

Synthese von $1\lambda^6,2,4$ -Thiadiazinen und Thieno[2,1-*f*][$1\lambda^6,2,4$]thiadiazinen aus *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden

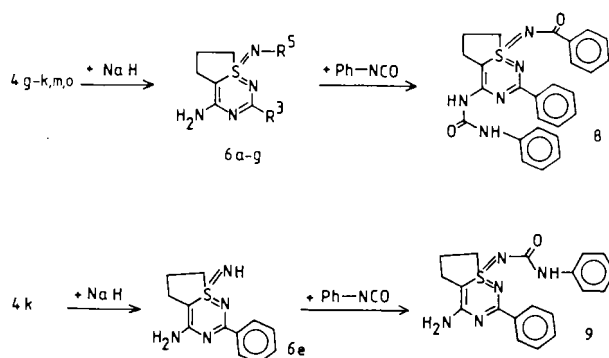
Walter Ried* und Markus A. Jacobi¹⁾

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

Eingegangen am 18. März 1988

Synthesis of $1\lambda^6,2,4$ -Thiadiazines and Thieno[1,2-*f*][$1\lambda^6,2,4$]thiadiazines from *S,S*-Dialkylsulfur Diimides

S,S-Dialkylsulfur diimides **1a–d** react with *N*-cyanoimidates **2a–d** to give the condensation products **3a–h**. The imido group of these products can be substituted by electrophilic agents leading to *N,N'*-disubstituted *S,S*-dialkylsulfur diimides **4a–o**. Cyclisation of **4d,f–k,m,o** under strong basic conditions yields $1\lambda^6,2,4$ -thiadiazines **5a,b** and thieno[2,1-*f*]-[$1\lambda^6,2,4$]thiadiazines **6a–g**. Compounds **5a** and **6d** are further converted by the reaction with phenyl isocyanate to form **7** and **8**, **6e** reacts with phenyl isocyanate to give **9**.



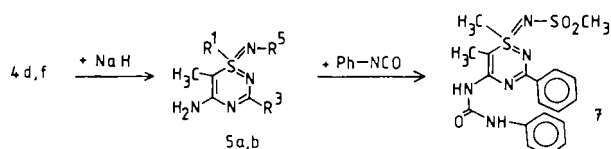
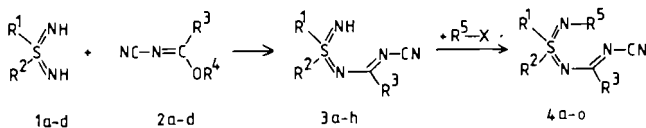
Neben den schon seit gut dreißig Jahren bekannten Schwefeldiimiden²⁾ haben sich auch die wesentlich jüngeren *S,S*-Dialkylschwefeldiimide³⁾ als interessante Synthesebausteine für den Aufbau *S,N*-haltiger Heterocyclen erwiesen.

Wir berichteten bereits über die Synthesen von Thiadiazinen^{4,5)} und Thiaziazinen⁶⁾, zuletzt über die Darstellung von Indeno[1,2-*c*]-[$1\lambda^6,2,6$]thiadiazinen⁷⁾ ausgehend von *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden.

In diesem Artikel werden Reaktionen von *N,N*-disubstituierten *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden vorgestellt, die zur Cyclisierung über eine der beiden Alkylgruppen führen. Unter stark basischen Bedingungen entstehen dabei $1\lambda^6,2,4$ -Thiadiazine **5** bzw. Thieno[2,1-*f*]-[$1\lambda^6,2,4$]thiadiazine **6**.

Wie bereits beschrieben⁶⁾, reagieren *S,S*-Dialkylschwefeldiimide **1a–d** mit *N*-Cyanimidssäureestern **2a–d** zu *N*-monosubstituierten *S,S*-Dialkylschwefeldiimiden **3a–h**. Unter basischen Bedingungen lassen sich diese an der Imidofunktion substituieren, wobei je nach der Reaktivität von **3a–h** die *N,N'*-disubstituierten *S,S*-Dialkylschwefeldiimide **4a–o** in sehr unterschiedlicher Ausbeute gebildet werden.

4d,f lassen sich in DMSO mit Natriumhydrid zu den $1\lambda^6,2,4$ -Thiadiazinen **5a,b** cyclisieren, **4g–k,m,o** reagieren unter gleichen Bedingungen zu den Thieno[2,1-*f*][$1\lambda^6,2,4$]thiadiazinen **6a–g**. Eine direkte Cyclisierung von **3a–h** über eine Alkylgruppe gelang nicht. Bei der Cyclisierung von **4k** tritt simultane Deacetylierung ein, so daß das entstandene Thienothiadiazin **6e** sowohl eine freie



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

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵			
3a	Me	Me	2-Thienyl	4a	Me	Me	2-Thienyl	SO ₂ CH ₃
b	Me	Me	C ₆ H ₅	b	Me	Me	C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃
c	Me	Et	C ₆ H ₅	c	Me	Me	2-Thienyl	COC ₆ H ₅
d	Et	Et	2-Thienyl	d	Me	Et	C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃
e	–[CH ₂] ₄ –		2-Thienyl	e	Me	Et	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅
f	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅	f	Et	Et	2-Thienyl	SO ₂ CH ₃
g	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ Cl-(4)	g	–[CH ₂] ₄ –		2-Thienyl	SO ₂ CH ₃
h	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	h	–[CH ₂] ₄ –		2-Thienyl	COC ₆ H ₅
				i	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃
				j	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅
				k	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅	COCH ₃
				l	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₅
5a	Me	C ₆ H ₅	SO ₂ CH ₃	m	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ Cl-(4)	SO ₂ CH ₃
b	Et	2-Thienyl	SO ₂ CH ₃	n	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ Cl-(4)	COC ₆ H ₅
				o	–[CH ₂] ₄ –		C ₆ H ₄ CH ₃ -(4)	SO ₂ C ₆ H ₅

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

Imino- als auch eine Aminogruppe besitzt. Durch Umsetzung von **5a** und **6d** mit Phenylisocyanat werden die Harnstoffe **7** und **8** gewonnen, **6e** reagiert mit Phenylisocyanat an der Iminofunktion (→ **9**).

5 und **6** sind farblose, hochschmelzende Substanzen, die im UV-Spektrum bei 246 bzw. 230 nm ein Absorptionsmaximum aufweisen. Die Verbindungen, in denen das Schwefelatom ein Chiralitätszentrum darstellt, werden als Racemate gewonnen.

Den Firmen *Degussa AG* und *Hoehchst 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. — Analytische Daten und Namen der dargestellten Verbindungen s. Tab. 1, spektroskopische Eigenschaften s. Tab. 2, 3.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von **4a–k,m–o**: Die Lösung von 4.0 mmol **3a–h**⁶⁾ in 30 ml Dichlormethan wird mit 5.0 mmol Triethylamin versetzt. Bei 0°C wird eine Lösung von 4.0 mmol des Säurechlorids R⁵–X in 30 ml Dichlormethan langsam zugetropft. Nach 20 h Rühren bei 20°C wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit 5proz. Essigsäure gewaschen und aus Ethanol kristallisiert.

Darstellung von **4l**

985.3 mg (4.0 mmol) **3f** werden mit 3 ml Phenylisocyanat 1 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform/Essigester 1:1) gereinigt.

Tab. 1. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysen der dargestellten Verbindungen (Z = Zersetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
3b	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(iminodimethyl-λ ⁶ -sulfanyliden)-benzamidin	142 (68)	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ S (220.3)	Ber. 54.52 Gef. 54.57	5.49 5.54	25.43 25.21
3c	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(ethyliminomethyl-λ ⁶ -sulfanyliden)benzamidin	100 (62)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ S (234.3)	Ber. 56.38 Gef. 56.21	6.02 6.11	23.91 23.81
3d	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -(diethylimino-λ ⁶ -sulfanyliden)-2-thiophencarboxamidin	108 (72)	C ₁₀ H ₁₄ N ₄ S ₂ (254.4)	Ber. 47.22 Gef. 47.19	5.55 5.45	22.03 21.91
3g	4-Chlor- <i>N</i> ² -cyan- <i>N</i> ¹ -(tetrahydro-1-imino-λ ⁶ -thiophen-1-yliden)benzamidin	146 (84)	C ₁₂ H ₁₃ ClN ₄ S (280.8)	Ber. 51.33 Gef. 51.39	4.67 4.67	19.95 20.18
4a	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[(methylsulfonylimino)dimethyl-λ ⁶ -sulfanyliden]-2-thiophencarboxamidin	189 (73)	C ₉ H ₁₂ N ₄ O ₂ S ₃ (304.4)	Ber. 35.51 Gef. 35.59	3.97 3.93	18.41 18.31
4b	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[dimethyl(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -sulfanyliden]benzamidin	169 (67)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₂ (298.4)	Ber. 44.28 Gef. 44.19	4.73 4.62	18.78 18.71
4c	<i>N</i> ¹ -[(Benzoylimino)dimethyl-λ ⁶ -sulfanyliden]- <i>N</i> ² -cyan-2-thiophencarboxamidin	176(Z) (61)	C ₁₅ H ₁₄ N ₄ OS ₂ (330.4)	Ber. 54.53 Gef. 54.81	4.27 4.27	16.96 16.71
4d	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[ethylmethyl(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -sulfanyliden]benzamidin	109 (77)	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (312.4)	Ber. 46.14 Gef. 46.06	5.16 5.13	17.93 17.81
4e	<i>N</i> ¹ -[(Benzoylimino)ethylmethyl-λ ⁶ -sulfanyliden]- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	159 (35)	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ OS (338.4)	Ber. 63.88 Gef. 63.61	5.36 5.29	16.56 16.34
4f	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[diethyl(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -sulfanyliden]-2-thiophencarboxamidin	143 (59)	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₃ (332.5)	Ber. 39.74 Gef. 39.77	4.85 4.86	16.85 16.97
4g	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[tetrahydro-1-(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]-2-thiophencarboxamidin	143 (87)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₃ (330.4)	Ber. 39.98 Gef. 39.93	4.27 4.32	16.96 16.96
4h	<i>N</i> ¹ -[1-(Benzoylimino)-tetrahydro-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]- <i>N</i> ² -cyan-2-thiophencarboxamidin	174(Z) (80)	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS ₂ (356.5)	Ber. 57.28 Gef. 57.09	4.52 4.53	15.72 15.62
4i	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[tetrahydro-1-(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]benzamidin	128 (17)	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (324.4)	Ber. 48.13 Gef. 47.88	4.97 4.96	17.27 16.99
4j	<i>N</i> ¹ -[1-(Benzoylimino)-tetrahydro-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	175 (53)	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ OS (350.4)	Ber. 65.12 Gef. 64.89	5.18 5.24	15.99 15.78
4k	<i>N</i> ¹ -[1-(Acetylimino)-tetrahydro-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	160(Z) (72)	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ OS (288.4)	Ber. 58.31 Gef. 58.48	5.59 5.61	19.43 19.21
4l	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[tetrahydro-1-[(phenylcarbamoyl)imino]-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]benzamidin	186(Z) (63)	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ OS (365.5)	Ber. 62.45 Gef. 62.60	5.24 5.23	19.16 18.93
4m	4-Chlor- <i>N</i> ² -cyan- <i>N</i> ¹ -[tetrahydro-1-(methylsulfonylimino)-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]benzamidin	147 (81)	C ₁₃ H ₁₃ ClN ₄ O ₂ S ₂ (358.9)	Ber. 43.51 Gef. 43.65	4.21 4.22	15.61 15.75
4n	<i>N</i> ¹ -[1-(Benzoylimino)-tetrahydro-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]-4-chlor- <i>N</i> ² -cyanbenzamidin	154 (64)	C ₁₉ H ₁₇ ClN ₄ OS (384.9)	Ber. 59.29 Gef. 59.25	4.45 4.64	14.56 14.78
4o	<i>N</i> ² -Cyan- <i>N</i> ¹ -[tetrahydro-1-(phenylsulfonylimino)-λ ⁶ -thiophen-1-yliden]-4-methylbenzamidin	165(Z) (13)	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂ (400.5)	Ber. 56.98 Gef. 56.76	5.03 5.01	13.99 13.89
5a	1,6-Dimethyl-1-(methylsulfonylimino)-3-phenyl-1λ ⁶ ,2,4-thiadiazin-5-amin	191 (19)	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (312.4)	Ber. 46.14 Gef. 46.12	5.16 5.01	17.93 17.88
5b	1-Ethyl-6-methyl-1-(methylsulfonylimino)-3-(2-thienyl)-1λ ⁶ ,2,4-thiadiazin-5-amin	196 (14)	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₃ (332.5)	Ber. 39.74 Gef. 39.82	4.85 4.83	16.85 16.70
6a	6,7-Dihydro-8-(methylsulfonylimino)-2-(2-thienyl)-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1λ ⁶ ,2,4]thiadiazin-4-amin	218 (33)	C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₂ S ₃ (330.4)	Ber. 39.98 Gef. 39.97	4.27 4.33	16.96 16.91

Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	Name	Schmp. (°C) (Ausb. %)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	N
6b	8-(Benzoylimino)-6,7-dihydro-2-(2-thienyl)-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	190(Z) (20)	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ OS ₂ (356.5)	Ber. 57.28 Gef. 57.46	4.52 4.61	15.72 15.48
6c	6,7-Dihydro-8-(methylsulfonylimino)-2-phenyl-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	210(Z) (55)	C ₁₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (324.4)	Ber. 48.13 Gef. 48.01	4.97 5.00	17.27 17.17
6d	8-(Benzoylimino)-6,7-dihydro-2-phenyl-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	210(Z) (35)	C ₁₉ H ₁₈ N ₄ OS (350.4)	Ber. 65.12 Gef. 65.28	5.18 5.19	15.99 15.99
6e	6,7-Dihydro-8-imino-2-phenyl-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	175(Z) (35)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ S (246.3)	Ber. 58.51 Gef. 58.46	5.73 5.85	22.74 22.53
6f	2-(4-Chlorphenyl)-6,7-dihydro-8-(methylsulfonylimino)-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	217 (54)	C ₁₃ H ₁₅ ClN ₄ O ₂ S ₂ (358.9)	Ber. 43.51 Gef. 43.38	4.21 4.27	16.61 16.41
6g	6,7-Dihydro-2-(4-methylphenyl)-8-(phenylsulfonylimino)-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-amin	191(Z) (20)	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₂ S ₂ (400.5)	Ber. 56.98 Gef. 56.76	5.03 5.13	13.99 13.74
7	<i>N</i> -[1,6-Dimethyl-1-(methylsulfonylimino)-3-phenyl-1 λ^6 ,2,4-thiadiazin-5-yl]- <i>N'</i> -phenylharnstoff	221(Z) (67)	C ₁₉ H ₂₁ N ₅ O ₃ S ₂ (431.5)	Ber. 52.88 Gef. 52.76	4.91 4.86	16.23 15.96
8	<i>N</i> -[8-(Benzoylimino)-6,7-dihydro-2-phenyl-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-4-yl]- <i>N'</i> -phenylharnstoff	206(Z) (52)	C ₂₆ H ₂₃ N ₅ O ₂ S (469.6)	Ber. 66.51 Gef. 66.44	4.94 5.03	14.91 14.68
9	<i>N</i> -[5-Amino-6,7-dihydro-2-phenyl-5 <i>H</i> -thieno[2,1- <i>f</i>][1 λ^6 ,2,4]thiadiazin-8-yliden]- <i>N'</i> -phenylharnstoff	215(Z) (69)	C ₁₉ H ₁₉ N ₅ OS (365.5)	Ber. 62.45 Gef. 62.51	5.24 5.21	19.16 18.98

Tab. 2. IR-spektroskopische Eigenschaften von 4–9 (cm⁻¹)

Nr.	IR (cm ⁻¹)
4e	3050, 3020, 2920, 2240, 2170, 1620
4g	3070, 3000, 2950, 2200, 2180
4k	3010, 2950, 2940, 2240, 2170, 1630
4n	3060, 3030, 3000, 2935, 2240, 2170, 1620
5b	3420, 3310, 3200, 3080, 2960, 2930, 1620
6b	3470, 3420, 3320, 3220, 3060, 2940, 1630
6e	3450, 3280, 3160, 2940, 2890, 2840, 1620
6f	3470, 3320, 3060, 3010, 2940, 2930, 1615
6g	3430, 3330, 3220, 3050, 2940, 2910, 1625
7	3210, 3100, 3050, 3000, 2910, 1680
8	3200, 3080, 3020, 2930, 1680, 1620
9	3390, 3250, 3160, 3040, 2960, 2940, 1640

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 5a, b und 6a–g: 1.0 mmol 4d, f–k, m, o wird portionsweise zu einer Suspension von 0.2 g Natriumhydrid in 15 ml wasserfreiem DMSO gegeben. Dann wird 1 h unter Argon gerührt. Anschließend werden bei äußerer Kühlung 5 ml Methanol zugegeben. Die Lösungsmittel werden bei 0.05 mbar abdestilliert und zum Rückstand 30 ml Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 7 und 8: Die Lösung von 0.30 mmol 5a bzw. 6d in 5 ml Pyridin wird mit 0.5 ml Phenylisocyanat versetzt. Nach 48 h Rühren bei 20°C wird eingedampft und aus Ethanol kristallisiert.

Darstellung von 9: 123.2 mg (0.50 mmol) 6e werden in 10 ml Pyridin mit 0.5 mmol Phenylisocyanat versetzt. Nach 20 h Rühren bei 20°C wird eingedampft und aus Ethanol umkristallisiert.

Tab. 3. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Eigenschaften von 4–6, 8, 9

Nr.	NMR (TMS intern; δ -Werte)
4g	2.32(m, 4H, CH ₂); 3.02(s, 3H, CH ₃); 4.05(m, 2H, CH ₂); 4.15(m, 2H, CH ₂); 7.31/ 8.03/ 8.43(je dd, 3H, thiophen); 24.25(CH ₂); 43.73(CH ₂); 55.48(CH ₂); 114.60(CN); 128.82/ 133.44/ 134.91/ 136.38(thiophen); 166.19(C-amidin)
4h	2.4(m, 4H, CH ₂); 4.2(m, 4H, CH ₂); 7.4/ 7.6/ 8.1/ 8.4(je m, 8H, arom.)
5a	2.02(s, 3H, CH ₃); 2.79(s, 3H, CH ₃); 3.54(s, 3H, CH ₃); 6.64(s, 2H, NH ₂); 7.48/ 8.14(je m, 5H, phenyl); 8.53(CH ₂); 44.10(CH ₂); 47.67(CH ₂); 61.66(C-6); 127.64/ 128.07/ 130.99/ 136.72(phenyl); 159.68/ 159.78(C-3/ C-5)
6a	2.19(m, 2H, CH ₂); 2.70/ 2.96(je m, 2H, CH ₂); 2.84(s, 3H, CH ₃); 3.41/ 3.95(je m, 2H, CH ₂); 6.73(s, 2H, NH ₂); 7.14/ 7.75(je m, 3H, thiophen); 17.03(CH ₂); 24.95(CH ₂); 44.54(CH ₂); 59.07(CH ₂); 65.74(C-5); 127.95/ 129.22/ 130.96/ 142.76(thiophen); 156.87/ 157.74(C-4/ C-2)
6d	2.22(m, 2H, CH ₂); 2.66/ 2.97(je m, 2H, CH ₂); 3.43/ 4.1(je m, 2H, CH ₂); 6.53(s, 2H, NH ₂); 7.4/ 7.87/ 8.16(je m, 10H, phenyl)
6e	1.98/ 2.15(je m, 2H, CH ₂); 2.68/ 2.93(je m, 2H, CH ₂); 3.14/ 3.53(je m, 2H, CH ₂); 3.47(s, 1H, NH); 5.80(s, 2H, NH ₂); 7.41/ 8.17(je m, 5H, phenyl)
8	2.25(m, 2H, CH ₂); 3.0(m, 2H, CH ₂); 3.82/ 4.30(je m, 2H, CH ₂); 7.8–8.2(mehrere m, 15H, phenyl); 9.18(s, 1H, NH); 10.33(s, 1H, NH)
9	2.18(m, 2H, CH ₂); 2.7/ 3.0(je m, 2H, CH ₂); 3.35/ 3.9(je m, 2H, CH ₂); 6.37(s, 2H, CH ₂); 6.82/ 7.12/ 7.4/ 8.17(je m, 10H, phenyl); 9.07(s, 1H, NH)

CAS-Registry-Nummern

1a: 13904-95-5 / 1b: 26073-50-7 / 1c: 13904-99-9 / 1d: 53245-06-0 / 2a: 107326-06-7 / 2b: 33490-49-2 / 2c: 102423-20-1 / 3a: 114565-00-3 / 3b: 114565-01-4 / 3c: 114565-02-5 / 3d: 114565-03-6 / 3e: 114565-32-1 / 3f: 111268-19-0 / 3g: 114565-04-7 / 3h: 111268-

21-4 / **4a**: 114565-05-8 / **4b**: 114565-06-9 / **4c**: 114565-07-0 / **4d**: 114565-08-1 / **4e**: 114565-09-2 / **4f**: 114565-10-5 / **4g**: 114565-11-6 / **4h**: 114565-12-7 / **4i**: 114565-13-8 / **4j**: 114565-14-9 / **4k**: 114565-15-0 / **4l**: 114565-16-1 / **4m**: 114565-17-2 / **4n**: 114565-18-3 / **4o**: 114565-19-4 / **5a**: 114565-20-7 / **5b**: 114565-21-8 / **6a**: 114565-22-9 / **6b**: 114565-23-0 / **6c**: 114565-24-1 / **6d**: 114565-25-2 / **6e**: 114565-26-3 / **6f**: 114565-27-4 / **6g**: 114565-28-5 / **7**: 114565-29-6 / **8**: 114565-30-9 / **9**: 114565-31-0 / MeSO₂Cl: 124-63-0 / PhCOCl: 98-88-4 / PhNCO: 103-71-9 / PhSO₂Cl: 98-09-9 / H₃CCOCl: 75-36-5

- ¹⁾ M. A. Jacobi, Teil der geplanten *Dissertation*, Universität Frankfurt a. M., 1988.
- ²⁾ S. Bleisch, R. Mayer, *Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden* **29** (1980) H. 1.
- ³⁾ M. Haake in *Topics in Sulfur Chemistry* (A. Senning, Ed.), Vol. 1, S. 187, Thieme, Stuttgart 1976, und dort zitierte Literatur.
- ⁴⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1745.
- ⁵⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1455.
- ⁶⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 383.
- ⁷⁾ W. Ried, M. A. Jacobi, *Chem. Ber.* **121** (1988) 805.

[73/88]