

## 176. Cycloadditionen von Heterocumulenen an C=N-Bindungssysteme

3. Mitteilung

Bildung von Dihydro-1,3,5-oxadiazin- und Perhydro-*s*-triazinthionen bei der Reaktion von Iminodithiocarbonaten und Azomethinen mit Aroylisothiocyanatenvon **Karlheinz Milzner** und **Karl Seckinger**

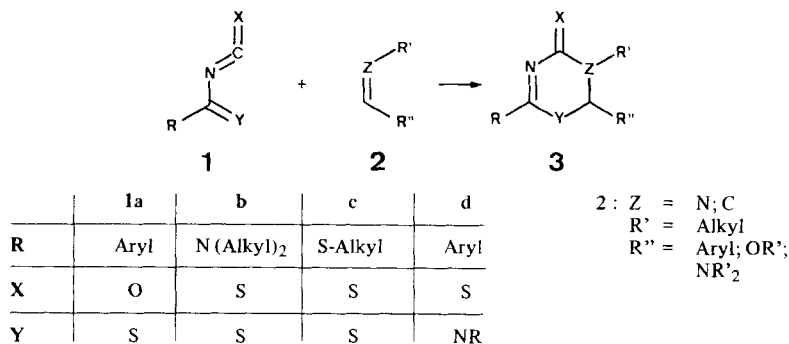
Agrochemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG, Basel

(26. IV. 74)

*Summary.* The iminodithiocarbonates **5a–5g** and the *N*-(*p*-methoxybenzylidene)amines **6a–6l** undergo 4+2-cycloaddition with the aroyl isothiocyanates **4a–4f** to yield the expected dihydro-1,3,5-oxadiazine-4-thiones **7, 8** and **14**.

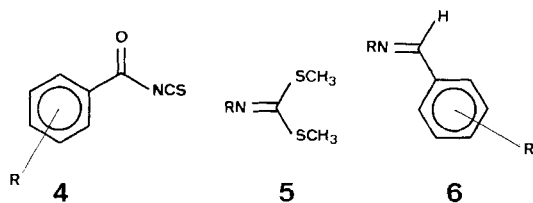
The addition of the aroyl isothiocyanates **4a–4f** to the azomethines **11a–11c** and **15a–15f**, however, furnishes both the 4+2-cycloaddition products **12** and **16** and the perhydro-*s*-triazine-2-thiones **13a–13j**. The mechanism of formation is discussed.

Heterocumulene der allgemeinen Formeln **1a–d** cycloaddieren die elektronenreichen Doppelbindungssysteme **2** (Enamine, Enoläther und Azomethine) entsprechend dem Schema 4 + 2 → 6 unter Bildung der Sechsring-Heterocyclen **3**.



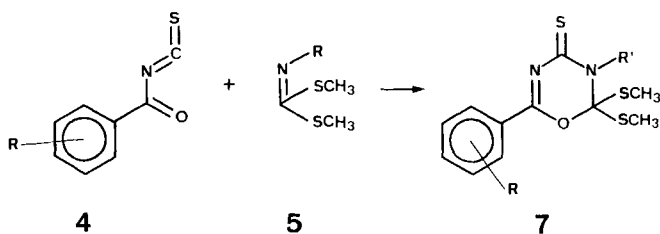
Die Variationsbreite dieses Cycloadditionsprinzips, das formal einer *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf [1] entspricht, wurde in jüngerer Zeit vor allem durch Arbeiten von *Goerdeler* [1b] [2] bekannt.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Additionsreaktionen zwischen Isocyanaten und nukleophilen C=N-Verbindungen [3] interessierte uns das reaktive Verhalten der



Aroylisothiocyanate **4** gegenüber Iminodithiocarbonaten **5** und Azomethinen **6**, da Cycloadditionsreaktionen dieser Verbindungen noch wenig untersucht worden sind [4].

**Ergebnisse und Diskussion.** – 1. *Addition von Aroylisothiocyanaten an Imino-dithiocarbonate.* – Die Anlagerung der Isothiocyanate **4a–b** an die Iminodithiocarbonate **5a–g** führte wie erwartet und unabhängig vom Molverhältnis der Komponenten zu den 2,2-Bis(methylthio)-dihydro-1,3,5-oxadiazin-4-thionen **7a–h**.

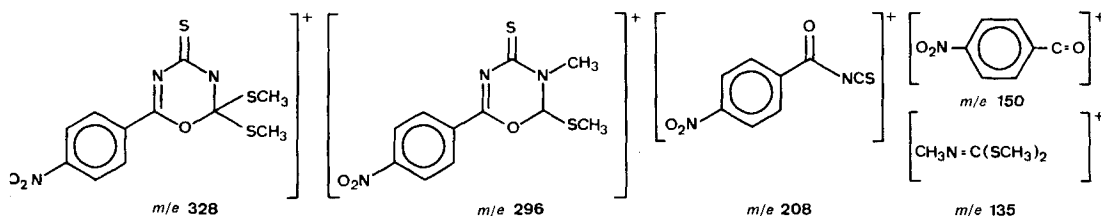


	R
4a	4-NO <sub>2</sub>
b	H

	R
5a	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i
c	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
d	$\text{C}_6\text{H}_5$
e	CH <sub>2</sub> = CH-CH <sub>2</sub>
f	CH <sub>3</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -n
g	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

	R	R'
7a	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
b	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i
c	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
d	4-NO <sub>2</sub>	$\text{C}_6\text{H}_5$
e	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = CH-CH <sub>2</sub>
f	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -n
g	4-NO <sub>2</sub>	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
h	H	CH <sub>3</sub>

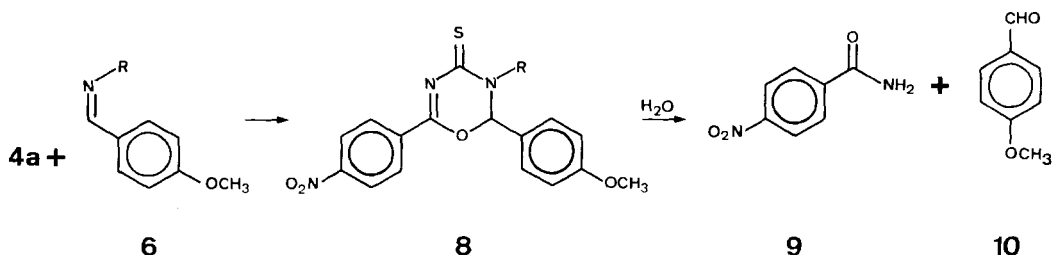
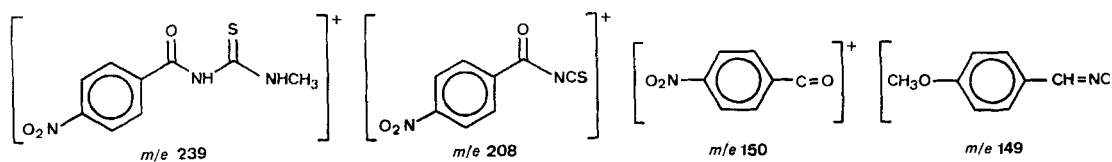
Die Struktur **7** dieser neuen Verbindungen<sup>1)</sup> folgte aus ihren Elementaranalysen und NMR.-Spektren und wurde an **7a** durch das Massenspektrum bestätigt.



2. *Addition von p-Nitrobenzoylisothiocyanat (4a) an die Azomethine 6 und 11.* Die Reaktion der N-(p-Methoxybenzyliden)-amine **6a–l** mit dem Isothiocyanat **4a** gehorchte ebenfalls dem 4 + 2-Additionsprinzip. Bei ihrer Umsetzung in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur wurden ausschliesslich Dihydro-oxadiazin-Derivate<sup>2)</sup> erhalten, deren Struktur **8** durch ihre NMR.-Spektren gestützt und – im Falle von **8a** – durch das Massenspektrum und den hydrolytischen Abbau zu p-Nitrobenzamid (**9**) und Anisaldehyd (**10**) bewiesen wurde.

<sup>1)</sup> S. Tabelle 1 im exp. Teil.

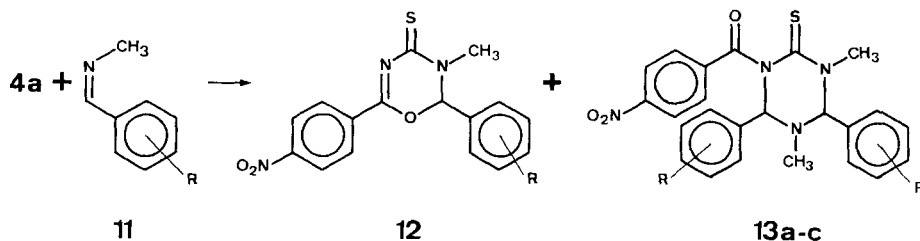
<sup>2)</sup> S. Tabelle 2.



	R
6, 8a	CH <sub>3</sub>
b	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
c	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
d	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
f	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
g	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

	R
h	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n
i	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i
j	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -n
k	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n
l	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

Weniger eindeutig – im Sinne einer 4 + 2-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf – verlief die Anlagerung des *p*-Nitrobenzoylisothiocyanats (**4a**) an die Azomethine **11a-c**, deren C-Arylrest elektronenziehende Substituenten enthielt. So wurde z. B. bei der Umsetzung von **4a** mit dem N-(3,4-Dichlorbenzyliden)-methylamin (**11a**) – im Molverhältnis 1:1 – das 3-Methyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-4*H*-1,3,5-oxadiazin-4-thion (**12a**) mit einer Ausbeute von nur 12% erhalten. Daneben wurde eine Substanz der Summenformel C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S isoliert, die eine Molekel **11a** mehr enthielt als **12a**. Die Vermutung, dass die fragliche Verbindung das 1,5-Dimethyl-3-(*p*-nitrobenzoyl)-4,6-bis(3,4-dichlorphenyl)-perhydro-*s*-triazin-2-thion (**13a**) sei, wurde durch ihr NMR.-Spektrum bestätigt. Neben zehn aromatischen Protonen und zwei NCH<sub>3</sub>-Singulettten sind zwei 1-Protonensingulette vorhanden, deren chemische Verschiebungen von  $\delta$  5,43 und  $\delta$  5,53



	R
11a	3,4-Cl <sub>2</sub>
b	4-Cl
c	4-NO <sub>2</sub>

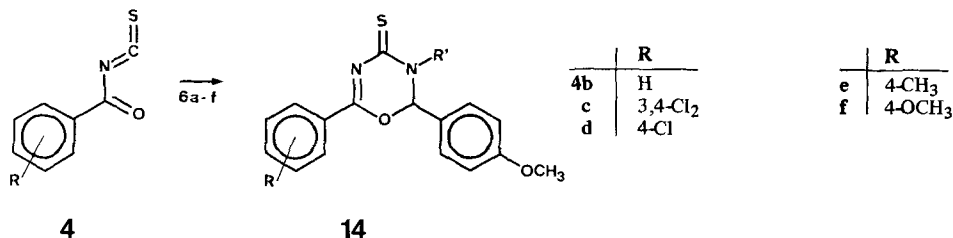
	R
12a	3,4-Cl <sub>2</sub>
b	4-Cl

	R
13a	3,4-Cl <sub>2</sub>
b	4-Cl
c	4-NO <sub>2</sub>

ppm typisch für Methinprotonen von Perhydro-*s*-triazinthionen sind [4a] [5]. Analog zu **11a** reagierte auch das *N*-(*p*-chlorbenzyliden)-methylamin (**11b**) und lieferte – wie das NMR.-Spektrum des Reaktionsprodukts aus **11b** und *p*-Nitrobenzoylisothiocyanat (**4a**) zeigte – die beiden Cycloaddukte **12b** und **13b** im Verhältnis 40:60. Bei der Reaktion des *N*-(*p*-Nitrobenzyliden)-methylamins (**11c**) mit **4a** wurde jedoch kein Dihydro-oxadiazin, sondern nur das Perhydro-*s*-triazinthion **13c** erhalten.

Die Ergebnisse, die bei der Umsetzung des *p*-Nitrobenzoylisothiocyanats (**4a**) mit den Azomethinen **6** und **11** erhalten wurden, liefern Hinweise dafür, dass der Verlauf der Cycloaddition von den elektronischen Effekten der C-Arylsubstituenten der verwendeten Azomethine bestimmt wird. Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob auch die Art der Arylsubstitution bei der Isothiocyanat-Komponente einen Einfluss auf die Richtung der Additionsreaktion ausübt.

3. *Addition der N-(p-Methoxybenzyliden)-amine 6a-f an die Aroylisothiocyanate 4b-f*. Die Reaktion dieser Verbindungen verlief nach dem Schema der 4 + 2-Addition und führte – unabhängig von den Arylsubstituenten der Isothiocyanate **4** – zu den Dihydro-1,3,5-oxadiazinthen (**14**<sup>3)</sup>). Auffällig war, dass auch hier – analog zu den Ergebnissen, die bei der Umsetzung des *p*-Nitrobenzoylisothiocyanats (**4a**) mit *p*-methoxy-substituierten Azomethinen erzielt worden waren – die Art des Aminrestes in den Verbindungen **6** keinen Einfluss auf den Reaktionsverlauf hatte.

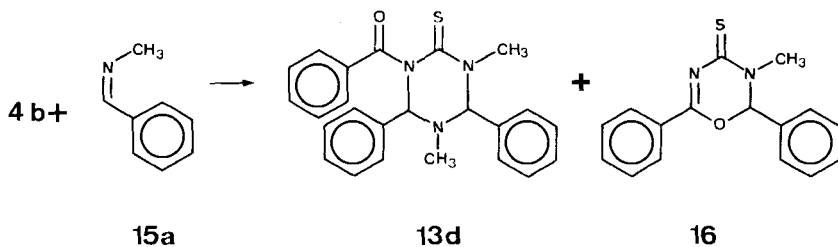


	R	R'		R	R'
14a	3,4-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	j	H	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
b	3,4-Cl <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	k	H	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	3,4-Cl <sub>2</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	l	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
d	4-Cl	CH <sub>3</sub>	m	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
e	4-Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	n	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
f	4-Cl	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	o	4-CH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
g	4-Cl	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	p	4-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
h	H	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	q	4-OCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n
i	H	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			

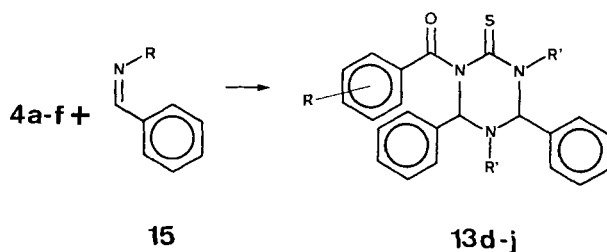
Dieser Befund lässt erkennen, dass für die Oxadiazinbildung aus **4** und **6** die Anwesenheit der *p*-Methoxygruppe im C-Arylrest der Azomethine **6** entscheidend ist. Die Vermutung, dass eine 4 + 2-Cycloaddition zwischen Isothiocyanaten und Schiff'schen Basen nur unter dieser Voraussetzung begünstigt ist, wurde durch die Reaktion der Isothiocyanate **4a-f** mit den *N*-Benzyliden-alkylaminen **15a-c** bestätigt. So führte z.B. die Umsetzung von *N*-Benzyliden-methylamin **15a** mit **4b** – in Methylenchlorid bei Zimmertemperatur – überwiegend zum Perhydro-*s*-triazinthion

<sup>3)</sup> S. Tabelle 3.

**13d.** Das Dihydro-oxadiazin **16** hingegen wurde – nach NMR.-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts – nur zu 10% gebildet.



Analog zu **15a** reagierten die Azomethine **15b–c** und lieferten die Perhydro-triazin-Derivate **13d–j**<sup>4)</sup>.



	R		R	R'		R	R'
<b>15a</b>	CH <sub>3</sub>	<b>13d</b>	H	CH <sub>3</sub>	<b>g</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>e</b>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>h</b>	4-Cl	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	<b>f</b>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7-n</sub>	<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
					<b>j</b>	4-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

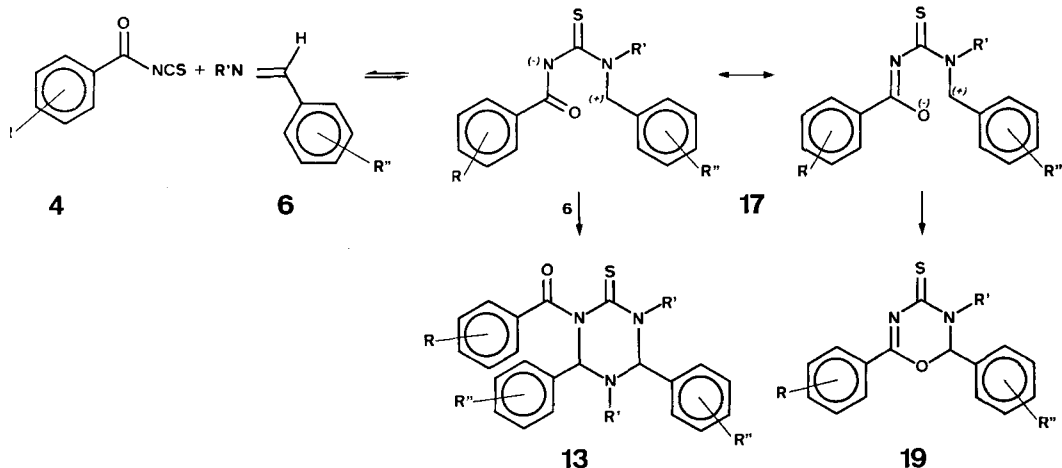
Die bei diesen Umsetzungen festgestellte Abnahme von 4 + 2-Cycloadditionsprodukten zugunsten der Triazinthione **13** war wieder – wie das NMR.-spektroskopisch ermittelte, konstante molare Produktverhältnis von 10:90 zeigte – unabhängig von der Art der Isothiocyanat-Arylsubstitution. Der Dualismus, der bei den Cycloadditionen zwischen Aroylisothiocyanaten und Azomethinen in Abhängigkeit von elektronischen Substituenteneffekten beobachtet wird, spricht für den in *Schema 1* formulierten zweistufigen Reaktionsmechanismus [2d] [4].

Aus dem Isothiocyanat **4** und dem Azomethin **6** entsteht in einem ersten Schritt der mesomere 1,4-Dipol **17**, der mit weiterem **6** eine 1,4-dipolare Cycloaddition zum Perhydro-s-triazinithion **13** oder Ringschluss zum Oxadiazinithion **19** eingehen kann. Nicht auszuschliessen ist jedoch eine Reaktionsfolge gemäss *Schema 2*, bei der die Sechsringbildung aus **4** und **6** zum Oxadiazin **19** synchron erfolgt [1] und die Triazinthione **13** die Folgeprodukte des nukleophilen Angriffs einer Azomethinmolekel auf das C(2)-Atom von **19** darstellen.

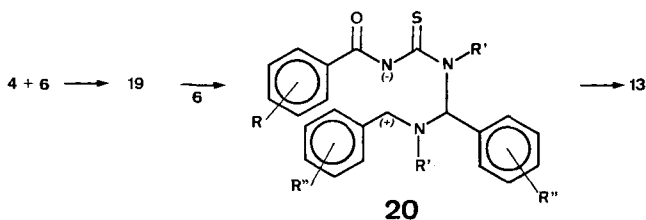
Gestützt wird letzterer Mechanismus durch den Befund, dass das bei der Reaktion des N-Benzyliden-methylamins (**15a**) mit **4b** (Molverhältnis 2:1) in absolutem Benzol nach 30 Minuten ausschliesslich erhaltene Oxadiazinithion **16** bei längerer

<sup>4)</sup> S. Tabelle 4.

Schema 1



Schema 2



Reaktionsdauer unter Bildung des Triazins **13d** verbraucht wurde; ferner durch die Tatsache, dass sich **13d** auch in absolutem Benzol durch Umsetzung von **16**<sup>5)</sup> mit dem Azomethin **15a** in guter Ausbeute herstellen liess. Gemäss *Schema 2* sollte die Bildung der Triazinthione **13** aus **19** – über **20** – umso leichter erfolgen, je grösser die elektrophile Aktivität seines C(2)-Atoms ist.

Diese Annahme steht mit den Cycloadditionsresultaten dieser Untersuchung im Einklang und sie bietet auch eine Erklärung für die Abhängigkeit der Produktsammensetzung von den elektronischen Effekten der Azomethin-C-Arylsubstituenten. Der dualistische Reaktionsverlauf würde nach diesem Mechanismus nicht auf der Bildung eines gemeinsamen Zwischenprodukts für **13** und **19** beruhen, sondern er wäre eine Folge der unterschiedlichen Reaktivität primär gebildeter Oxadiazin-thione gegenüber den nukleophilen Agentien **6**.

### Experimenteller Teil

Für allgemeine Bemerkungen vgl. [3]. Zusätzliche Abkürzungen: RT. = Raumtemperatur, VRV. = Vakuum-Rotationsverdampfer.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,2-Bis(methylthio)-6-aryl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thione **7a-h**. Zu einer Lösung von 0,1 mol der Aroylisothiocyanate [6] **4a-b** in 80 ml

<sup>5)</sup> In Abwesenheit von **15a** trat beim Oxadiazin **16** – in Benzol- oder Chloroformlösung – keine Veränderung ein.

abs. Methylenchlorid wurde bei RT. unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 0,1 mol der Iminodithiocarbonate [7] **5a–g** in 20 ml abs. Methylenchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe der Iminodithiocarbonate wurde 2 Std. bei RT. gerührt, die gebildeten, analysenreinen Oxadiazinthione **7a–h** abfiltriert und 2mal mit je 50 ml Petroläther gewaschen (vgl. Tab. 1). – NMR.: 2,3 (s, 6H, (SCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C–); ca. 7,5–8,3 (Phenylprotonen).

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 2,6-Diaryl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thione 8a–1 und 14a–q.* Bei RT. wurde zu 0,1 mol der Aroylisothiocyanate **4a–f** in 80 ml abs. Methylenchlorid unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung von 0,1 mol der Azomethine [8] **6a–1** und **15a–c** in 60 ml abs. Methylenchlorid getropft. Anschliessend wurde 30 Std. bei RT. gerührt, im VRV. auf ca. 70 ml eingengt und 50 ml Petroläther zugegeben. Die ausgefallenen, rohen Oxadiazine **8** und **14** wurden abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und aus Methylenchlorid/Petroläther oder Äther/Petroläther umkristallisiert (vgl. Tab. 2 und 3). – NMR.: 3,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O–); ca. 6,2 (s, 1H, HC–); 6,8–8,5 (Phenylprotonen).

*Hydrolyse von 8a: Bildung von p-Nitrobenzamid (9) und Anisaldehyd (10).* 34,0 g (0,095 mol) Oxadiazin **8a** wurden in 500 ml Wasser 6 Std. bei 80° gerührt. Dann wurde im VRV. zur Trockene eingedampft und der kristalline Rückstand nach Zugabe von 200 ml Methylenchlorid abfiltriert. Die erhaltenen 10,0 g (63%) Rohprodukt **9** wurden an 300 g neutralem Kieselgel «Merck» chromatographiert. Durch Eluierung mit Benzol/Aceton 1:2 7,0 g (44%) hellgelbe Kristalle, Smp. 193–196°; nach Umkristallisation aus Äthanol, Smp. 198–200° (Lit. [9]: Smp. 201°). – NMR.: 7,35 (br. s, 2H, H<sub>2</sub>N–); 8,4 (m, 4H, Phenylprotonen).

$C_7H_6N_2O_3$	Ber. C 50,5	H 3,7	N 16,9	O 28,9%
(166,1)	Gef. ,, 50,4	,, 3,7	,, 17,0	,, 28,9%

Das Filtrat von **9** wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und im VRV. eingedampft. Der ölige Rückstand lieferte nach Chromatographie an 250 g neutralem Kieselgel «Merck» (Eluierung mit Essigester) 9,6 g (75%) reinen Anisaldehyd (**10**), Sdp. 243–245° (Lit. [9]: Sdp. 247°). – NMR.: 3,90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>O–); 7,1–8,1 (m, 4H, Phenylprotonen); 10,0 (s, 1H, HC–).

$C_8H_8O_2$ (136,1)	Ber. C 70,5	H 5,9	O 23,5%	Gef. C 70,1	H 5,9	O 23,4%
---------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

*3-Methyl-2-(3,4-dichlorphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thion (12a) und 1,5-Dimethyl-3-(4-nitrobenzoyl)-4,6-bis(3,4-dichlorphenyl)-perhydro-s-triazin-2(1H)-thion (13a).* Zu einer Lösung von 10,4 g (0,05 mol) *p*-Nitrobenzoylisothiocyanat (**4a**) in 30 ml abs. Methylenchlorid wurden 9,4 g (0,05 mol) *N*-(3,4-dichlorbenzyliden)-methylamin (**11a**) getropft und die Reaktionslösung unter Feuchtigkeitsausschluss 6 Std. bei RT. stehen gelassen. Dann wurden 50 ml abs. Äther und 30 ml Petroläther zugegeben, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und mit Petroläther gewaschen: 2,4 g (12%) reines **12a**, Smp. 149–151°. – NMR.: 3,08 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–); 5,95 (s, 1H, HC–); 7,2–7,6 (m, 3H, Phenylprotonen); 8,0–8,5 (m, 4H, *p*-Nitrophenylprotonen).

$C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_3S$	Ber. C 48,5	H 2,8	Cl 17,9	N 10,6	O 12,1	S 8,1%
(396,2)	Gef. ,, 48,3	,, 3,3	,, 17,7	,, 10,8	,, 11,8	,, 7,9%

Das Filtrat von **12a** wurde im VRV. zur Trockene eingedampft und der Rückstand an 200 g neutralem Kieselgel «Merck» chromatographiert. Durch Eluierung mit 1000 ml Methylenchlorid/Benzol 2:1 5,6 g (36%) rohes Perhydro-s-triazin **13a**. Eine Probe wurde aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert, Smp. 139°. – NMR.: 2,56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–); 3,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–C=S); 5,43 (s, 1H, HCN–C=O); 5,53 (s, 1H, HC–N–C=S); 7,0–7,7 (m, 6H, Phenylprotonen); 8,2–8,5 (m, 4H, *p*-Nitrophenylprotonen).

$C_{24}H_{18}Cl_4N_4O_3S$	Ber. C 48,3	H 3,0	Cl 23,8	N 9,4	O 8,1	S 5,4%
(583,1)	Gef. ,, 48,5	,, 3,1	,, 23,9	,, 9,1	,, 8,4	,, 5,6%

*1,5-Dimethyl-3-(4-nitrobenzoyl)-4,6-bis(4-nitrophenyl)-perhydro-s-triazin-2(1H)-thion (13c).* 8,2 g (0,05 mol) *N*-(*p*-Nitrobenzyliden)-methylamin (**11c**) in 50 ml abs. Methylenchlorid wurden bei RT. zu einer Lösung von 10,4 g (0,05 mol) *p*-Nitrobenzoylisothiocyanat (**4a**) in 40 ml abs. Methylenchlorid getropft und die Reaktionslösung 4 Std. bei RT. gerührt. Anschliessend wurden 100 ml abs. Petroläther zugegeben, das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit abs. Äthanol gewaschen: 6,0 g (44%) analysenreines Perhydro-s-triazin **13c**, Smp. 134–136°. – NMR.: 2,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–); 3,55 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–C=S); 5,7 (br. s, 2H, HC–N–C=O und HC–N–C=S); 7,4–8,6 (m, 12H, Phenylprotonen).

$C_{24}H_{20}N_4O_7S$	Ber. C 53,7	H 3,7	N 15,7	O 20,9	S 6,0%
(536,3)	Gef. ,, 53,4	,, 4,0	,, 15,3	,, 20,7	,, 5,8%

Tabelle 1. 2,2-Bis(methylthio)-6-aryl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thione 7

Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. %				Smp.	% Ausbeute	
				C	H	N	O			S
a	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (343,4)	41,9	3,9	12,2	14,0	28,0	153-154°	86
				41,8	3,8	12,2	14,0	28,2		
b	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -i	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (371,5)	45,3	4,6	11,3	12,9	25,9	100-103°	26
				45,5	4,3	11,1	13,1	25,6		
c	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (385,4)	46,7	5,0	10,9	12,4	25,0	78-80°	35
				47,0	5,2	10,7	12,1	24,7		
d	4-NO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -c	C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (411,4)	49,6	5,1	10,2	11,7	23,4	109-111°	54
				49,6	5,0	10,0	11,9	23,1		
e	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (369,5)	45,5	4,1	11,4	13,0	26,0	107-109°	70
				45,7	4,0	11,2	12,8	25,7		
f	4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -n	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (401,5)	44,9	4,8	10,5	15,9	24,0	81-84°	38
				45,1	4,6	10,2	16,1	23,8		
g	4-NO <sub>2</sub>	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (435,5)	49,6	3,9	9,6	14,7	22,1	99-100°	26
				49,4	3,8	9,6	15,0	22,3		
h	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> (298,5)	48,3	4,7	9,4		32,2	73-75°	58
				48,1	4,7	9,5		32,0		



Tabelle 2. 2-(p-Methoxyphenyl)-6-(p-nitrophenyl)-6-(p-nitrophenyl)-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thione 8

Nr.	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				Gel. %		Smp.	% Ausbeute
			C	H	N	O	S			
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (357,4)	57,1 57,0	4,2 4,4	11,8 12,0	17,9 18,0	9,0 9,1	114–117°	50	
<b>b</b>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> - <i>n</i>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (399,4)	60,1 59,9	5,3 5,4	10,5 10,8	16,0 15,7	8,0 8,0	108–109°	50	
<b>c</b>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (488,3)	54,1 53,9	3,1 3,1	8,6 8,8	13,1 13,4	6,6 6,9	147–149°	27	
<b>d</b>	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (453,9)	58,2 58,1	3,6 3,8	9,3 9,1	14,1 13,9	7,1 6,9	142–144°	73	
<b>e</b>	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (433,5)	63,7 63,7	4,4 4,4	9,7 9,6	14,8 14,9	7,4 7,6	140–141°	67	
<b>f</b>	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S (449,5)	61,5 61,3	4,3 4,3	9,3 9,3	17,8 18,1	7,1 6,8	136–138°	82	
<b>g</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (371,4)	58,2 57,9	4,6 4,8	11,3 11,2	17,2 17,4	8,6 8,7	105–107°	50	
<b>h</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>n</i>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (385,4)	59,2 59,3	5,0 5,3	10,9 10,8	16,6 16,6	8,3 8,4	110–112°	38	
<b>i</b>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> - <i>i</i>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (385,4)	59,2 58,9	5,0 5,0	10,9 10,8	16,6 16,6	8,3 8,1	119°	9	
<b>j</b>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> - <i>n</i>	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (427,7)	61,8 61,8	5,9 6,0	9,8 9,8	15,0 15,2	7,5 7,6	96–98°	60	
<b>k</b>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> - <i>n</i>	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S (455,6)	63,3 63,1	6,4 6,3	9,2 9,3	14,0 14,0	7,0 7,1	67–69°	35	
<b>l</b>	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S (464,5)	56,9 56,6	3,5 3,4	12,1 12,0	20,7 21,0	6,9 6,6	188–190°	80	

Tabelle 3. 2-(*p*-Methoxyphenyl)-6-aryl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thione 14

Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse				Smp.	% Ausbeute		
				C	H	Ber. %	Gef. %				
				C	H	Cl	N	O	S		
<b>a</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (381,3)	53,6	3,7	18,6	7,3	8,4	8,4	113–116°	46
				53,4	3,6	18,8	7,4	8,2	8,7		
<b>b</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (423,4)	56,7	4,8	16,7	6,6	7,6	7,6	95–96°	58
				56,8	4,6	16,9	6,6	7,5	7,7		
<b>c</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (512,1)	51,6	2,8	27,7	5,5	6,3	6,3	145–146°	53
				51,4	2,7	27,7	5,5	6,3	6,3		
<b>d</b>	4-Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (346,7)	58,9	4,4	10,2	8,1	9,2	9,2	113–116°	31
				58,7	4,3	10,4	7,8	9,4	9,4		
<b>e</b>	4-Cl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (388,9)	61,8	5,4	9,1	7,2	8,2	8,2	103–105°	36
				61,7	5,5	9,2	7,4	8,1	8,4		
<b>f</b>	4-Cl	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (477,6)	55,3	3,2	22,3	5,9	6,7	6,7	126–128°	7
				55,1	3,2	22,5	5,6	6,4	6,5		
<b>g</b>	4-Cl	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (414,7)	62,9	4,4	8,1	6,4	10,9	7,3	120–122°	79
				62,8	4,4	8,3	6,6	10,7	7,5		
<b>h</b>	H	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (443,4)	59,6	3,6	16,0	6,3	7,2	7,2	135–137°	22
				59,7	3,4	16,2	6,5	7,0	7,3		
<b>i</b>	H	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (408,9)	64,6	4,2	8,7	6,9	7,8	7,8	134–135°	19
				64,6	4,4	8,6	6,9	8,0	7,6		
<b>j</b>	H	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (388,4)	71,2	5,2		7,2	8,2	8,2	134–135°	17
				71,1	5,4		7,4	8,5	8,6		
<b>k</b>	H	4-OCH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (404,2)	68,3	5,0		6,9	11,9	7,9	107–109°	34
				68,0	5,0		7,1	11,8	8,0		
<b>l</b>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (354,5)	67,8	6,3		7,9	9,0	9,0	86–89°	29
				67,5	6,3		7,8	9,2	9,2		
<b>m</b>	4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (326,4)	66,2	5,6		8,6	9,8	9,8	107–109°	41
				65,9	5,4		8,7	10,0	10,0		
<b>n</b>	4-CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (368,4)	68,4	6,6		7,6	8,7	8,7	93–96°	45
				68,3	6,5		7,6	8,8	8,9		
<b>o</b>	4-CH <sub>3</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (457,4)	60,4	4,0	15,5	6,1	7,0	7,0	147–148°	8
				60,3	3,9	15,6	6,1	6,8	7,1		
<b>p</b>	4-OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (342,4)	63,1	5,3		8,2	9,4	9,4	121–123°	58
				62,9	5,1		8,3	9,3	9,3		
<b>q</b>	4-OCH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> <sup>n</sup>	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S (384,5)	65,6	6,3		7,3	8,3	8,3	78–81°	37
				65,5	6,3		7,7	8,0	8,0		

Tabelle 4. 1,5-Dialkyl-3-aryl-4,6-dialkyl-perhydro-s-triazin-2(1H)-thione 13

Nr.	R	R'	R''	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. % Gef. %				Smp.	% Ausbeute		
					C	H	Cl	N			O	S
<b>d</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> OS (401,5)	72,0	5,8		10,5	4,0	8,0	110–112°	37
					72,3	5,9		10,3	4,1	7,7		
<b>e</b>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> OS (429,5)	72,7	6,3		9,8	3,7	7,5	110–113°	20
					72,5	6,2		9,8	3,9	7,7		
<b>f</b>	H	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> OS (457,5)	73,5	6,8		9,2	3,5	7,0	94–96°	15
					73,2	6,7		9,4	3,8	7,2		
<b>g</b>	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> OS (470,5)	61,3	4,5	15,1	8,9	3,4	6,8	125–128°	52
					61,1	4,4	15,1	8,8	3,6	6,9		
<b>h</b>	4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> ClN <sub>3</sub> OS (436,0)	66,1	5,1	8,1	9,6	3,7	7,4	103–105°	45
					65,8	5,1	8,0	9,7	3,8	7,4		
<b>i</b>	4-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>25</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> OS (415,4)	72,3	6,1		10,1	3,9	7,7	114–117°	51
					72,0	6,1		10,1	4,0	7,7		
<b>j</b>	4-OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (431,4)	69,6	5,8		9,7	7,4	7,8	128–130°	87
					69,5	5,7		9,8	7,8	7,8		

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 1,5-Dialkyl-3-aryl-4,6-diaryl-perhydro-s-triazin-2(1H)-thione 13d-j.* Bei RT. wurde zu 0,05 mol der Arylisothiocyanate **4a-f** in 60 ml abs. Methylenchlorid unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung von 0,1 mol der N-Benzyliden-alkylamine **15a-c** getropft. Nach beendeter Zugabe der Azomethine wurde 24 Std. bei RT. gerührt, die Reaktionslösung anschliessend bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt und auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Die nach 2 Tagen ausgefallenen, analysenreinen Perhydro-s-triazine **13d-j** wurden abfiltriert und mit abs. Petroläther gewaschen (vgl. Tab. 4). – NMR.: ca. 5,5 (s, 1H, HC–N–C=O); 5,65 (s, 1H, HC–N–C=S); 7,2–8,5 (Phenylprotonen).

*3-Methyl-2,6-diphenyl-2,3-dihydro-4H-1,3,5-oxadiazin-4-thion (16).* Zu einer Lösung von 38,4 g (0,3 mol) N-Benzyliden-methylamin (**15a**) in 750 ml abs. Benzol wurden bei RT. unter Feuchtigkeitsausschluss 24,1 g (0,15 mol) Benzoylisothiocyanat in 450 ml abs. Benzol getropft. Anschliessend wurde 30 Min. bei RT. gerührt, die ausgefallenen hellgelben Kristalle abfiltriert und mit Petroläther gewaschen; 24 g (59%) analysenreines **16**, Smp. 85–86° (Lit. [4a]: Smp. 85–86°). – NMR.: 3,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–); 6,35 (s, 1H, HC–); 7,1–8,4 (m, 10H, Phenylprotonen).

$C_{16}H_{14}N_2OS$	Ber. C 68,0	H 5,0	N 9,9	S 11,4%
(282,4)	Gef. ,, 68,0	,, 5,0	,, 9,8	,, 11,3%

*1,5-Dimethyl-3-benzoyl-4,6-diphenyl-perhydro-s-triazin-2(1H)-thion (13d) – aus 16 und N-Benzyliden-methylamin (15a).* 5,3 g (0,025 mol) Azomethin **15a** in 100 ml abs. Benzol wurden bei RT. unter Feuchtigkeitsausschluss zu einer Suspension von 7,1 g (0,025 mol) Oxadiazinthion **16** gegeben. Nach 24 stdg. Rühren bei RT. wurde die Reaktionslösung bis zur beginnenden Trübung mit abs. Petroläther versetzt und auf  $-20^{\circ}$  abgekühlt. Die nach 2 Tagen ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Petroläther gewaschen; 4,6 g (37%) analysenreines **13d**, Smp. 110–111°. – NMR.: 2,52 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–); 3,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N–C=S); 5,40 (s, 1H, HC–N–C=O); 5,62 (s, 1H, HC–N–C=S); 7,2–8,5 (m, 15H, Phenylprotonen).

$C_{24}H_{23}N_3OS$	Ber. C 72,0	H 5,8	N 10,5	O 4,0	S 8,0%
(401,5)	Gef. ,, 72,3	,, 5,9	,, 10,3	,, 4,1	,, 7,7%

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); b) J. Goerdeler, *Quart. Rep. on Sulfur Chem.* **5**, 169 (1970).
- [2] a) J. Goerdeler & H. Schenk, *Chem. Ber.* **98**, 3831 (1965); b) J. Goerdeler & D. Weber, *Chem. Ber.* **101**, 3475 (1968); c) J. Goerdeler & H. Lüdke, *Chem. Ber.* **103**, 3393 (1970); d) J. Goerdeler & H. Hohage, *Chem. Ber.* **106**, 1487 (1973).
- [3] a) K. Seckinger, *Helv.* **56**, 776 (1973); b) K. Seckinger, *Helv.* **56**, 2061 (1973).
- [4] a) R. Huisgen, M. Morikawa, D. S. Breslow & R. Grashey, *Chem. Ber.* **100**, 1602 (1967); b) J. Goerdeler & M. Bischoff, *Chem. Ber.* **105**, 3566 (1972).
- [5] a) J. Goerdeler & D. Wobig, *Liebigs Ann. Chem.* **731**, 120 (1970).
- [6] R. Pohloudek-Fabini & E. Schröpl, *Pharmazeut. Zentralhalle* **107**, 277 (1968).
- [7] a) M. Bögemann, S. Petersen, O.-E. Schultz & H. Söll, «Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie» **9**, 849 (1955); b) M. M. Delépine, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **134**, 108 (1902).
- [8] a) E. Haegele, *Chem. Ber.* **25**, 2753 (1892); b) K. Kindler, *Liebigs Ann. Chem.* **431**, 225 (1923); c) A. I. Vogel, 'A text-book of organic chemistry, 3rd edition', Longmans (London) S. 653 (1965).
- [9] R. L. Shriner, R. C. Fuson & D. Y. Curtin, 'The systematic identification of organic compounds', John Wiley Inc., New York–London 1960.