

Umsetzung von Kohlensäureester-isothiocyanaten mit Iminen verschiedenen Typs zu cyclischen und linearen Addukten

Joachim Goerdeler* und Chuen-huei Ho¹⁾

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

Eingegangen am 19. Juli 1982

Imine verschiedenen Typs gaben mit den Isothiocyanaten **4** entweder 1:1-Addukte (1,3-Thiazetidine **1** und **3** bzw. Dihydro-2*H*-1,3-thiazine **5**) oder 2:1-Addukte (Tetrahydro-2*H*-1,3,5-thiadiazine **2**). Sterische Einflüsse waren hierbei deutlich. In Sonderfällen resultierten offenkettige Addukte (Thioharnstoffe **6** bzw. vinyloge Thioharnstoffe **7**), die z. T. in 4-Thiouracil **8** umgewandelt wurden. – Für das vielen Verbindungen gemeinsame Strukturelement $RX-CO-N=C\begin{matrix} NR- \\ S- \end{matrix}$ wurden analytische Merkmale zusammengestellt. – Bei Thiazetidinen **1** mit *N*-Xylyl- bzw. -Mesityl-Resten fielen Anomalien der NMR-Spektren auf, die vermutlich mit behinderter Rotation zu deuten sind. – Benzylazid reagierte mit den Isothiocyanaten **4** unter Stickstoff-Abspaltung zu Derivaten des 1,2,4-Dithiazols **10**.

Cyclic and Linear Adducts from Carbonic Ester Isothiocyanates and Imines of Different Type

Various imines reacted with the isothiocyanates **4** to give 1:1-adducts (1,3-thiazetidines **1** and **3**, dihydro-2*H*-1,3-thiazines **5**, respectively) or to 2:1-adducts (tetrahydro-2*H*-1,3,5-thiadiazines **2**), depending mainly on steric effects. In special cases linear adducts (thioureas **6** and vinylogous thioureas **7**) were obtained, which in part formed 4-thiouracil **8**. – Analytical data for the sequence $RX-CO-N=C\begin{matrix} NR- \\ S- \end{matrix}$ are presented. – Anomalous NMR spectra of the *N*-xylyl- and -mesityl derivatives of **1** presumably result from hindered rotation. – Benzyl azide and the isothiocyanates **4** afforded derivatives of 1,2,4-dithiazole **10** with elimination of nitrogen.

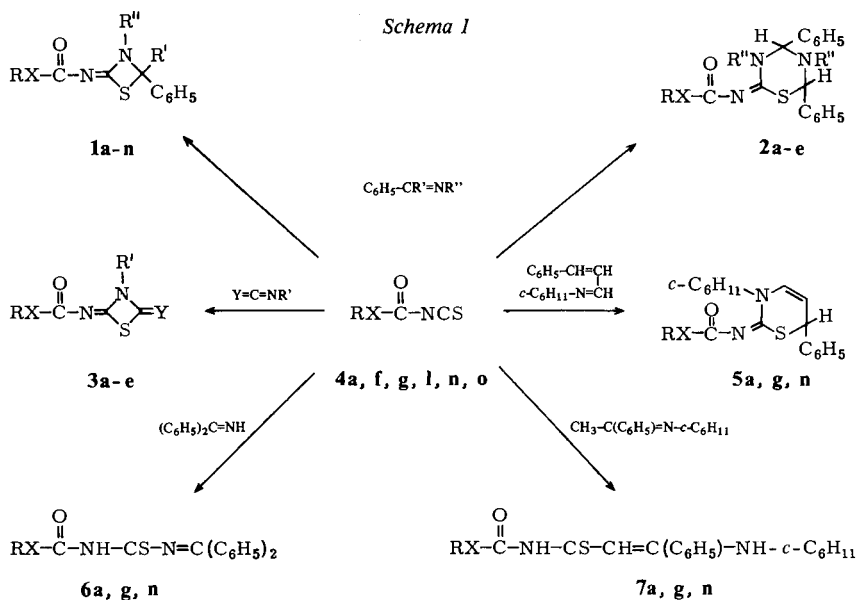
Nicht wenige Acylheterocumulene addieren Imine zu 4- oder 6-gliedrigen Ringen²⁾. Isothiocyanate der Formel $RX-CO-NCS$ ($X = O, S$) sind in dieser Hinsicht bisher kaum geprüft worden.

Goerdeler und Wobig³⁾ beschrieben drei Azomethin-Addukte, die teils in der Stöchiometrie 1:1, teils nach 2 Imin:1 Isothiocyanat zusammengesetzt waren. Ulrich, Tucker und Sayigh⁴⁾ sowie Goerdeler und Mitarbb.^{5,6)} isolierten einige 1:1-Addukte von unsymmetrischen bzw. Acylcarbodiimiden.

Eine breitere Untersuchung, in die neben Azomethinen auch tautomeriefähige Imine, Diphenylmethylenimin, Diphenylketenimin und Diisopropylcarbodiimid einbezogen wurden, führte zu dem in Reaktionsschema 1 gezeigten Ergebnis.

Die Umsetzungen erforderten bei Raumtemperatur Minuten bis mehrere Tage, sie gaben oft gute Ausbeuten. Einige Beobachtungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Keine Umsetzungen wurden mit *N*-Methoxybenzylidenamin und *N*-(Dimethylamino)-benzylidenamin erzielt (3 Wochen, Raumtemperatur, Ether).



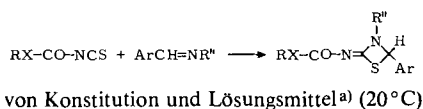
1, 4-7, 10	a	b	c	d	e	f
RX	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	CCl ₃ CH ₂ O
R'	H	H	H	H	H	H
R''	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₅	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
	g	h	i	j	k	l
RX	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ O
R'	H	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
R''	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
	m	n		o		
RX	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ O	<i>n</i> -C ₃ H ₇ S		4-CH ₃ C ₆ H ₄ S		
R'	H	H		H		
R''	C ₆ H ₅	2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃		<i>c</i> -C ₆ H ₁₁		
2	a	b	c	d	e	
RX	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	<i>n</i> -C ₃ H ₇ S	4-CH ₃ C ₆ H ₄ S	
R''	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	
3	a	b	c	d	e	
RX	C ₆ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅ O	<i>n</i> -C ₃ H ₇ S	4-CH ₃ C ₆ H ₄ S	
R'	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	
Y	(C ₆ H ₅) ₂ C	<i>i</i> -C ₃ H ₇ N	<i>i</i> -C ₃ H ₇ N	<i>i</i> -C ₃ H ₇ N	<i>i</i> -C ₃ H ₇ N	

Die Cycloaddukte **1–3, 5** lassen erkennen, daß die hier verwendeten Acylisothiocyanate jeweils 1,2-Cycloaddition mit ihrer Thion-Gruppe eingehen. Ihre geringe Neigung zu 1,4-Cycloadditionen wird auch durch diese Reihe bestätigt.

Das unterscheidet die Isothiocyanate der Kohlensäure-Reihe nicht unwesentlich von den Aroyl-isothiocyanaten. Von letzteren wurden nämlich mit Azomethinen (auch mit Carbodiimid⁷⁾ durch [4 + 2]-Cycloaddition 1,3,5-Oxadiazinthione gebildet^{8–10)}. Daneben oder statt dessen können auch 2:1-Cycloaddukte (als Triazinthione bezeichnet) entstehen. Für diesen Dualismus (Oxadiazin versus Triazin) ist nach *Milzner* und *Seckinger*⁹⁾ die Substitution am C-Phenylkern des Azomethins von entscheidender Bedeutung, während der Rest am Stickstoffatom keinen besonderen Effekt zeigt.

Außer diesen konstitutionellen Einflüssen spielen aber wohl auch die Reaktionsbedingungen (Molverhältnis, Zeit, Temperatur, Lösungsmittel) und die Eigenschaften der Produkte (Löslichkeit, Kristallisation) für das, was man aus dem Gleichgewichtssystem isoliert oder isolieren kann, eine Rolle.

Tab. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion



RX	Ar	R''	Lösungsmittel	–N=C=S-Bande verschwunden nach h
C ₂ H ₅ O	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Acetonitril	44
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Acetonitril	3.0
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Diethylether	72
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Hexan	148
C ₆ H ₅ O	4-O ₂ NC ₆ H ₄	c-C ₆ H ₁₁	Acetonitril	156 ^{b)}
C ₆ H ₅ O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Acetonitril	10.0
C ₂ H ₅ S	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Acetonitril	10.6
C ₆ H ₅ S	C ₆ H ₅	c-C ₆ H ₁₁	Acetonitril	0.8

^{a)} 10.0 mmol Azomethin + 5.0 mmol Isothiocyanat in 30 ml Lösungsmittel. – ^{b)} Das entsprechende Thiazetidin wurde nicht isoliert.

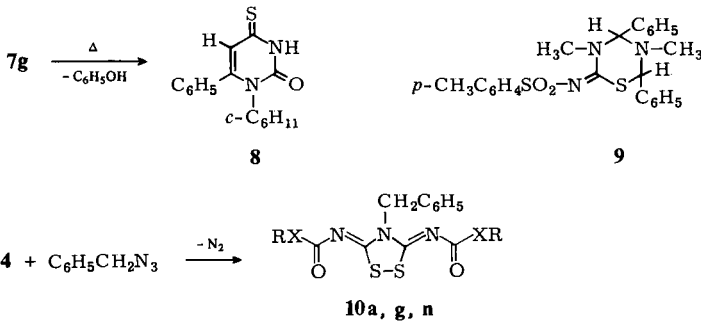
Für die Stöchiometrie der Reaktionsprodukte von Azomethinen ist in unserem Fall offenbar die Raumerfüllung der letzteren wichtig: Sperrige Reste am Stickstoff oder auch zwei Phenylreste am Kohlenstoff der Imingruppe ergaben ganz vorwiegend Thiazetidine, *N*-Methyl- und -Ethylreste dagegen Thiadiazine. Mit *N*-Benzylidenpropyl- und -butylamin und **4g** wurden Kristallisate erhalten, die nach spektroskopischer Beurteilung ca. 10% Thiazetidin neben viel Thiadiazin enthielten. Stöchiometrie und Art des Isothiocyanats beeinflussten nicht die Ergebnisse.

Diastereomeren-Gemische wurden bei den Thiadiazinen **2** nicht beobachtet; die ausfallenden Kristallisate waren einheitlich. Ihre Konfiguration wurde nicht analysiert (nach Modellen sollten Verbindungen, deren Phenylreste *cis*-ständig sind, thermodynamisch bevorzugt sein).

Interessant ist bei **2b, c** die starke magnetische Entschirmung eines Protons einer der beiden diastereotopen Methylengruppen, vermutlich der am N³. Ähnliches wurde bei 1,3,5-Oxadiazin-Derivaten beobachtet¹⁰⁾.

Imine mit α -ständiger CH_2 -Gruppe bilden Thioamide ungesättigter Carbonsäuren, die, wie bekannt¹¹⁾, zu 4-Thiouracilen **8** cyclokondensieren können.

In anderem Zusammenhang mit dem Thema wurde auch Benzylazid geprüft; es ergab unter Stickstoff-Abspaltung in mäßiger Ausbeute Derivate des 1,2,4-Dithiazols **10**. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Befunden von *L'abbé* und Mitarbb.¹²⁾, die ähnlich Aroylisothiocyanate umsetzten¹³⁾.



Eigenschaften, Konstitutionsbeweise

Die meisten der hier dargestellten Substanzen, von den Isothiocyanaten abgesehen, sind bei Raumtemperatur jahrelang haltbar. Etwas geringer ist die Stabilität von **2**.

Das vielen gemeinsame Strukturelement $\text{RX}-\text{CO}-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NR}^- \\ \text{S}^- \end{smallmatrix}$ ist gekennzeichnet durch relativ niederfrequente Carbonylbanden ($1650-1685 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{RX} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$; $1670-1705 \text{ cm}^{-1}$ für $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$); die von der Ringgröße abhängige Lage der Iminbande (um 1600 cm^{-1} bei 4-gliedrigem, um 1500 cm^{-1} bei 6-gliedrigem Ring); ein im engen Bereich liegendes ¹³C-NMR-Signal des Imin-Kohlenstoffatoms ($160-164 \text{ ppm}$, Tab. 2), unabhängig von der Ringgröße; durch negative *Feigl*-Probe (NaN_3/I_2) (**2a** reagiert allerdings nach ca. 20 s positiv, vermutlich durch Hydrolyse). Entsprechend fehlen in diesen Verbindungen ¹³C-NMR-Signale oberhalb von ca. 175 ppm , die bei einer C=S-Gruppe zu erwarten wären (vgl. Verbindung **6**).

Mit Hilfe dieser Kriterien wurden auch die Formeln der schon bekannten Verbindungen **2a** und **9**³⁾ berichtigt; sie besitzen nicht die früher angegebene isomere Triazinthionstruktur (vermutlich gilt Entsprechendes für andere dort aufgeführte 2:1-Addukte).

Die Koordinationszahl 4 für die Gruppe $\text{>C} \begin{smallmatrix} \text{Ar} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ (Verbindungen **1**, **2**, **5**) wird durch die Lage des entsprechenden ¹³C-NMR-Signals und die Diastereotopie von **1a** (Methylgruppen zeigen verschiedene chemische Verschiebungen) bestätigt. Damit entfallen z. B. offenkettige dipolare Formeln.

Die 6-Ring-Formel der Zimtaldehydimin-Derivate **5** wird gestützt durch die Lage der Iminbande (1485 cm^{-1}); die Kopplungskonstante (8 Hz) von 2 olefinischen Protonen (deutet auf *cis*-Anordnung); die Kopplungskonstanten 5.5 und 1.5 Hz dieser Protonen mit einem aliphatischen Proton; die ¹³C-NMR-Signale bei 56.8 und 107.9 ppm (Verbindung **5a**, Deutung in Tab. 2) und das von den Verbindungen **1** abweichende UV-Spektrum.

Die Formel des Ketenimin-Addukts **3a** wird belegt durch die magnetische Nichtäquivalenz der beiden Phenylreste (Tab. 2). Das Addukt von **4a** und Cyclohexylcarbodiimid wurde als Rohprodukt schon früher hergestellt⁴⁾.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Spektren (δ -Werte, CDCl₃)

Verb.	Signale (außer C ₂ H ₅ O und C ₆ H ₅ O)
1a	20.1, 20.8, 49.6 (<i>i</i> -C ₃ H ₇), 65.5 (CHPh), 127.7, 129.1, 130.1, 135.6 (Ph), 163.4 (C=N), 170.5 (C=O)
1c	66.6 (CHPh), 118.4, 124.6, 126.9, 138.2 (N-Ph), 129.1, 129.4, 130.0, 134.7 (C-Ph), 163.6 (C=N), 168.3 (C=O)
1d	18.7, 20.1 (CH ₃ Ph), 70.0 (CHPh), 126.1, 127.3, 132.1 (N-Ar, CH), 133.4, 134.1, 138.7 (N-Ar, C-quart.), 128.2, 129.0, 130.1, 135.2 (C-Ph), 163.7 (C=N), 170.4 (C=O)
1e	18.5, 18.6, 20.9 (CH ₃ Ph), 70.6 (CHPh), 128.7, 129.0, 129.3, 130.2 (Aryl, CH), 132.2, 133.6, 136.2, 137.2, 139.1 (Aryl, C-quart.), 163.8 (C=N), 170.7 (C=O)
2a	34.8 (N ³ -CH ₃), 40.0 (N ⁵ -CH ₃), 62.7 (C ² -Ph), 84.2 (C ⁴ -Ph), 127.0, 128.5, 128.7, 135.8 (C ² -Ph), 127.9, 129.1, 137.7 (C ⁴ -Ph), 161.4 (C=N), 165.5 (C=O)
3a	32.8 (CH ₃), 128.0–138.2 (8 Signale, Ph und C=C), 161.0 (C=N), 169.9 (C=O)
3c	20.3, 24.0, 48.7, 55.8 (<i>i</i> -C ₃ H ₇ -N), 140.4 (C ² =N), 160.4 (C ⁴ =N), 165.9 (C=O)
5a	25.5–41.4 (6 Signale, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁), 56.8 (CHPh), 107.9 (C ⁴), 127.1–128.0 (4 Signale, C ⁵ + Ph), 139.5 (Ph, C-quart.), 161.1 (C=N), 163.4 (C=O)
6g	128.3–135.5 (4 Signale, Ph), 147.6 (C=N), 165.0 (C=O), 190.2 (C=S)
9	21.5, 34.8, 39.4, 64.9, 84.2 (Deutung wie bei 2a), 126.8–129.7 (5 Signale, Aryl, CH), 134.8, 136.7, 140.4, 142.1 (Aryl, C-quart.), 162.4 (C=N)
10g	53.7 (CH ₂), 121.4–151.4 (7 Signale einschl. PhO), 162.3 (C=N), 174.4 (C=O)

Bei den Xylyl- und Mesitylverbindungen **1d**, **e**, **i**, **n** ist die verschiedene chemische Verschiebung der Signale der beiden *ortho*-ständigen Methylgruppen (¹H- und ¹³C-NMR) sowie aller 6 Ring-Kohlenstoffatome der *N*-Arylgruppen (¹³C-NMR) interessant. Unter der Annahme, daß die *N*-Xylyl-Achse mit der Ebene des Thiazetidin-Ringes einen Winkel im Bereich von 135–180° bildet, läßt das Modell Rotationsbehinderung um diese Achse erkennen: Die Methylgruppen kommen mehr oder weniger in die Nähe des exocyclischen *N*-Atoms und der *ortho*-Position des *C*-Phenylringes. Bei 70° ist noch keine Veränderung des ¹H-NMR-Spektrums von **1d** festzustellen; bei höheren Temperaturen treten Zersetzungserscheinungen auf. Die Nicht-Konjugation des cyclischen Stickstoffatoms mit dem anhängenden Xylylring geht auch aus dem ¹³C-NMR-Signal seines *p*-*C*-Atoms (126.1 ppm bei **1d** gegenüber 118.4 ppm bei **1c**) und den Verschiedenheiten der UV-Spektren von **1c** und **1d** hervor.

Die Thioharnstoff-Formel von **6** wird durch das ¹³C-NMR-Signal von 190.2 ppm (**6g**) und positiven *Feigl*-Test angezeigt; die Verbindungen sind reversibel in verdünnter Natronlauge löslich.

Die Signale der beiden NH-Protonen der Zimtsäure-Derivate **7a** – **c** liegen bei $\delta = 7.6$ – 8.0 und 12.8 – 13.0 . Letztere deuten auf Chelatisierung $-\text{NH}\cdots\text{S}=\text{C}$ und damit auf *Z*-Konfiguration an der Doppelbindung. Im *Feigl*-Test entfärben sie zwar die Iodlösung, geben aber keine Gasentwicklung.

Wir danken dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Sachmittel.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop. – Zersetzungspunkte: Kofler-Heizbank, 3 s nach Aufstreuen der Substanz. – Molmassen: Dampfdruckosmometer, in Dioxan. – IR-Spektren: In Chloroform, wenn nicht anders angegeben (Perkin-Elmer 021). – UV-Spektren: In Dioxan (Beckman DB-GT). – $^1\text{H-NMR}$: In CDCl_3 (Varian A 60). – $^{13}\text{C-NMR}$: In CDCl_3 (Bruker WP 60).

Der verwendete Petrolether siedete im Bereich von 40 – 60°C .

A. Kohlensäureester (bzw. -thioester)-isothiocyanate **4**

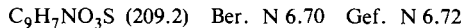
Die zum Teil bekannten Verbindungen wurden durch Umsetzung des entsprechenden Carboonylchlorids mit Kaliumthiocyanat gewonnen.

1) *Ethoxycarbonyl-isothiocyanat* (**4a**) wurde nach Lit.¹⁴ in trockenem Aceton und wenig Triethylamin hergestellt. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.32$ (t), 4.21 (q). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.9$, 65.2 , 147.2 , 149.6 . – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (3.25).

2) *(2,2,2-Trichlorethoxy)carbonyl-isothiocyanat* (**4f**)¹⁵: Analog **4a** wurden aus 127.1 g (600 mmol) *(2,2,2-Trichlorethoxy)carbonylchlorid* 76.2 g (65%) farbloses Öl, Sdp. $70^\circ\text{C}/0.5$ Torr, n_{D}^{25} 1.5380 , erhalten. – IR: 1960 (ss), 1758 cm^{-1} (s).

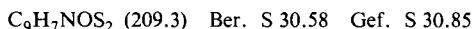


3) *(4-Methoxyphenoxy)carbonyl-isothiocyanat* (**4l**): Zu 112.0 g (600 mmol) Kohlenäurechlorid-(4-methoxyphenylester) in 200 ml Aceton wurden 49.0 g (500 mmol) Kaliumthiocyanat in 1.2 l Aceton bei 0°C getropft (3 h). Nach Stehenlassen über Nacht, Filtrieren und Destillieren i. Vak. wurden 74 g (71%) farbloses Öl, Sdp. 108 – $112^\circ\text{C}/0.7$ Torr, n_{D}^{25} 1.5849 , erhalten. – IR: 1965 (ss), 1752 cm^{-1} (s).



4) *(Propylthio)carbonyl-isothiocyanat* (**4n**) (Rohprodukt): Analog **4l** wurden aus 83.2 g (600 mmol) *(Propylthio)carbonylchlorid* 56 g (70%) farbloses Öl, Sdp. $47^\circ\text{C}/0.7$ Torr, n_{D}^{25} 1.5650 , erhalten. – IR: 1949 (ss), 1686 (s), 1125 cm^{-1} (s).

5) *(p-Tolylthio)carbonyl-isothiocyanat* (**4o**): Analog **4l** wurden aus 112.0 g (600 mmol) *(p-Tolylthio)carbonylchlorid* 55.4 g (53%) farbloses Öl, Sdp. $105^\circ\text{C}/0.1$ Torr, n_{D}^{25} 1.6424 , erhalten. – IR: 1944 (ss), 1692 cm^{-1} (s).



B. 1,3-Thiazetidine **1** (Addukte aus Ald- bzw. Ketiminen)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 10.0 mmol Isothiocyanat und Imin werden in 10 ml trockenem Ether gelöst und gut verschlossen bei Raumtemp. stehengelassen. Die Addukte fallen in der Regel allmählich kristallin aus und werden nach der angegebenen Zeit isoliert. Falls sich nach 3 Wochen noch nichts oder nur ein Öl abgeschieden hat (Verbindungen **1b**, **n**, **o**), wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand in Aceton durch eine Al_2O_3 -Säule (15 cm) filtriert.

Nach Entfernen des Acetons und Zugabe von Petrolether kristallisiert die Verbindung bei -20°C allmählich. Reinigung kann aus Dichlormethan/Petrolether erfolgen. – Die Verbindungen sind farblos, sie schmelzen unscharf unter Zersetzung und Geruch nach Isothiocyanat; der angegebene Schmelzpunkt gibt nur einen groben Anhalt. – Die Derivate von **4a** sind in den meisten Lösungsmitteln leicht, die von **4g** dagegen schwer löslich, außer in Dichlormethan und Chloroform.

6) *N*-(Ethoxycarbonyl)-3-isopropyl-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1a**): Aus 1.31 g **4a** und 1.47 g *N*-Benzylidenisopropylamin wurden nach 4 d 2.16 g (78%) Kristalle, Schmp. 106°C (Zers.), erhalten. – IR: 1670 (m-s), 1605 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.00$ (d, 3H), 1.27 (d) und 1.34 (t) (zusammen 6H), 3.83–4.43 (m, 3H), 5.86 (s, 1H), 7.16–7.8 (m, 5H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (278.4) Ber. S 11.51 Gef. S 11.12

7) 3-Cyclohexyl-*N*-(ethoxycarbonyl)-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1b**): Aus 1.31 g **4a** und 1.87 g *N*-Benzylidencyclohexylamin wurden nach 3 Wochen 1.20 g (38%) Stäbchen, Schmp. 87°C (Zers.), erhalten. – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 230 (4.31), ca. 330 nm (3.0).

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (318.4) Ber. S 10.06 Gef. S 10.45

8) *N*-(Ethoxycarbonyl)-3,4-diphenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1c**): Aus 1.31 g **4a** und 1.81 g *N*-Benzylidenanilin wurden nach 3 Wochen 1.30 g (42%) Kristalle, Schmp. 102°C (Zers.), erhalten. – IR: 1670 (m-s), 1610 (s), 1595 (s), 1580 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.36$ (t, 3H), 4.28 (q, 2H), 6.27 (s, 1H). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 233 (4.13), 265 (4.33), ca. 322 nm (2.9).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (312.4) Ber. N 8.97 S 10.26 Gef. N 9.39 S 10.33 Molmasse 309

9) 3-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-(ethoxycarbonyl)-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1d**): Aus 1.31 g **4a** und 2.09 g *N*-Benzyliden-2,6-dimethylanilin wurden nach 10 d 1.46 g (43%) Prismen, Schmp. 150°C (Zers.), erhalten. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.26$ (t, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 4.19 (q, 2H), 6.25 (s, 1H). – UV: λ_{max} (lg ϵ) = 232 (4.28), ca. 325 nm (3.0).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (340.5) Ber. S 9.42 Gef. S 9.74 Molmasse 324

10) *N*-(Ethoxycarbonyl)-3-mesityl-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1e**): Aus 1.31 g **4a** und 2.22 g *N*-Benzylidenmesidin wurden nach 5 d 2.12 g (60%) Prismen, Schmp. 135°C (Zers.), erhalten. – $^1\text{H-NMR}$: u. a. $\delta = 1.29$ (t, 3H), 1.84 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.37 (s, 3H), 4.22 (q, 2H), 6.22 (s, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.84 (s, 1H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (354.4) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 68.14 H 6.46 N 7.98

11) 3-Cyclohexyl-4-phenyl-*N*-[(2,2-trichlorethoxy)carbonyl]-1,3-thiazetidin-2-imin (**1f**): Aus 2.34 g **4f** und 1.87 g *N*-Benzylidencyclohexylamin wurden nach 3 d 2.64 g (63%) Kristalle, Schmp. 120°C (Zers.), erhalten.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (421.8) Ber. N 6.64 S 7.60 Gef. N 6.88 S 7.69

12) 3-Isopropyl-*N*-(phenoxy-carbonyl)-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1g**): Aus 1.79 g **4g** und 1.47 g *N*-Benzylidenisopropylamin wurden nach 2 d 2.79 g (86%) Nadeln, Schmp. 158°C (Zers.), erhalten. – IR: 1690/1680 (m), 1605 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.04$ (d, 3H), 1.29 (d, 3H), 4.15 (sept, 1H), 5.87 (s, 1H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (326.4) Ber. N 8.58 S 9.82 Gef. N 8.97 S 9.47 Molmasse 325

13) 3-Cyclohexyl-*N*-(phenoxy-carbonyl)-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1h**): Aus 1.79 g **4g** und 1.87 g *N*-Benzylidencyclohexylamin wurden nach 2 d 2.88 g (79%) Prismen, Schmp. 178°C (Zers.), erhalten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (366.5) Ber. S 8.75 Gef. S 8.95

14) 3-(2,6-Dimethylphenyl)-*N*-(phenoxy-carbonyl)-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1i**): Aus 1.79 g **4g** und 2.09 g *N*-Benzyliden-2,6-dimethylanilin wurden nach 4 d 2.4 g (62%) Prismen,

Schmp. 139°C (Zers.), erhalten. – IR: 1690/1680 (m–s), 1600 (sh 1615, 1585) cm^{-1} (ss). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.20 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 6.26 (s, 1H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (388.5) Ber. N 7.21 S 8.25 Gef. N 7.59 S 8.40 Molmasse 395

15) 3-Methyl-N-(phenoxy-carbonyl)-4,4-diphenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1j**): Aus 1.79 g **4g** und 1.95 g N-Methyldiphenylketimin wurden nach 1 d 3.22 g (86%) Prismen, Schmp. 138°C (Zers.), erhalten. – IR: 1680 (m), 1610 (ss), 1265 (m), 1190 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (374.5) Ber. S 8.56 Gef. S 8.68

16) N-(Phenoxy-carbonyl)-3,4,4-triphenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1k**): Aus 1.79 g **4g** und 2.57 g N-Phenyldiphenylketimin wurden nach 20 d 2.18 g (50%) Prismen, Schmp. 146°C (Zers.), erhalten. – IR: 1680 (m), 1605 (m), 1592 (s), 1575 (s) ... 1260 (s), 1190 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (436.5) Ber. N 6.42 S 7.34 Gef. N 6.45 S 7.67

17) 3-Cyclohexyl-N-[(4-methoxyphenoxy)carbonyl]-4-phenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1l**): Aus 2.09 g **4l** und 1.87 g N-Benzylidencyclohexylamin wurden nach 1 d 3.24 g (82%) Nadeln, Schmp. 150°C (Zers.), erhalten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (396.5) Ber. S 8.09 Gef. S 8.08

18) N-[(4-Methoxyphenoxy)carbonyl]-3,4-diphenyl-1,3-thiazetidin-2-imin (**1m**): Aus 2.09 g **4l** und 1.81 g N-Benzylidenanilin wurden nach 16 d 1.98 g (51%) Prismen, Schmp. 170°C (Zers.), erhalten.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (390.4) Ber. N 7.17 S 8.21 Gef. N 7.38 S 8.44

19) 3-(2,6-Dimethylphenyl)-4-phenyl-N-[(propylthio)carbonyl]-1,3-thiazetidin-2-imin (**1n**): Aus 1.61 g **4n** und 2.09 g N-Benzyliden-2,6-dimethylanilin wurden nach 3 Wochen 1.11 g (30%) Prismen, Schmp. 110°C (Zers.), erhalten. – IR: 1640 (s), 1590/1570 (s), 1380 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: u. a. δ = 2.22 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 6.33 (s, 1H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}_2$ (370.4) Ber. S 17.28 Gef. S 17.52

20) 3-Cyclohexyl-4-phenyl-N-[(p-tolylthio)carbonyl]-1,3-thiazetidin-2-imin (**1o**): Aus 2.09 g **4o** und 1.87 g N-Benzylidencyclohexylamin wurden nach 3 Wochen 1.14 g (29%) Würfel, Schmp. 136°C (Zers.), erhalten. – IR: 1635 (s), 1590 (s), 1570 (ss) ... 1170 (s), 1150 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: u. a. δ = 2.33 (s, 3H), 5.89 (s, 1H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}_2$ (396.4) Ber. S 16.16 Gef. S 16.14

C. 1,3-Thiazetidine 3 (Addukte aus Ketenimin bzw. Carbodiimid)

21) 4-(Diphenylmethylen)-3-methyl-N-(phenoxy-carbonyl)-1,3-thiazetidin-2-imin (**3a**): 0.45 g (2.5 mmol) **4g** und 0.52 g (2.5 mmol) N-Methyldiphenylketenimin wurden in 10 ml absol. Ether gelöst und bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 2 Wochen waren 0.42 g (44%) farblose Stäbchen, Schmp. 167°C (Zers.), ausgefallen, die aus Dichlormethan/Petroether umkristallisiert wurden. – IR: 1690 (w), 1655 (w), 1600/1585 (ss) ... 1185 cm^{-1} (s). – $^1\text{H-NMR}$: u. a. δ = 2.76 (s, 3H). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 237 (3.96), 316 nm (4.15).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (386.5) Ber. N 7.25 S 8.29 Gef. N 7.49 S 8.34 Molmasse 367

22) N-(Ethoxy-carbonyl)-N',3-diisopropyl-1,3-thiazetidin-2,4-diimin (**3b**): 1.31 g (10.0 mmol) **4a** und 1.26 g (10.0 mmol) Diisopropylcarbodiimid wurden in 10 ml absol. Ether bei Raumtemp. über Nacht stehengelassen. Nach Verdampfen des Ethers wurde der Rückstand chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Benzol). Ausb. 1.86 g (73%) farbloses Öl, n_{D}^{18} 1.5150. – IR: 1675 (s), 1605 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (257.4) Ber. S 12.46 Gef. S 12.81

23) N,3-Diisopropyl-N'-(phenoxy-carbonyl)-1,3-thiazetidin-2,4-diimin (**3c**): Aus 1.79 g (10.0 mmol) **4g** wurden analog **3b** 2.58 g (85%) farblose Kristalle, Schmp. 93°C, erhalten. – IR: 1685

(m - s), 1600 (ss) ... 1260 (s), 1185 cm^{-1} (s). - $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.20 (d, 6H), 1.46 (d, 6H), 3.28 (sept, 1H), 4.34 (sept, 1H). - UV: λ_{max} (lg ϵ) = 255 nm (4.28).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (305.4) Ber. S 10.49 Gef. S 10.62

24) *N*,3-Diisopropyl-*N'*-[(propylthio)carbonyl]-1,3-thiazetid-2,4-diimin (**3d**): Aus 1.61 g (10.0 mmol) **4n** wurden analog **3b** 2.32 g (81%) farbloses Öl, n_{D}^{17} 1.5560, erhalten. - IR: 1635 (m), 1580 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}_2$ (287.5) Ber. S 22.30 Gef. S 21.32

25) *N*,3-Diisopropyl-*N'*-[(*p*-tolylthio)carbonyl]-1,3-thiazetid-2,4-diimin (**3e**): Aus 2.09 g **4o** wurden analog **3b** 2.34 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 97°C, erhalten. - IR: 1645 (s), 1580 (ss), 1370 (m), 1130 (m - s), 1110 cm^{-1} (s). - $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.18 (d, 6H), 1.42 (d, 6H), 2.35 (s, 3H), 3.24 (sept, 1H), 4.24 (sept, 1H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{OS}_2$ (335.4) Ber. S 19.11 Gef. S 19.50

D. 1,3,5-Thiadiazine 2

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0 mmol Isothiocyanat und 20.0 mmol Imin werden in 15 ml absol. Ether bei Raumtemp. stehengelassen, wobei allmählich Kristalle ausfallen (Beschleunigung durch Reiben mit dem Glasstab, eventuell bei einer eingedunsteten Probe). Sie werden aus Dichlormethan/Petrolether gereinigt.

26) *N*-(Ethoxycarbonyl)-3,4,5,6-tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**2a**): Aus 1.31 g **4a** und 2.38 g *N*-Benzylidenmethylamin wurden nach 2 h (Beginn der Kristallisation nach einigen min) 2.50 g (67%) farblose, sechseckige Prismen, Schmp. ca. 134°C (Zers.), erhalten. - Die Verbindung ist mit isomerer Triazinformel bereits beschrieben³⁾. - IR (KBr): 1650 (s), 1510 (s), 1415 (s), 1240 cm^{-1} (s). - $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.36 (t, 3H), 2.50 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 4.23 (q, 2H), 5.35 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 7.28 (s, 5H), 7.42 (s, 5H). - UV: λ_{max} (lg ϵ) = 271 (3.83), 293 nm (3.89).

27) *N*-(Ethoxycarbonyl)-3,5-diethyl-3,4,5,6-tetrahydro-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**2b**): Aus 1.31 g **4a** und 2.66 g *N*-Benzylidenethylamin wurden nach 2 d 1.54 g (39%) Prismen, Schmp. 116°C (Zers.), erhalten. - IR: 1650 (s), 1510 (s), 1445/1430 (s), 1230 cm^{-1} (s). - $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.17, 1.26, 1.37 (jeweils t, zusammen 9H), 2.5 - 3.0 (m, 3H), 4.26 (q, 2H), ca. 4.5 - 4.8 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.33 (s, 5H), 7.46 (s, 5H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (397.5) Ber. S 8.06 Gef. S 8.29 Molmasse 407

28) 3,5-Diethyl-3,4,5,6-tetrahydro-*N*-(phenoxycarbonyl)-4,6-diphenyl-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**2c**): Aus 1.79 g **4g** und 2.66 g *N*-Benzylidenethylamin wurden nach 1 d 2.88 g (65%) Nadeln, Schmp. 145°C (Zers.), erhalten. - $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.15, 1.24 (jeweils t, zusammen 6H), 2.4 - 3.0 (m, 3H), ca. 4.2 - 4.8 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 5.66 (s, 1H), 7.27 (s, 10H), 7.41 (s, 5H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (445.6) Ber. S 7.19 Gef. S 7.33 Molmasse 458

29) 3,4,5,6-Tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-*N*-[(propylthio)carbonyl]-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**2d**): Aus 1.61 g **4n** und 2.38 g *N*-Benzylidenmethylamin wurden nach 1 d 1.80 g (45%) farblose Prismen, Schmp. 120°C (Zers.), erhalten. - IR: 1610 (m - s), 1505 (s), 1445 (s), 1390 cm^{-1} (ss). - $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.48 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 5.34 (s, 1H), 5.60 (s, 1H), 7.26 (s, 5H), 7.42 (s, 5H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}_2$ (399.6) Ber. S 16.04 Gef. S 16.09

30) 3,4,5,6-Tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-*N*-[(*p*-tolylthio)carbonyl]-2*H*-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**2e**): Aus 2.09 g **4o** und 2.38 g *N*-Benzylidenmethylamin wurden nach 4 d 2.4 g (54%)

farblose Würfel, Schmp. 156 °C (Zers.), erhalten. – IR: 1630 (m), 1510 (s), 1380 (ss), 1130 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: δ = 2.35 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 5.35 (s, 1H), 5.58 (s, 1H).

C₂₅H₂₅N₃OS₂ (447.6) Ber. N 9.38 S 14.32 Gef. N 9.51 S 14.31 Molmasse 467

31) 3,4,5,6-Tetrahydro-3,5-dimethyl-4,6-diphenyl-N-(*p*-tolylsulfonyl)-2H-1,3,5-thiadiazin-2-imin (**9**): Die Verbindung wurde mit isomerer Triazinformel bereits beschrieben³). Die reine Substanz reagiert im Feigl-Test (NaN₃/I₂) negativ. – IR (KBr): 1510 (s), 1440 (m), 1400 (s), 1267 (m-s), 1133 cm⁻¹ (s). – UV: λ_{max} (lg ε) = 246 (4.31), ca. 335 nm (2.91).

E. 1,3-Thiazine 5

Die Verbindungen wurden analog **1** aus 10.0 mmol Isothiocyanat und 2.13 g (10.0 mmol) *N*-Cinnamylidencyclohexylamin hergestellt.

32) 3-Cyclohexyl-N-(ethoxycarbonyl)-3,6-dihydro-6-phenyl-2H-1,3-thiazin-2-imin (**5a**): Aus 1.31 g **4a** wurden nach 10 h 2.54 g (74%) farblose Nadeln, Schmp. 121 °C (Zers.), erhalten. – IR: 1660 (s), 1485 (s), 1250 (s), 1220 cm⁻¹ (ss). – ¹H-NMR: δ = 1.28 (t), 4.15 (q, 2H), 4.68 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 5 Hz), 5.40 (dd, 1H; *J* = 5 und 8 Hz), 6.42 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 8 Hz), 7.30 (s, 5H). – UV: λ_{max} (lg ε) = 271 (3.83), 293 nm (3.89).

C₁₉H₂₄N₂O₂S (344.4) Ber. S 9.31 Gef. S 9.56 Molmasse 355

33) 3-Cyclohexyl-3,6-dihydro-N-(phenoxy-carbonyl)-6-phenyl-2H-1,3-thiazin-2-imin (**5g**): Aus 1.79 g **4g** wurden nach 2 h 3.21 g (82%) blaßgelbe Prismen, Schmp. 143 °C (Zers.), erhalten. – IR: 1670 (m), 1470 (s), 1180 (s), 1152 (s), 1120 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: u. a. δ = 4.71 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 5.5 Hz), 5.45 (dd, 1H; *J* = 5.5 und 8.5 Hz), 6.42 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 8.5 Hz).

C₂₃H₂₄N₂O₂S (392.5) Ber. S 8.17 Gef. S 8.40

34) 3-Cyclohexyl-3,6-dihydro-6-phenyl-N-[(propylthio)carbonyl]-2H-1,3-thiazin-2-imin (**5n**): Aus 1.61 g **4n** wurden nach 2 d 2.28 g (61%) farblose Prismen, Schmp. 124 °C (Zers.), erhalten. – IR: 1615 (m), 1470/1460/1455 (ss), 1180 (m), 1110 cm⁻¹ (m-s). – ¹H-NMR: u. a. δ = 4.66 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 5 Hz), 5.40 (dd; 1H; *J* = 5 und 8.5 Hz), 6.42 (dd, 1H; *J* = 1.5 und 8.5 Hz).

C₂₀H₂₆N₂O₂S (374.6) Ber. S 17.12 Gef. S 17.10 Molmasse 388

F. Thioharnstoffe 6

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 10.0 mmol Isothiocyanat in 25 ml absol. Ether werden 1.81 g (10.0 mmol) Diphenylketimin gegeben. Nach ca. 2 h scheidet die bald gelb gewordene Lösung das Produkt ab, das aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert werden kann. Die Verbindungen lösen sich leicht in Chloroform, mäßig in Benzol und Ethanol.

35) *N*-(Diphenylmetylen)-*N'*-(ethoxycarbonyl)thioharnstoff (**6a**): Aus 1.31 g **4a** wurden 2.4 g (77%) gelbe Stäbchen, Schmp. 159 °C (Zers.), erhalten. – IR: 3390, 1755 (s), 1640 (m), 1480 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: δ = 1.21 (t, 3H), 4.14 (q, 2H), ca. 8.64 (NH). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 276 (4.55), ca. 355 nm (3.40).

C₁₇H₁₆N₂O₂S (312.3) Ber. N 8.97 S 10.26 Gef. N 9.29 S 9.97

36) *N*-(Diphenylmetylen)-*N'*-(phenoxy-carbonyl)thioharnstoff (**6g**): Aus 1.79 g **4g** wurden 2.95 g (82%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 178 °C (Zers.), erhalten. – IR (KBr): 3150, 1775 (s), 1645 (m-s), 1520 (s), 1490 cm⁻¹ (s).

C₂₁H₁₆N₂O₂S (360.3) Ber. N 7.77 S 8.89 Gef. N 7.31 S 8.50

37) *N*-(Diphenylmetylen)-*N'*[(propylthio)carbonyl]thioharnstoff (**6n**): Aus 1.61 g **4n** wurden 2.3 g (67%) gelbe Kristalle, Schmp. 148 °C (Zers.), erhalten. – IR: 3370, 1710 (s), 1640 (m-s), 1470 (ss), 1260 cm⁻¹ (s).

C₁₈H₁₈N₂O₂S (342.4) Ber. N 8.18 S 18.73 Gef. N 8.68 S 18.82

G. Thiozimsäure-Derivate **7** und Thiouracil **8**

Die Verbindungen **7** wurden analog **6** aus 2.01 g (10.0 mmol) *N*-Cyclohexylmethylphenylketimin hergestellt. Sie sind leicht in Chloroform, wenig in Benzol und Methanol löslich.

38) β -(Cyclohexylamino)-*N*-(ethoxycarbonyl)thiozimsäureamid (**7a**): 1.31 g **4a** ergaben 2.90 g (87%) gelbe Würfel, Schmp. 152 °C. – IR: 3395, 1730 (s), 1580 (s), 1560 (s), 1525 (s), 1465 cm⁻¹ (ss). – ¹H-NMR: u. a. δ = 1.24 (t), 4.12 (q), 7.03 (s, 1H), 7.65 (NH), ca. 12.9 (NH).

C₁₈H₂₄N₂O₂S (332.5) Ber. S 9.64 Gef. S 9.90

39) β -(Cyclohexylamino)-*N*-(phenoxycarbonyl)thiozimsäureamid (**7g**): 1.79 g **4g** ergaben 3.30 g (87%) gelbe Spieße, Schmp. 160 °C (Zers.). – IR: 3390, 1755 (s), 1585 (s), 1570 (s), 1535 (s), 1490 (s), 1470 cm⁻¹ (ss). – ¹H-NMR: u. a. δ = 7.87 (NH), ca. 13.1 (NH).

C₂₂H₂₄N₂O₂S (380.5) Ber. N 7.37 S 8.42 Gef. N 7.58 S 8.25

40) β -(Cyclohexylamino)-*N*-[(propylthio)carbonyl]thiozimsäureamid (**7n**): 1.61 g **4n** ergaben 3.00 g (83%) gelbe Nadeln, Schmp. 134 °C (Zers.). – IR: 3350, 1680 (s), 1580 (s), 1560 (s), 1525 (s), 1480 (s), 1460 cm⁻¹ (ss). – ¹H-NMR: u. a. δ = 8.00 (s, NH), ca. 12.9 (d ?, NH).

C₁₉H₂₆N₂OS₂ (362.6) Ber. S 17.68 Gef. S 17.79

41) *1*-Cyclohexyl-6-phenyl-4-thiouracil (**8**): 1.00 g (2.6 mmol) **7g** wurden in einer Destillationsapparatur bei 0.1–1 Torr 2 h auf 160 °C erhitzt. Hierbei destillierte Phenol ab, der Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Benzol/Aceton 10:1). Ausb. 0.55 g (73%) gelbe Kristalle, Schmp. 199 °C, leicht in Chloroform, mäßig in Benzol und Ethanol, wenig in Ether, reversibel löslich in verd. Natronlauge. – IR: 3375, 1705 (s), 1600 (m), 1585 (s), 1440 (m), 1080 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: u. a. δ = 6.26 (d, 1H; J = 2 Hz), ca. 9.85 (NH, breit).

C₁₆H₁₈N₂OS (286.4) Ber. S 11.19 Gef. S 11.05

H. 1,2,4-Dithiazolidine **10**

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10.0 mmol Isothiocyanat und 1.33 g (10.0 mmol) Benzylazid in 10 ml absol. Ether werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei Raumtemp. stehengelassen (N₂-Entwicklung). Nach 1–3 d kristallisieren die Produkte; aus der Mutterlauge ist weitere Substanz isolierbar. Zum Reinigen ist Dichlormethan/Petrolether geeignet. Die Verbindungen lösen sich leicht in Chloroform, wenig in Benzol.

42) 4-Benzyl-*N,N'*-bis(ethoxycarbonyl)-1,2,4-dithiazolidin-3,5-diimin (**10a**): 1.31 g **4a** ergaben 0.82 g (45%) farblose Nadeln, Schmp. 163 °C. – IR: 1660 (s), 1500 (s), 1400 (m), 1380 (m), 1255 cm⁻¹ (s). – ¹H-NMR: u. a. δ = 1.37 (t, 6H), 4.31 (q, 4H), 5.64 (s, 2H), – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 268 (4.31), ca. 300 nm (3.61).

C₁₅H₁₇N₃O₄S₂ (367.5) Ber. N 11.44 S 17.45 Gef. N 11.85 S 17.63 Molmasse 384

43) 4-Benzyl-*N,N'*-bis(phenoxycarbonyl)-1,2,4-dithiazolidin-3,5-diimin (**10g**): 1.79 g **4g** ergaben 0.60 g (26%) blaßgelbe Kristalle, Schmp. 229 °C (Zers.).

C₂₃H₁₇N₃O₄S₂ (463.5) Ber. S 13.82 Gef. S 13.52

44) 4-Benzyl-*N,N'*-bis[(propylthio)carbonyl]-1,2,4-dithiazolidin-3,5-diimin (**10n**): 1.61 g **4n** ergaben 0.74 g (35%) farblose Nadeln, Schmp. 170 °C.

C₁₇H₂₁N₃O₂S₄ (427.6) Ber. S 29.99 Gef. S 29.60

- 1) Auszug aus der Dissertation *Chuen-huei Ho*, Univ. Bonn 1971, mit einigen späteren Ergänzungen.
- 2) *O. Tsuge* in *S. Patai*, The Chemistry of Cyanates and Their Thio Derivatives, Chapter 13, Wiley, Chichester 1977; *J. Goerdeler*, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2651, Westdeutscher Verlag, Opladen 1977.
- 3) *J. Goerdeler* und *D. Wobig*, Liebigs Ann. Chem. **731**, 120 (1970).
- 4) *H. Ulrich*, *B. Tucker* und *A. Sayigh*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3484 (1972).
- 5) *J. Goerdeler* und *H. Lohmann*, Chem. Ber. **110**, 2996 (1977).
- 6) *J. Goerdeler* und *R. Losch*, Chem. Ber. **113**, 79 (1980).
- 7) *O. Hritzová* und *P. Kristian*, Collect. Czech. Chem. Commun. **43**, 3258 (1978).
- 8) *R. Huisgen*, *M. Morikawa*, *D. S. Breslow* und *R. Grashey*, Chem. Ber. **100**, 1602 (1967).
- 9) *K. Milzner* und *K. Seckinger*, Helv. Chim. Acta **57**, 1614 (1974).
- 10) *M. Uher*, *S. Kováč*, *P. Iliáš*, *L. Floch* und *A. Martvoň*, Collect. Czech. Chem. Commun. **45**, 2254 (1980).
- 11) *J. Goerdeler* und *H. Pohland*, Chem. Ber. **96**, 526 (1963); *J. Goerdeler* und *J. Gnad*, ebenda **98**, 1531 (1965); *R. W. Lamon*, J. Heterocycl. Chem. **5**, 837 (1968).
- 12) *G. L'abbé*, *M. Komatsu*, *C. Martens*, *S. Toppet*, *J. Declercq*, *G. Germain* und *M. Meerssche*, Bull. Soc. Chim. Belg. **88**, 245 (1979).
- 13) Verbindungen des gleichen Typs wurden anders hergestellt von *M. Nagano*, *M. Oshige*, *T. Matsui*, *J. Tobitsuka* und *K. Oyamada*, Chem. Pharm. Bull. **21**, 2396 (1973).
- 14) *J. Goerdeler* und *J. Neuffer*, Chem. Ber. **104**, 1606 (1971).
- 15) Die Verbindung ist aufgeführt in US-Pat. 3 891 688 (24. Juni 1975), *Stauffer Chemical Co.* (Erf. *A. Mihailovski*) [Chem. Abstr. **83**, 114028] (1975)].

[228/82]