14) *R. Weiss*, Chem. Ber. **100**, 685 (1967).
- 15) Thiobenzoyl-isocyanat ergab mit 1-Morpholino-1-cyclohexen ein **14**-analoges Produkt (*J. Goerdeler* und *H. Schenk*, Chem. Ber. **98**, 3831 (1965)), mit 1-Morpholino-1-cyclopenten wurde eine **13**-analoge Verbindung erhalten (*M. L. Tiedt*, Dissertation, Univ. Bonn 1970).
- 16) *R. Lattrell*, Liebigs Ann. Chem. **722**, 142 (1969).
- 17) *B. A. Arbusov* und *N. N. Zobova*, Synthesis **1974**, 461.
- 18) In Anlehnung an *J. Goerdeler* und *H. Horstmann*, Chem. Ber. **93**, 671 (1960), und Lit. ⁹⁾.

[172/80]