

Reaktionen von *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden mit *N*-Cyanimidssäureestern; Synthese von $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazinen

Walter Ried* und Markus A. Jacobi¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt,
Laboratorium Niederrad,
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt/Main 70

Eingegangen am 9. September 1987

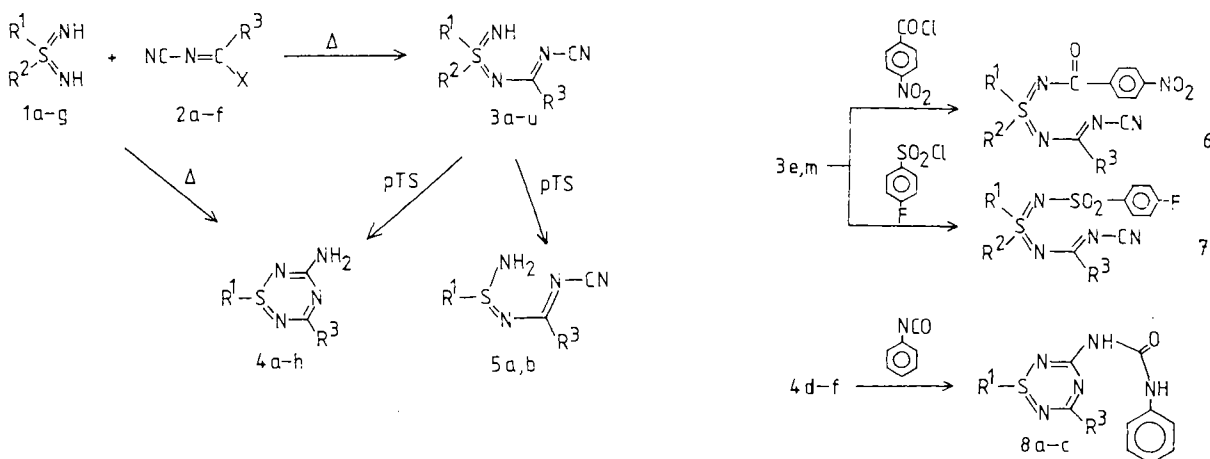
Reactions of *S,S*-Dialkylsulfur Diimides with *N*-Cyanimidic Esters; Synthesis of $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazines

S,S-Dialkylsulfur diimides **1a–g** react with *N*-cyanimidates **2a–f** to give the condensation products **3a–u**. Under acid catalysis **3f, i, k, o, p, u** form $1\lambda^4,2,4,6$ -thiatriazines **4** by debenzoylation. Debenzoylation of **3d, t** leads to the sulfinamidines **5a, b**. The reactions of **3e, m** with 4-nitrobenzoyl chloride and 4-fluorobenzenesulfonyl chloride and reaction of **4d–f** with phenyl isocyanate lead to **6–8**.

S,S-Dialkylschwefeldiimide haben sich als interessante Edukte zur Synthese verschiedener S,N-haltiger Heterocyclen erwiesen^{2–5)}. Vor kurzem wurde von uns über die Synthese von $1,2,6$ -Thiadi-

azinen aus *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden berichtet⁶⁾. Im folgenden wird eine Synthese von $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazinen **4a–h**, **8a–c** und verschiedenen ringoffenen Verbindungen **3a–u**, **5a, b**, **6**, **7** vorgestellt. Die für die Umsetzungen verwendeten *N*-Cyanimidssäureester **2a–f** sind leicht zugänglich^{7,8)} und bezüglich ihrer Reaktivität gegenüber Nucleophilen bereits von uns untersucht worden^{9–11)}.

Mit *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden **1a–g** reagieren *N*-Cyanimidssäureester **2** in guter Ausbeute zu den Verbindungen **3a–u**. Die Amidine **3**, bei denen R² eine Benzylgruppe ist, lassen sich in protischen Lösungsmitteln unter Zusatz katalytischer Säuremengen zu den $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazinen **4** cyclisieren, wobei R² abgespalten wird. Bei Verwendung des reaktiven Cyanimidssäureesters **2b** gelingt auch die direkte Darstellung der Heterocyclen **4a–c** durch Verschmelzen der beiden Edukte. Zu den Sulfinamidinen **5a, b** gelangt man durch Debenzoylierung von **3d, t**.



1	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
d	–[CH ₂] ₄ –	
e	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂
f	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂
g	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂

2	R ³	X
a	CH ₃	OC ₂ H ₅
b	C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅
c	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	OCH ₃
d	C ₆ H ₄ Cl-(4)	OCH ₃
e	2-Thienyl	OCH ₃
f	SCH ₃	SCH ₃

3	R ¹	R ²	R ³
a	–[CH ₂] ₄ –		CH ₃
b	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
c	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
d	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
e	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅
f	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅
g	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
h	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
i	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
j	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₄ Cl-(4)
k	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₄ Cl-(4)
l	CH ₃	CH ₃	2-Thienyl
m	CH ₃	C ₂ H ₅	2-Thienyl
n	–[CH ₂] ₄ –		2-Thienyl
o	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	2-Thienyl
p	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	2-Thienyl
q	CH ₃	CH ₃	SCH ₃
r	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	SCH ₃
s	–[CH ₂] ₄ –		SCH ₃
t	CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	SCH ₃
u	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	SCH ₃

4	R ¹	R ²
a	CH ₃	C ₆ H ₅
b	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅
d	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
e	C ₂ H ₅	C ₆ H ₄ Cl-(4)
f	CH ₃	2-Thienyl
g	C ₂ H ₅	2-Thienyl
h	C ₂ H ₅	SCH ₃

5	R ¹	R ³
a	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃
b	CH ₃	SCH ₃

6–8	R ¹	R ²	R ³
6	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅
7	CH ₃	C ₂ H ₅	2-Thienyl
8a	C ₂ H ₅	–	C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)
8b	C ₂ H ₅	–	C ₆ H ₄ Cl-(4)
8c	CH ₃	–	2-Thienyl

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
3a	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)acetamidin	114 (54)	C ₇ H ₁₂ N ₄ S (184.3)	Ber. 45.63 Gef. 45.86	6.56 6.56	30.41 30.22
3b	<i>N</i> ¹ -(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyanacetamidin	95 (43)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ S (234.3)	Ber. 56.38 Gef. 56.12	6.02 5.81	23.91 23.87
3c	<i>N</i> ¹ -(Benzylethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyanacetamidin	109 (57)	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ S (248.3)	Ber. 58.04 Gef. 57.85	6.49 6.61	22.56 22.71
3d	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(dibenzylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-acetamidin	133 (19)	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ S (310.4)	Ber. 65.78 Gef. 65.51	5.85 5.96	18.05 17.85
3e	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)benzamidin	147 (85)	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ S (246.3)	Ber. 58.51 Gef. 58.31	5.73 5.64	22.74 22.99
3f	<i>N</i> ¹ -(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	159 (41)	C ₁₆ H ₁₆ N ₄ S (296.4)	Ber. 64.84 Gef. 64.63	5.44 5.63	18.90 18.88
3g	<i>N</i> ² -Cyan-4-methyl- <i>N</i> ¹ -(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)benzamidin	131 (28)	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ S (260.4)	Ber. 59.97 Gef. 59.84	6.19 6.36	21.52 21.26
3h	<i>N</i> ¹ -(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyan-4-methylbenzamidin	157 (59)	C ₁₇ H ₁₈ N ₄ S (310.4)	Ber. 65.78 Gef. 65.75	5.85 5.78	18.05 17.82
3i	<i>N</i> ¹ -(Benzylethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyan-4-methylbenzamidin	149 (65)	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ S (324.4)	Ber. 66.64 Gef. 66.83	6.21 6.25	17.27 16.98
3j	<i>N</i> ¹ -(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)-4-chlor- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	150 (85)	C ₁₆ H ₁₅ ClN ₄ S (330.8)	Ber. 58.09 Gef. 58.00	4.57 4.69	16.94 16.72
3k	<i>N</i> ¹ -(Benzylethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-4-chlor- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	139 (64)	C ₁₇ H ₁₇ ClN ₄ S (344.8)	Ber. 59.21 Gef. 59.11	4.97 5.06	16.29 16.02
3l	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(dimethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-2-thiophencarboxamidin	163 (78)	C ₈ H ₁₀ N ₄ S ₂ (226.3)	Ber. 42.46 Gef. 42.23	4.45 4.50	24.76 24.52
3m	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(ethyliminoethyl-λ ⁶ -sulfanylid)-2-thiophencarboxamidin	122 (79)	C ₉ H ₁₂ N ₄ S ₂ (240.3)	Ber. 44.98 Gef. 45.05	5.03 5.10	23.32 23.43
3n	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)-2-thiophencarboxamidin	164 (71)	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ S ₂ (252.4)	Ber. 47.60 Gef. 47.35	4.79 4.72	22.20 22.04
3o	<i>N</i> ¹ -(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyan-2-thiophencarboxamidin	153 (66)	C ₁₄ H ₁₄ N ₄ S ₂ (302.4)	Ber. 55.60 Gef. 55.82	4.67 4.88	18.53 18.81
3p	<i>N</i> ¹ -(Benzylethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyan-2-thiophencarboxamidin	115 (70)	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ S ₂ (316.4)	Ber. 56.93 Gef. 56.95	5.10 5.12	17.71 17.44
3q	3-Cyan-1-(dimethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-2-methylisothioharnstoff	104 (98)	C ₅ H ₁₀ N ₄ S ₂ (190.3)	Ber. 31.56 Gef. 31.55	5.30 5.21	29.44 29.27
3r	3-Cyan-1-(diethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-2-methylisothioharnstoff	88 (93)	C ₇ H ₁₄ N ₄ S ₂ (218.3)	Ber. 38.51 Gef. 38.62	6.46 6.55	25.66 25.37
3s	3-Cyan-2-methyl-1-(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)isothioharnstoff	109 (92)	C ₇ H ₁₂ N ₄ S ₂ (216.3)	Ber. 38.87 Gef. 39.10	5.59 5.60	25.90 25.70
3t	1-(Benzyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanylid)-3-cyan-2-methylisothioharnstoff	121 (30)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ S ₂ (266.4)	Ber. 49.60 Gef. 49.38	5.30 5.46	21.03 21.08
3u	1-(Benzylethylimino-λ ⁶ -sulfanylid)-3-cyan-2-methylisothioharnstoff	92 (11)	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ S ₂ (280.4)	Ber. 51.40 Gef. 51.55	5.75 5.79	19.98 19.97
4a	1-Methyl-5-phenyl-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	127 (49)	C ₉ H ₁₀ N ₄ S (206.3)	Ber. 52.41 Gef. 52.65	4.89 4.72	27.16 27.37
4b	1-Ethyl-5-phenyl-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	111 (27)	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ S (220.3)	Ber. 54.52 Gef. 54.41	4.49 4.52	25.43 25.26
4c	1-Benzyl-5-phenyl-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	117 (35)	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ S (282.4)	Ber. 63.81 Gef. 63.92	5.00 5.16	19.84 19.58
4d	1-Ethyl-5-(4-methylphenyl)-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	140 (73)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ S (234.3)	Ber. 56.38 Gef. 56.58	6.02 6.04	23.91 23.70
4e	5-(4-Chlorphenyl)-1-ethyl-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	107 (48)	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ S (254.7)	Ber. 47.15 Gef. 47.22	4.35 4.55	21.99 21.79
4f	1-Methyl-5-(2-thiophenyl)-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	135 (51)	C ₇ H ₈ N ₄ S ₂ (212.3)	Ber. 39.60 Gef. 39.98	3.80 4.08	26.39 26.13
4g	1-Ethyl-5-(2-thiophenyl)-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	100 (49)	C ₈ H ₁₀ N ₄ S ₂ (226.3)	Ber. 42.46 Gef. 42.54	4.45 4.30	24.76 24.59
4h	1-Ethyl-3-(methylthio)-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-amin	192 (58)	C ₅ H ₁₀ N ₄ S ₂ (190.3)	Ber. 31.56 Gef. 31.67	5.30 5.26	29.44 29.36
5a	<i>N</i> ¹ -(Aminobenzyl-λ ⁴ -sulfanylid)- <i>N</i> ² -cyanacetamidin	135 (30)	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ S (220.3)	Ber. 54.52 Gef. 54.62	5.49 5.49	25.43 25.61
5b	1-(Aminomethyl-λ ⁴ -sulfanylid)-3-cyan-2-methylisothioharnstoff	138 (91)	C ₄ H ₈ N ₄ S ₂ (176.3)	Ber. 27.26 Gef. 27.53	4.58 4.55	31.79 31.52
6	1-[(<i>N</i> -Cyanbenzimidoyl)imino]-tetrahydro-1-[(4-nitrobenzoyl)imino]-λ ⁶ -thiophen	158 (Zers.) (88)	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₃ S (395.4)	Ber. 57.71 Gef. 57.63	4.33 4.33	17.71 17.70

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
7	N ² -Cyan-N ¹ -[ethyl(4-fluorphenylsulfonylimino)methyl-λ ⁶ -sulfanyliden]-2-thiophen-carboxamidin	153 (Zers.) (52)	C ₁₅ H ₁₅ N ₄ S ₃ O ₂ F (398.5)	Ber. 45.21 Gef. 45.19	3.79 3.94	14.06 14.00
8a	1-[1-Ethyl-5-(4-methylphenyl)(1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-yl)]-3-phenylharnstoff	189 (91)	C ₁₈ H ₁₉ N ₅ OS (353.4)	Ber. 61.17 Gef. 61.24	5.42 5.57	19.82 19.83
8b	1-[5-(4-Chlorphenyl)-1-ethyl-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-yl]-3-phenylharnstoff	214 (59)	C ₁₇ H ₁₆ N ₅ OCl (373.9)	Ber. 54.62 Gef. 54.66	4.31 4.26	18.73 18.44
8c	1-[1-Methyl-5-(2-thienyl)-1λ ⁴ ,2,4,6-thiatriazin-3-yl]-3-phenylharnstoff	235 (88)	C ₁₄ H ₁₃ N ₅ O ₂ (331.4)	Ber. 50.74 Gef. 50.54	3.95 4.14	21.13 21.20

Tab. 2. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Eigenschaften von 3--8

Nr.	NMR (TMS intern; δ-Wert)	Nr.	NMR (TMS intern; δ-Wert)
<u>3b</u>	2.44(s, 3H, CH ₃); 2.88(s, 3H, CH ₃); 3.36(s, 2H, CH ₂); 7.6-7.8(m, 5H, arom.)	<u>4c</u>	4.09(s, 2H, CH ₂); 7.1(d, 2H, NH ₂); 7.2-7.6/ 8.1 (m, 10H, arom.)
<u>3c</u>	1.24(t, 3H, CH ₃); 2.2(s, 3H, CH ₃); 3.26(dd, 2H, CH ₂); 4.01(s, 1H, NH); 4.89(q, 2H, CH ₂); 7.42(m, 5H, arom.) 5.9(CH ₃); 24.0(CH ₃); 45.5(CH ₂); 58.2(CH ₂); 128.0/ 128.3 / 129.0 / 131.3(aromat.); 179.4(C-1)	<u>4e</u>	1.14(t, 3H, CH ₃); 2.8(q, 2H, CH ₂); 6.98(breit, 2H, NH ₂) 7.5/ 8.12(je m, 4H, arom.) 6.01(CH ₃); 45.44(CH ₂); 127.97/ 129.09/ 135.90/ 136.69(aromat.); 164.33/ 168.21(C-3/ C-5)
<u>3e</u>	2.2(m, 4H, CH ₂); 3.4(m, 2H, CH ₂); 3.8(m, 2H, CH ₂); 4.35(s, 1H, NH); 7.5 / 7.8(m, 5H, arom.) 24.3(CH ₂); 56.4(CH ₂); 116.5(CN); 128.1 / 128.4 / 131.6 / 135.1(aromat.); 175.5(C-1)	<u>4f</u>	2.55(s, 3H, CH ₃); 6.98(s, 2H, NH ₂) [†] 7.13/ 7.72 (je m, 3H, arom.) 36.38(CH ₃); 127.59/ 128.67/ 130.5/ 143.5(thiophen) 163.96/ 165.2(C-3/C-5)
<u>3f</u>	3.25(s, 3H, CH ₃); 4.29(s, 1H, NH); 5.03(dd, 2H, CH ₂); 7.43-7.73(m, 10H, arom.)	<u>4g</u>	1.14(t, 3H, CH ₃); 2.82(q, 2H, CH ₂); 6.96(breit, 2H, NH ₂) 7.12/ 7.68/ 7.73(je dd, 1H, arom.) 6.11(CH ₃); 45.52(CH ₂); 127.59/ 128.59/ 130.42/ 143.76(thiophen); 164.1/ 165.55(C-3/C-5)
<u>3i</u>	1.35(t, 3H, CH ₃); 2.4(s, 3H, CH ₃); 3.4(dd, 2H, CH ₂); 4.2(s, 1H, NH); 5.0(s, 2H, CH ₂); 7.2-7.8(m, 9H, arom.)	<u>4h</u>	1.11(t, 3H, CH ₃); 2.28(s, 3H, CH ₃); 2.78(m, 2H, CH ₂); 6.86(s, 2H, NH ₂) 6.33(CH ₃); 12.44(CH ₃); 45.39(CH ₂); 161.63/ 178.49 (C-3/C-5)
<u>3j</u>	3.32(s, 3H, CH ₃); 4.4(s, 1H, NH); 5.15(s, 2H, CH ₂); 7.65(s, 5H, phenyl); 7.7/7.9/8.0(m, 4H, arom.)	<u>5b</u>	2.38(s, 3H, CH ₃); 2.85(s, 3H, CH ₃); 6.4(s, 2H, NH ₂) 14.91(CH ₃); 35.52(CH ₃); 116.71(CN); 175.97 (C-1, ¹ H-gekoppelt: q, J=4Hz)
<u>3k</u>	1.32(s, 3H, CH ₃); 3.38(m, 2H, CH ₂); 4.34(s, 1H, NH); 5.03(dd, 2H, CH ₂); 7.45(m, 5H, phenyl); 7.6/7.75(m, 4H, arom.)	<u>7</u>	1.43(t, 3H, CH ₃); 3.8(s, 3H, CH ₃); 4.1(q, 2H, CH ₂); 6.8-7.3/ 7.6-8.2(m, 7H, arom.)
<u>3m</u>	1.4(t, 3H, CH ₃); 3.4(s, 3H, CH ₃); 3.6(q, 2H, CH ₂); 4.2(s, 1H, NH); 7.2/ 7.8/ 8.3 (je dd, 3H, arom.)	<u>8a</u>	1.23(t, 3H, CH ₃); 2.39(s, 3H, CH ₃); 3.12(q, 2H, CH ₂); 7.07/ 7.35/ 7.53/ 8.01(9H, arom.); 9.82/ 11.45 (je s, 2H, NH)
<u>3n</u>	2.2(m, 4H, CH ₂); 3.33(s, 1H, NH); 7.25/ 7.8/ 8.33 (je dd, 3H, arom.)	<u>8b</u>	1.24(t, 3H, CH ₃); 3.16(q, 2H, CH ₂); 7.08/ 7.36/ 7.55/ 8.14(9H, arom.); 9.89/ 11.19(je s, 2H, NH)
<u>3o</u>	3.3(s, 3H, CH ₃); 4.3(s, 1H, NH); 4.97(s, 2H, CH ₂); 7.45(m, 5H, phenyl); 7.2/ 7.8/ 8.35(je dd, 3H, arom.)	<u>8c</u>	2.84(s, 3H, CH ₃); 7.1/ 7.25/ 7.35/ 7.88(8H, arom.) 9.84/ 11.15(je s, 2H, NH)
<u>3p</u>	1.35(t, 3H, CH ₃); 3.4(q, 2H, CH ₂); 4.28(s, 1H, NH); 5.0(s, 2H, CH ₂); 7.48(m, 5H, arom.)		
<u>3q</u>	2.4(s, 3H, CH ₃); 3.5(s, 6H, CH ₃); 4.35(s, 1H, NH)		
<u>3s</u>	2.2(m, 4H, CH ₂); 2.4(s, 3H, CH ₃); 3.5(m, 4H, CH ₂); 4.4(s, 1H, NH)		
<u>3t</u>	2.34(s, 3H, CH ₃); 3.24(s, 3H, CH ₃); 4.37(s, 1H, NH); 4.92(q, 2H, CH ₂); 7.45(m, 5H, phenyl) 15.39(CH ₃); 61.11(CH ₂); 115.29(CN); 128.0/ 128.49 129.05/ 131.61(aromat.); 177.0(C-1, ¹ H-gekoppelt: q)		

Die freie Imidogruppe der Verbindung **3** läßt sich mit reaktiven Carbon- bzw. Sulfonsäurechloriden zu den Verbindungen **6** und **7** umsetzen.

Die Reaktivität der Aminofunktion der Thiatriazine **4** ist eingeschränkt. Mit Phenylisocyanat reagieren **4d-f** glatt zu den Harnstoffen **8a-c**. Das Absorptionsmaximum der 1λ⁴,2,4,6-Thiatriazine **4** im UV-Spektrum liegt bei etwa 246 nm. Die Verbindungen, in

denen das Schwefelatom ein Chiralitätszentrum darstellt, werden als Racemate gewonnen.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoechst AG* danken wir für die freundliche Bereitstellung von Chemikalien. M. A. J. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Elektrothermal 6304. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 398; KBr-Preßlinge. — UV-Spektren: Perkin-Elmer 555 UV-VIS. — Elementaranalysen: Heraeus CHN-Rapid. — ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH-270 und AM-300, TMS interner Standard; [D₆]DMSO als Lösungsmittel. — Namen und analytische Daten der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Eigenschaften Tab. 2.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 3a–u: 5.0 mmol **1a–g** werden mit 5.0 mmol **2a–f** fein verrieben und 16–48 h auf 60°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird entweder durch Kristallisation aus Ethanol gereinigt oder säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Essigester 1:1) von Verunreinigungen abgetrennt.

Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4b,c: 5.0 mmol **1f,g** werden mit 5.0 mmol **2b** verrieben und 96 h auf 65°C erwärmt. Durch säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Chloroform) und anschließende Kristallisation aus Chloroform/Petroläther wird das Reinprodukt erhalten.

Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 4a,d–h: 1.0 mmol **3f,i,k,o,p,u** wird in 30 ml Ethanol unter Zusatz von 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das Reinprodukt durch säulenchromatographische Trennung gewonnen (Kieselgel, Chloroform/Essigester 1:1 bis 1:3).

Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 5a,b: 1.0 mmol **3d,t** wird in 30 ml Ethanol mit 5 mg *p*-Toluolsulfonsäure versetzt und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingedampft und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Essigester 1:1).

Vorschrift zur Darstellung der Verbindung 6: Eine Lösung von 0.70 mmol **3e** (172.4 mg) in 70 ml wasserfreiem THF wird mit 1.0 mmol Triethylamin (0.15 ml) und einer Lösung von 1.0 mmol 4-Nitrobenzoylchlorid (185.6 mg) in THF versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Nachfolgend filtriert man, dampft das Filtrat ein und wäscht mit 3proz. Essigsäure. Das Rohprodukt kann aus Ethanol umkristallisiert werden.

Vorschrift zur Darstellung der Verbindung 7: Eine Lösung von 1.2 mmol **3m** (288.4 mg) in 30 ml Methylenchlorid wird mit

2.8 mmol Triethylamin (0.4 ml) versetzt. 1.25 mmol 4-Fluorbenzolsulfonylchlorid (243.3 mg) wird langsam zugegeben, dann wird 4 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit 3proz. Essigsäure gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert.

Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 8a–c: 1.0 mmol **4d–f** wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen. Dann wird mit 0.7 ml Pyridin und 0.3 ml Phenylisocyanat versetzt. Nach 5 h fällt das farblose Produkt aus, das aus Ethanol/Ether umkristallisiert werden kann.

CAS-Registry-Nummern

1a: 13904-95-5 / **1b:** 26073-50-7 / **1c:** 13904-99-9 / **1d:** 53245-06-0 / **1e:** 30223-22-4 / **1f:** 30223-23-5 / **1g:** 30223-27-9 / **2a:** 1558-82-3 / **2b:** 33490-49-2 / **2c:** 86700-29-0 / **2d:** 102423-20-1 / **2e:** 102423-21-2 / **2f:** 10191-60-3 / **3a:** 111268-15-6 / **3b:** 111268-16-7 / **3c:** 111268-17-8 / **3d:** 111268-18-9 / **3e:** 111268-19-0 / **3f:** 111268-20-3 / **3g:** 111268-21-4 / **3h:** 111268-22-5 / **3i:** 111268-23-6 / **3j:** 111268-24-7 / **3k:** 111268-25-8 / **3l:** 111268-26-9 / **3m:** 111268-27-0 / **3n:** 111268-28-1 / **3o:** 111268-29-2 / **3p:** 111268-30-5 / **3q:** 111268-31-6 / **3r:** 111268-32-7 / **3s:** 111268-33-8 / **3t:** 111268-34-9 / **3u:** 111268-35-0 / **4a:** 111268-36-1 / **4b:** 111268-37-2 / **4c:** 111268-38-3 / **4d:** 111268-39-4 / **4e:** 111268-40-7 / **4f:** 111268-41-8 / **4g:** 111268-42-9 / **4h:** 111268-43-0 / **5a:** 111268-44-1 / **5b:** 111268-45-2 / **6:** 111291-23-7 / **7:** 111268-46-3 / **8a:** 111268-47-4 / **8b:** 111268-48-5 / **8c:** 111268-49-6

¹⁾ M. A. Jacobi, Teil der geplanten *Dissertation*, Universität Frankfurt, 1988.

²⁾ M. Haake in *Topics on Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.

³⁾ W. Ried, R. Pauli, *Chem. Ber.* **117** (1984) 2779.

⁴⁾ W. Ried, R. Pauli, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2561.

⁵⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1745.

⁶⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1455.

⁷⁾ W. Lwowski, *Synthesis* **1971**, 263.

⁸⁾ K. Kartke, B. Seib, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **303** (1970) 625.

⁹⁾ W. Ried, D. Kuhnt, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 780.

¹⁰⁾ W. Ried, D. Kuhnt, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1648.

¹¹⁾ W. Ried, D. Kuhnt, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 551.

[246/87]