

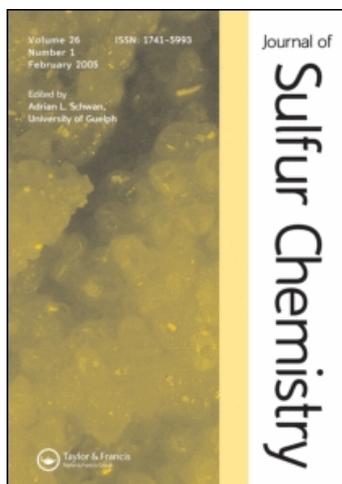
This article was downloaded by:

On: 25 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Journal of Sulfur Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713926081>

### Synthese, Reaktionen und Struktur Von 1,2,4,6-Thiatriazinen

Eberhard Fischer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich Chemie, Universität Rostock, Rostock, Deutschland

**To cite this Article** Fischer, Eberhard(1992) 'Synthese, Reaktionen und Struktur Von 1,2,4,6-Thiatriazinen', *Journal of Sulfur Chemistry*, 11: 2, 257 – 313

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/01961779208046186

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/01961779208046186>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# SYNTHESE, REAKTIONEN UND STRUKTUR VON 1,2,4,6-THIATRIAZINEN

EBERHARD FISCHER

*Fachbereich Chemie, Universität Rostock, D-O-2510 Rostock, Deutschland*

*(Eingegangen am 22. März 1991)*

Die Übersicht beschreibt alle Reaktionstypen für die Synthese von 1,2,4,6-Thiatriazinen und gibt eine vollständige Diskussion aller bekannten Kristall- und Molekülstrukturen der Thiatriazine. Einige wenige Beispiele beziehen sich auf Reaktionen, deren Mechanismus noch nicht aufgeklärt ist. Eine CAS ONLINE Recherche ist die Grundlage der praktisch vollständigen Literaturzusammenstellung bis 1990 in dieser Übersicht, die auch die strukturell analogen Thiaadamantane und Ergebnisse auf dem Gebiet der biologischen Aktivität der Thiatriazine mit einbezieht. – Um Unsicherheiten und irreführende Bezeichnungen weitgehend zu vermeiden, bezieht sich die verwendete Nomenklatur für die Thiatriazine konsequent auf *Chemical Abstracts* und stimmt so nicht in allen Fällen mit den IUPAC-Regeln überein.

This review details all types of reactions for the synthesis of 1,2,4,6-thiatriazines and gives a complete discussion of all known crystal and molecular structures of thiatriazines. A few examples of reactions with unknown pathways are given. A CAS ONLINE search is the basis of this nearly complete literature survey, including thiaadamantanes and some results concerning the bioactivity of thiatriazines.

In order to help avoid confusion CA nomenclature is used; it does not always correspond to the IUPAC rules.

*Key words:* 1,2,4,6-Thiatriazines, reaction, crystal structure, cyclization, annelation.

## CONTENTS

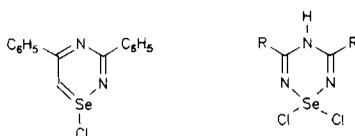
1. EINLEITUNG .....	258
2. NOMENKLATUR .....	259
3. SYNTHESE .....	261
3.1. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazine .....	261
3.2. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide .....	262
3.3. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide .....	263
3.4. 3,4-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazine .....	267
3.5. 3,4-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide .....	267
3.6. 3,4-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide .....	270
3.7. 5,6-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide .....	275
3.8. 5,6-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide .....	276
3.9. 2H-1,2,4,6-Thiatriazine .....	278
3.10. 2H-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxide .....	278
3.11. 2H-1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxide .....	279
3.12. 4H-1,2,4,6-Thiatriazin .....	284
3.13. 4H-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxide .....	284
3.14. 4H-1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxide .....	287
3.15. 3,4-Dihydro-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazine .....	291
3.16. 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazine .....	291
3.17. 1 $\lambda^6$ ,2,4,6-Thiatriazine-1-oxide .....	299
3.18. 4,5-Dihydro-3H-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazine .....	301
3.19. 4,5-Dihydro-3H-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazine .....	304
3.20. 3H-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-Thiatriazine .....	306
4. ANWENDUNGEN .....	308

5. LITERATUR .....	309
6. SACHVERZEICHNIS .....	315
7. AUTORENVERZEICHNIS .....	317

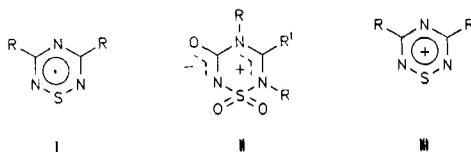
## 1. EINLEITUNG

Für die vorliegende Übersicht wurde auf der Basis von CAS ONLINE die relevante Literatur über 1,2,4,6-Thiatriazine bis 1990 ausgewertet und zusammengestellt. Es wird versucht, eine einheitliche Betrachtung des Thiatriazin-Ringsystems zugrunde zu legen. Einige Vertreter der Stoffklasse finden sich in Übersichten von Gilchrist und Moody<sup>1</sup> als cyclische Sulfimide, von Aran und Goya<sup>2a</sup> als Heterocyclen mit Sulfamid-Strukturen und von Hamprecht<sup>2b</sup> als cyclische Sulfamide mit biologischer Wirksamkeit. Von Goerdeler<sup>3</sup> werden diese Strukturen Sulfnatriazine genannt. Synthesen von 1,2,4,6-Thiatriazinen wurden von Fischer<sup>4</sup> zusammengestellt. Von allen wichtigen Grundtypen der 1,2,4,6-Thiatriazine liegen Kristallstrukturanalysen vor, so daß eine einheitliche Bewertung der Bindungsverhältnisse möglich ist.

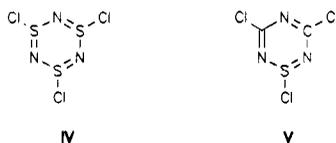
Die selenanalogen 1,2,4,6-Selenatriazine wurden von Oakley<sup>5</sup> beschrieben.



Andere valenzisomere Strukturen von 1,2,4,6-Thiatriazinen sind gleichfalls bekannt. So die bemerkenswert stabilen Organo-Thiazylradikale<sup>6</sup> **I**, die mesoionischen Verbindungen **II**<sup>7</sup> und die Thiatriazinium-Salze **III**<sup>6</sup>.



Wesentlichen Anteil an der Bearbeitung der Reihe der Thiazylverbindungen mit z.B. 1,3,5-Tris(thiazyl)trichlorid **IV** und 1,3,5-Trichlor-1,3,2,4,6-dithiatriazin **V** hat Mews.<sup>8</sup>



Beispiele für die Anwendung der 1,2,4,6-Thiatriazine als Pharmaka, Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Farbstoffe, Fotochemikalien, Stabilisatoren oder Elektronenleiter liegen vor.

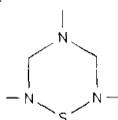
## 2. NOMENKLATUR

Bezeichnungen für Thiatriazine wie "Sulfintriazine"<sup>3</sup> oder "Sulfilimine"<sup>1</sup> widersprechen den IUPAC-Regeln.<sup>9</sup> Die formal korrekte Bezeichnung "1,2,4,6-Thiatriazin" bezieht sich jedoch entsprechend diesen Regeln mit dem Präfix "Thia" für den Schwefel als "a"-Term auf die Oxidationsstufe 2 des Schwefels.

Unter Berücksichtigung der Oxidationsstufe für den Schwefel und einer Bezifferung für die Stellung der Atome im Ring wird in Anlehnung an die Chemical Abstracts-Nomenklatur die Bezeichnung dann korrekt, wenn entweder aus der Bezeichnung der Verbindung, z.B. 4*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxid, hervorgeht, welche formale Oxidationsstufe der Schwefel hat bzw. aus der Bezifferung für das Schwefelatom, z.B. 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazin\*, die Oxidationsstufe ableitbar ist.<sup>10</sup>

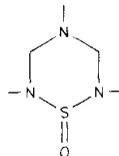
Nachfolgende exakte Bezeichnungen stehen für Strukturtypen (Bindungsvarianten) von Thiatriazinen, die in dieser Übersicht zusammengestellt sind.

3,4,5,6,-Tetrahydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin;



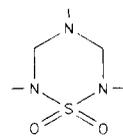
VI

-1-oxid;



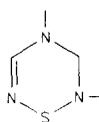
VII

-1,1-dioxid



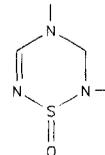
VIII

3,4-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin;



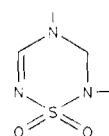
IX

-1-oxid;



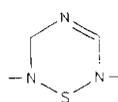
X

-1,1-dioxid



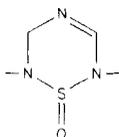
XI

5,6-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin;



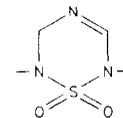
XII

-1-oxid;



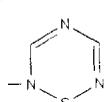
XIII

-1,1-dioxid



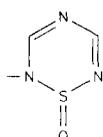
XIV

2*H*-1,2,4,6-Thiatriazin;



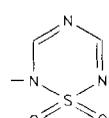
XV

-1-oxid;



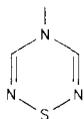
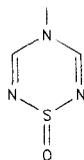
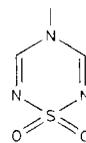
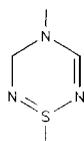
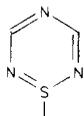
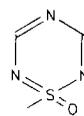
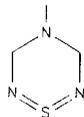
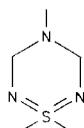
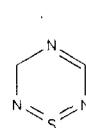
XVI

-1,1-dioxid



XVII

\*Etwa seit C.A. 110 (1989) wird eine Doppelbezeichnung z.B. 1 $\lambda^4$ ,1,2,4,6-Thiatriazin vorgenommen, sie wird hier nicht angewendet.

*4H-1,2,4,6-Thiatriazin;***XVIII***-1-oxid;***XIX***-1,1-dioxid***XX***3,4-Dihydro-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazin;***XXI***1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazin;***XXII***1λ<sup>6</sup>,2,4,6-Thiatriazin-1-oxid***XXIII***4,5-Dihydro-3H-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazine;***XXIV***4,5-Dihydro-3H-1λ<sup>6</sup>,2,4,6-thiatriazine;***XXV***3H-1λ<sup>6</sup>,2,4,6-Thiatriazine***XXVI**

Nahezu für jeden Strukturtyp VI–XXVI gibt es ein Beispiel für eine Kristallstruktur-analyse.

Die Vielzahl dieser Untersuchungen sowie detaillierte NMR-Messungen, IR- und ESR-Spektren sowie massenspektroskopische Untersuchungen gestatten es, Struktur- und Bindungsbetrachtungen sowohl für die kristalline Phase als auch für Thiatriazine in Lösung vorzunehmen. Die Besonderheiten der Stickstoff-Schwefelbindung in den

betrachteten Struktur- bzw. Bindungstypen lassen einerseits eine Deutung der Reaktivitätsunterschiede, andererseits der Beziehung der Verbindung zum Bindungstyp zu.

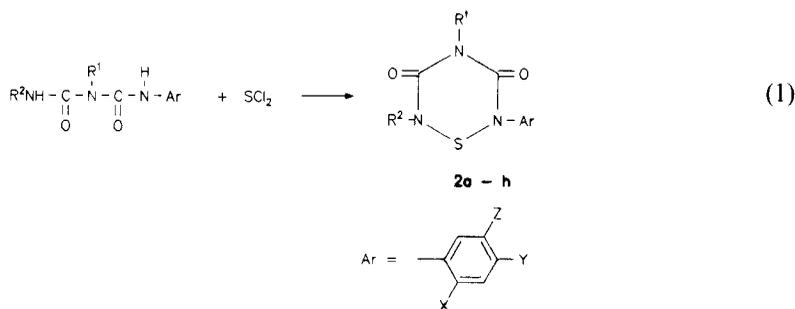
Auch wenn es dominierende Eigenschaften des heterocyclischen Systems gibt, so handelt es sich bei den 1,2,4,6-Thiatriazinen letztlich um cyclische Derivate der Sulfoxyssäure, der schwefligen Säure und der Schwefelsäure. Damit sind auch die Hydrolyseigenschaften der Thiatriazine bestimmt.

Die Verbindungen des Strukturtyps **IX** und **XII** sind bislang nicht beschrieben, Typ **XV** nur in der tautomeren Form **XVIII**.

### 3. SYNTHESE

#### 3.1. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazine **VI**

Franke<sup>11-13</sup> konnte zeigen, daß trisubstituierte Biurete **1** entsprechend Gleichung (1) in aprotischen Lösungsmitteln mit Schwefeldichlorid zu 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-3,5-dionen **2a-h** des Strukturtyps **VI** reagieren.



Ergänzt wurde die Reihe dieser Verbindungen (siehe Tabelle 1) durch Sumitomo Chem. Co., Ltd.<sup>14</sup> mit den Thiatriazinen **2i-o** nach der gleichen Herstellungsmethodik. Die

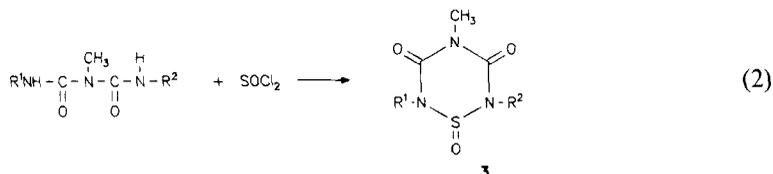
Tabelle 1. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazine **2**

<b>2</b>	<b>R<sup>1</sup></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	F	H	H
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	H
<b>c</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H
<b>d</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	Cl
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H
<b>g</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Cl	H
<b>h</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	F	H	H
<b>i</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	Cl	H
<b>k</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H
<b>l</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cl	Cl	H
<b>m</b>	CH <sub>3</sub>	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	Cl	H
<b>n</b>	CH <sub>3</sub>	<i>s</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H
<b>o</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H
<b>p</b>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	H	H

Verbindung **2p** wurde von Sanemitsu<sup>15</sup> beschrieben. Bisher ist keine andere Synthesemethodik für die Verbindungen **2** bekannt geworden. Die Verbindungen sind stabil, sofern sie Substituenten in 2- und 6-Stellung tragen.

### 3.2. 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide **VII**

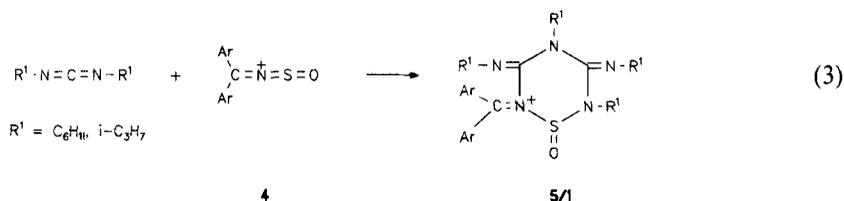
Nach Shiroshita<sup>15,16</sup> ist der Strukturtyp **VII** aus  $N^1, N^3, N^5$ -trisubstituierten Biureten **1** analog **VI** mit Thionylchlorid gut zugänglich. Als Protonenfänger wird Pyridin zugesetzt [siehe Gleichung (2)].



In den 3,4,5,6-Tetrahydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-3,5-dion-1-oxiden **3** stellen die Substituenten  $\text{R}^1$  Alkylgruppen mit 1–4 C-Atomen und  $\text{R}^2$  substituierte Arylgruppen dar.

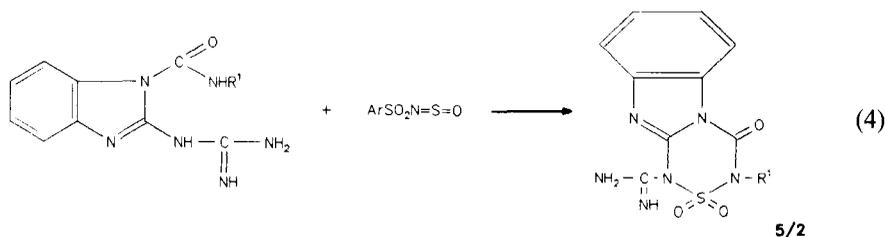
Von Sumitomo Chem. Co., Ltd.<sup>14</sup> wird die Herstellung von 75 Verbindungen des Typs **3** mit fungizider Wirkung beansprucht. Eine analoge Umsetzung von Biureten mit Sulfurylchlorid zu den entsprechenden 1,1-Dioxiden gelingt nicht.

Tashtoush<sup>17</sup> beschreibt Cycloadditionen von Carbodiimiden an Sulfinylverbindungen von Ketoniminen (Oxathiazabutatriene) **4**, die in hohen Ausbeuten zu 2,6-disubstituierten 2-(Bis-aryl-methylen)-3,5-bis-alkylimino-2H-1,2,4,6-thiatriazinium-1-oxiden **5/1** gemäß Gleichung (3) führen. Die Thiatriaziniumsalze werden als Antimonate oder Ferrate isoliert.



Die Verbindungen **4** sind aus Ketoniminen und Thionylchlorid zugänglich.

Fischer<sup>41</sup> konnte zeigen, daß bei der Cyclisierung von 2-Guanidinobenzimidazol-1-carbamidinen mit Sulfinylaminen neben einem Thiatriazino[2,3-*a*]benzimidazol **30** [siehe Gleichung (33)] des Strukturtyps **XVI** ein 3-Alkyl(Aryl)-1-amidinoformyl-4-oxo-1,2,4,6-thiatriazino[4,3-*a*]benzimidazol-2-oxid **5/2** [siehe Gleichung (4)] entsteht.

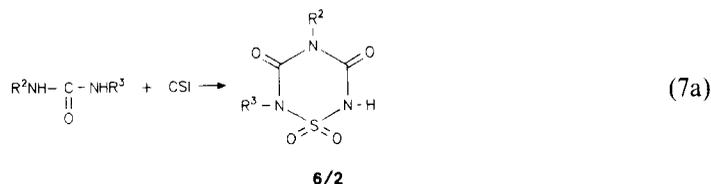




Verbindung **6** kann mit Diazomethan zum 2,4-Dimethylderivat des Typs **6/2** umgesetzt werden ( $R^1 = H$ ;  $R^2 = R^3 = CH_3$ ).

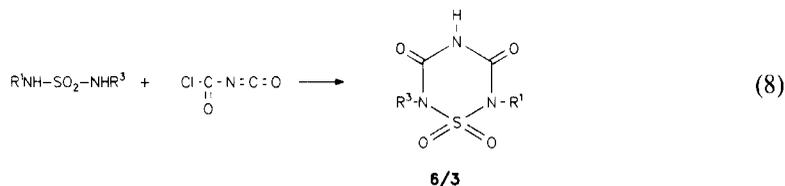
Die Reaktion von 6-(D- $\alpha$ -Amino-phenylacetyl-amino)penicillansäure führt mit SDI bei  $-10^\circ C$  in  $CH_2Cl_2$  jedoch auch im Sinne von Gleichung (6) zu in 4-Position substituierten 1,2,4,6-Thiatriazin-3,5-dion-1,1-dioxiden **6/1**, wie von Schorr und Schrinner<sup>21</sup> beschrieben wurde.

Zu den wichtigsten Vertretern des Strukturtyps **VIII** gehören jedoch die substituierten 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-thiatriazin-3,5-(4*H*,6*H*)-1,1-dioxide **6/2**, die aus disubstituierten Harnstoffen und Chlorsulfonylisocyanat (CSI) gut zugänglich sind. Bereits 1969 wurde diese Variante von Whitehead<sup>22</sup> an zwei Beispielen mit  $R^2 = R^3 = CH_3$ ,  $c-C_6H_{11}$  [siehe Gleichung (7a)] beschrieben.

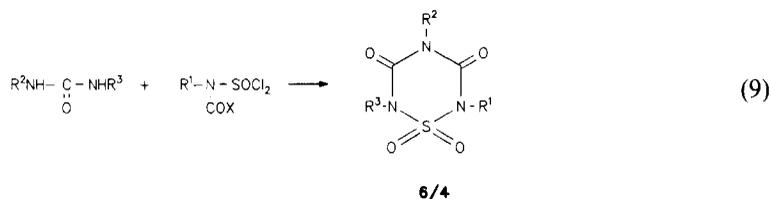


Mit einer breiten Variation der Substituenten sind Synthesen in der Folgezeit durch Hamprecht<sup>23,24</sup> für die Verbindungen **6/2** beschrieben worden. In der Regel ist  $R^2$  ein aromatischer Substituent, während  $R^3$  eine Methylgruppe darstellt.

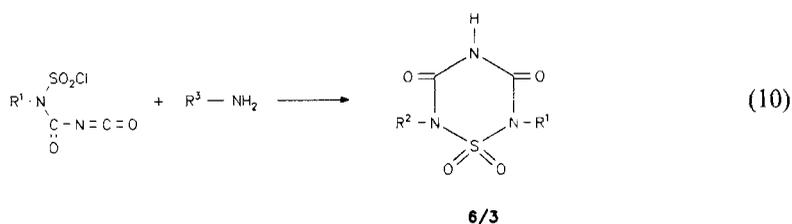
Völlig analog gelingt die Synthese von **6/3** aus Sulfamiden und Chlorcarbonylisocyanat<sup>15,23</sup> gemäß Gleichung (8).



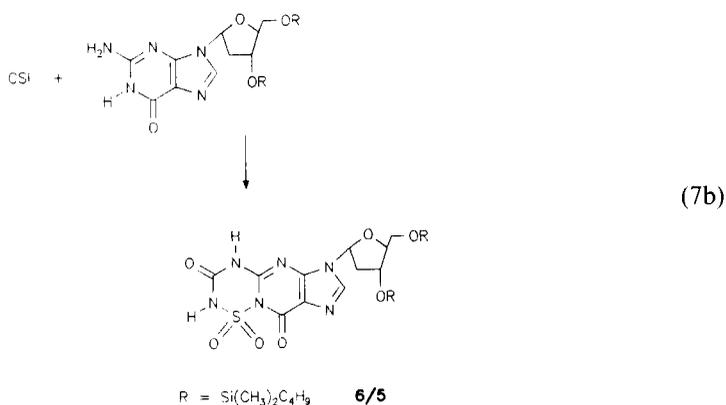
Werden bei der Reaktion mit Harnstoffen anstelle von CSI Chlorcarbonylsulfamoylchloride ( $X = Cl$ ) oder Chlorsulfonylmethylcarbamate ( $X = OCH_3$ ) eingesetzt, so werden nach Gleichung (9) die Thiatriazine **6/4** erhalten, in denen  $R^1, R^2, R^3 \neq H$  sind.<sup>16</sup>



Auch der Umsatz von Sulfamiden kann mit Chlorcarbonylmethylcarbamaten erfolgen. Schließlich gelingt die Synthese von **6/3** aus Isocyanatocarbonylsulfamoylchloriden und Aminen entsprechend Gleichung (10).

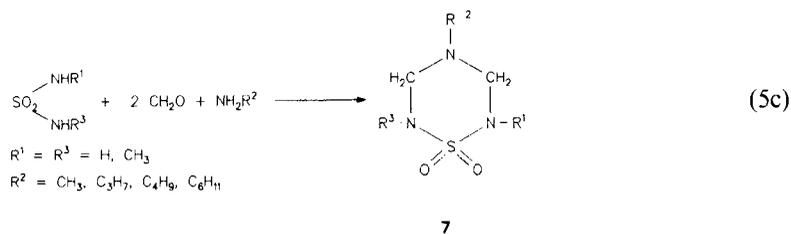


3,4-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazino[2,3-*a*]purin-3,9-dion-1,1-dioxid wurde durch die Reaktion von Aminopurin mit CSI [siehe auch Gleichung (7b)]<sup>77</sup> von Dusemund<sup>76</sup> erhalten. Ein  $\beta$ -D-Ribofuranosyl-9*H*-1,2,4,6-thiatriazino[1,2-*a*]purin **6/5** wurde durch Reaktion von CSI mit silyliertem Desoxyguanosin in Gegenwart von Triethylamin analog Gleichung (7) von Walter<sup>72</sup> dargestellt [siehe Gleichung (7b)].

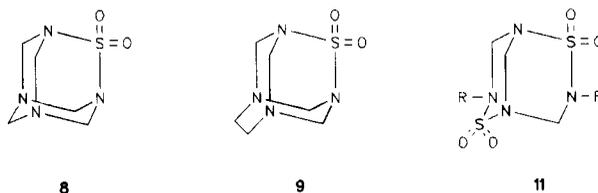


Eine Methylierung von **6/2**, **6/3** und **6/5** mit Methyljodid oder Dimethylsulfat ist möglich.

Ein Aufbau der Thiatriazine des Typs **VIII** ist auch aus Sulfamiden, Formaldehyd und Amin im Sinne einer Michael-Addition<sup>25</sup> möglich. Mit primären Aminen gelingt die Reaktion in hohen Ausbeuten zum Verbindungstyp **7**. Auch *N*-Methoxysulfamide reagieren zu 2-Methoxythiatriazinen ( $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ) entsprechend Gleichung (5c).<sup>26b</sup> Im Falle des unsubstituierten Sulfamids wurde durch Paquin<sup>26a</sup> damit eine der ersten Thiatriazinsynthesen vorgelegt [siehe auch Gleichungen (5a) und (5b)].



Als annelierte Systeme des Tetrahydrothiazin-1,1-dioxids vom Strukturtyp VIII sind auch die Thiaadamantane aufzufassen. 2-Thia-1,3,5,7-tetraazatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2-dioxid **8** wurde in hohen Ausbeuten aus Sulfamid, Formaldehyd und Ammoniak von Kang<sup>26,27</sup> dargestellt. Oxidativ kann es mit N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in die-5,7-Dinitroso-Verbindung gespalten werden.

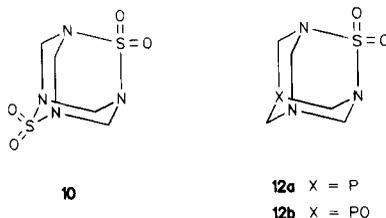


In Analogie zur Bildung von **8** reagiert Ethylendiamin mit Sulfamid und Formaldehyd zum 11-Thia-1,3,5,7-tetraaza-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]undecan-11,11-dioxid<sup>26,27</sup> **9**. Unter sauren Bedingungen werden sowohl **8** als auch **9** in Verbindung **10** umgewandelt.

Von Kang<sup>28</sup> wird die Verbindung **10**, das 2,6-Dithia-1,3,5,7-tetraaza-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2,6,6-tetraoxid (Tetramethylendisulfotetramin, 2,6-Dithia-1,3,5,7-tetraaza-adamantan) als bedeutendste Verbindung dieser Klasse herausgestellt.

Sie wurde erstmalig 1949 von Hecht und Henecka<sup>29</sup> durch Kondensation von Sulfamid mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren dargestellt. Die Verbindung ist heute umfassend chemisch und physikalisch charakterisiert worden.<sup>30</sup> Auf Grund ihrer hohen Warmblütertoxizität wird sie für Nagetierköder verwendet. Die neurophysiologische Wirkung von Verbindung **10** ist beschrieben worden.<sup>31</sup>

Die verwandten bicyclischen Systeme, die 2,6-Dithia-1,3,5,7-tetraaza-bicyclo[3.3.1]nonane **11** sind aus substituierten Sulfamiden und Paraformaldehyd synthetisiert worden<sup>32</sup> (R = Alkyl, OCH<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Das phosphaanaloge 2-Thia-1,3,5,7-triaza-t-phosphatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2-dioxid **12** ist aus Tris(hydroxymethyl)-phosphin, Sulfamid und Formaldehyd nach Daigle<sup>33,34</sup> zugänglich. Es gelingt die Oxidation von **12a** zum 7-Oxid **12b** sowie die Methylierung zum 7-Methyl-phosphoniumsalz.



**12a** X = P  
**12b** X = PO

Der Strukturtyp VIII ist durch die Kristallstruktur von **12a** durch Delerno<sup>35</sup> belegt. Das annelierte Ringsystem liegt mit der SO<sub>2</sub>-Einheit in der Sesselform vor. Die S-N-Bindungs-

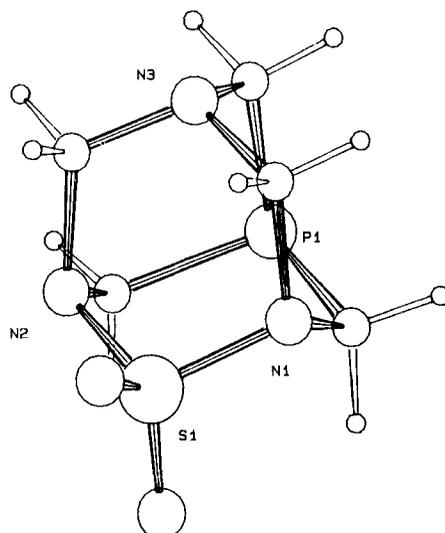
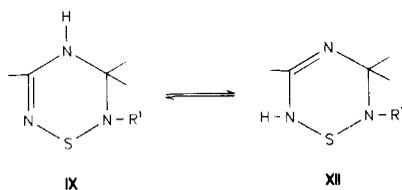


Abbildung 1. Kristallstruktur von 2-Thia-1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2-dioxid **12a**.\*

abstände liegen zwischen 1,630 und 1,651 Å im Erwartungsbereich für eine ungestörte Sulfamidgruppe. Durch die hohe Symmetrie sind die C–N-Bindungsabstände mit 1,505 und 1,522 Å typisch für eine N(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung (siehe Abbildung 1).

### 3.4. 3,4-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazine **IX**

Strukturtyp **IX** is bisher, auch in der tautomeren Form **XII**, nicht beschrieben worden.

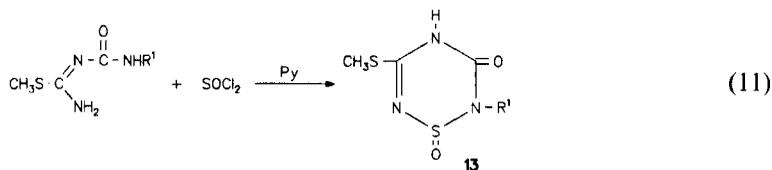


### 3.5. 3,4-Dihydro-2H-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide **X**

Der Strukturtyp **X** wird am einfachsten immer aus einem –N–C–N–C–N–Baustein und Thionylchlorid erhalten. Eine Methode, die jedoch im Falle des Sulfurylchlorids zur Darstellung von 1,1-Dioxyden fast immer versagt.

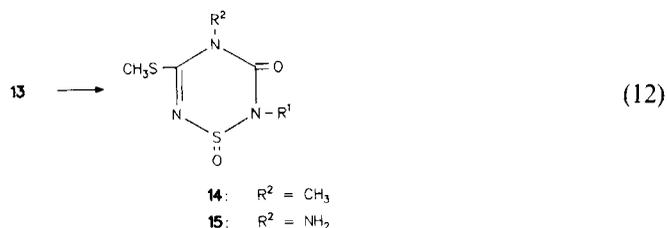
\*Für alle Strukturdaten siehe CSD Agreement: F. H. Allen, O. Kennard und R. Taylor. *Acc. Chem. Res.* **16**, 146 (1983).

Sanemitsu<sup>36a,b</sup> cyclisierte Carbamoylisothioharnstoffe mit Thionylchlorid zu 2*H*-Thiatriazin-3(4*H*)-on-1-oxiden **13a-d** in Ausbeuten von 64–88% [siehe Gleichung (11)].



<b>13</b>	R <sup>1</sup>
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
<b>c</b>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

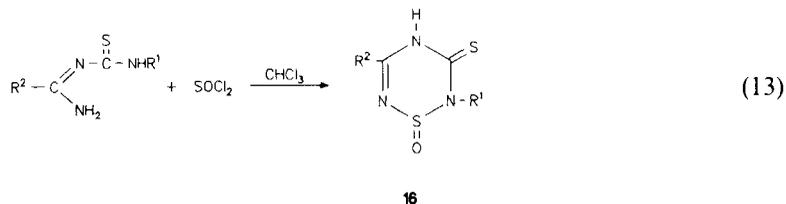
Entsprechend Gleichung (12) konnten die Verbindungen **13a-d** selektiv in 4-Position zu **14a-d** mit Diazomethan bzw. mit CH<sub>3</sub>I/C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li methyliert werden. Ebenso gelingt die Aminierung mit 2,4-Dinitrophenyl-hydroxylamin in 4-Stellung zu **15a-d**.<sup>37</sup>

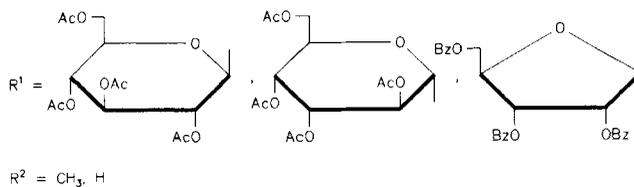


Im Falle der in 4-Position substituierten Verbindungen **14** and **15** ist eine nucleophile Substitution der Alkylthiogruppe mit Aminen oder Alkoholaten möglich.

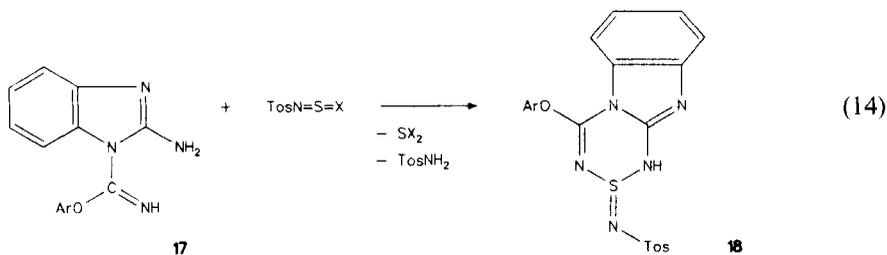
Auch 2-Imino-thiazolidin-3-carbamid wird mit Thionylchlorid nach Karady *et al.*<sup>7</sup> zum 6,7-Dihydro-3-methyl-thiazolo[2,3-*b*][1,2,4,6-]thiatriazin-4(3*H*)-on-2-oxid umgesetzt. Interessanterweise gelingt hier die Oxidation mit MCPBA zum 2,2-Dioxid, während diese sonst bei in 1-Stellung substituierten Derivaten nicht möglich ist.

Eine analoge Synthesestrategie fanden Ogura und Sato,<sup>38</sup> die Cyclisierung von Acetamidino- bzw. Formamidino-thiocarboxamiden mit Thionylchlorid zu Thiatriazin-1-oxiden [siehe Gleichung (13)] gestattet. Die Besonderheit dieser Synthese besteht darin, daß in 2-Position Glycosyl-substituierte Thiatriazine **16** entstehen.





Als generelle Synthesemethode für Thiatriazin-1-oxide muß die Reaktion von Benzimidazolderivaten **17** mit Schwefeldiimiden oder Sulfinylaminen nach Fischer<sup>39</sup> angesehen werden. Formal handelt es sich bei den Verbindungen **17** um ringfixierte Amidino-isoharnstoffe, die stets über die exocyclischen Gruppen in 1- und 2-Stellung entsprechend Gleichung (14) reagieren.

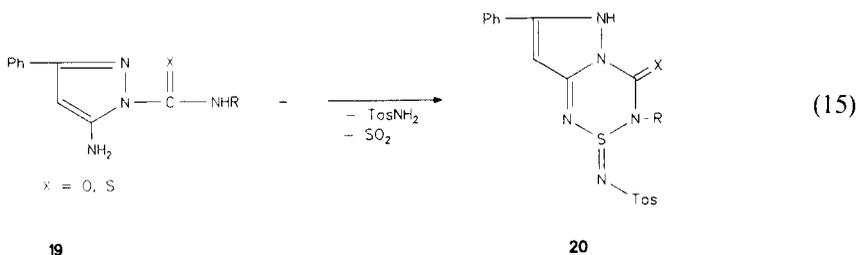


<b>18</b>	Ar	X
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O, NSO <sub>2</sub> Ar
<b>b</b>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O, NSO <sub>2</sub> Ar
<b>c</b>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	O, NSO <sub>2</sub> Ar

Die Reaktion führt primär immer zu den 1*H*-1,2,4,6-Thiatriazino[4,3-*a*]benzimidazol-2-imiden **18**, die hydrolytisch in die 2-Oxide gespalten werden können.

Das Gleichgewicht der denkbaren Tautomeren liegt zu gleichen Teilen bei der 1*H*- und der 10*H*-Form,<sup>40,41</sup> die einem 4*H*-Thiatriazin entspricht.

Werden 5-Amino-pyrazolcarbamid-derivate **19** mit *N*-Sulfinylaminen nach Gleichung (15) umgesetzt, entstehen hydrolytisch sehr instabile Pyrazolo[5,1-*c*][1,2,4,6]thiatriazin-2-imide **20**.<sup>42</sup>



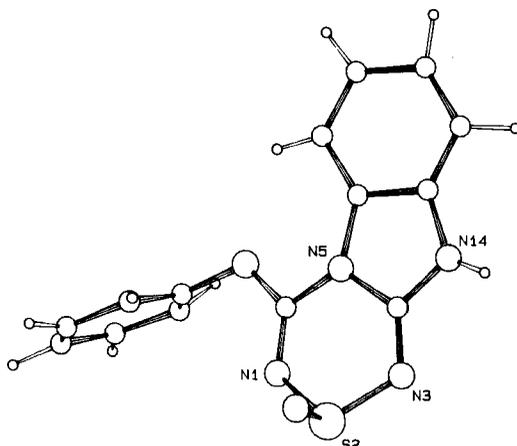


Abbildung 2. Kristallstruktur von 4-Phenoxy-1*H*-1,2,4,6-thiatriazino[4,3-*a*]benzimidazol-2-oxid **18a**.

Die exocyclische Tosyliminofunktion der Verbindungen **18** und **20** am Schwefel kann im allgemeinen immer mit wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure in das *S*-Oxid überführt werden. Eine Oxidation des *S*-Oxids mit MCPBA oder Periodaten gelingt im Falle der annelierten Thiatriazine nicht. Die Verbindungen **18** sind mit Diazomethan in 1- und 10-Stellung methylierbar. Die entstehenden Gemische sind chromatographisch leicht trennbar. Die Verbindungen **20** werden hingegen ausschließlich in 5-Stellung methyliert.

Auch der Strukturtyp **X** ist durch eine Kristallstrukturanalyse durch Kalman und Fischer<sup>43</sup> belegt (siehe Abbildung 2).

Auch Systeme wie das Thiatriazino[4,3-*a*]benzimidazol-2-oxid sind an der Schwefel-einheit mit 0,5378 Å nicht planar. Die Konformation ist pseudoaxial. Es scheint so zu sein, daß das Schwefelfragment im Falle der *S,S*-Dioxide (siehe Abbildungen 3 und 4) stärker eingeebnet ist, um im Falle des Strukturtyps **XXIV** (cyclische Organo-*S,S*-diimide) nahezu coplanar zu liegen. Die *S*-*N*-Bindungsabstände in **18a** sind mit 1,705 bzw. 1,669 Å erwartungsgemäß länger als im Falle der *S,S*-Dioxide analoger Struktur. Obwohl im Kristallgitter das Proton wohl in Position 10 (N14-H) fixiert ist, ist die N1-C5-Bindung mit 1,247 Å erheblich kürzer als die N3-C4-Bindung mit 1,286 Å (siehe auch Abbildung 1).

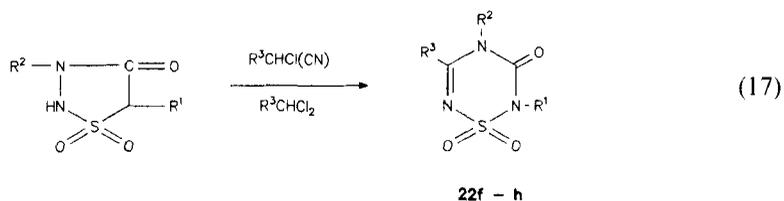
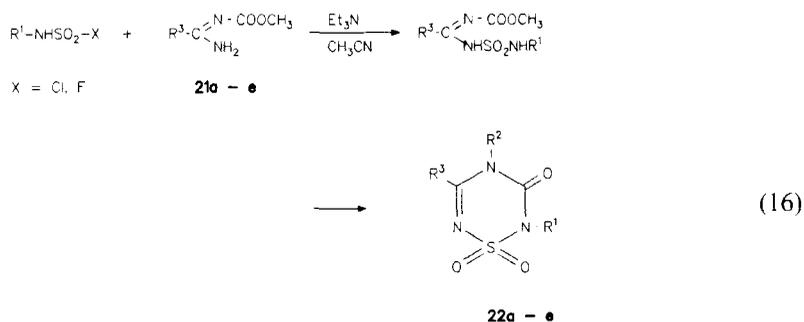
### 3.6. 3,4-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide **XI**

Aliphatische Sulfamoylchloride<sup>2,44,45</sup> aber auch -fluoride können in Gegenwart von Protonenfängern in polaren Lösungsmitteln mit Amidinen, Isoharnstoffen, Isothioharnstoffen oder Guanidinen (siehe Verbindungen **21a-e**)<sup>47-49</sup> zu Sulfamidderivaten umgesetzt werden, die sich in einer zweiten Reaktionsstufe in Gegenwart von Basen (NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, NaH) gemäß Gleichung (16) zu 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxiden **22** cyclisieren lassen. Die Ausbeuten können 80% erreichen.

Mit dieser Synthesevariante, die von Hamprecht<sup>46</sup> mit einer breiten Substituentenauswahl zugänglich gemacht wurde, wird Strukturtyp **XI** erhalten.

Als Cyclisierungskomponenten können Amidine, Isoharnstoffe und Isothioharnstoffe eingesetzt werden. In der Regel sind die Substituenten  $R^1$  Reste mit 1–4 C-Atomen, während die Substituenten  $R^2$  Alkoxy- oder Alkylthiogruppen mit 1–6 C-Atomen, Benzylthiogruppen oder Arylthiogruppen darstellen.

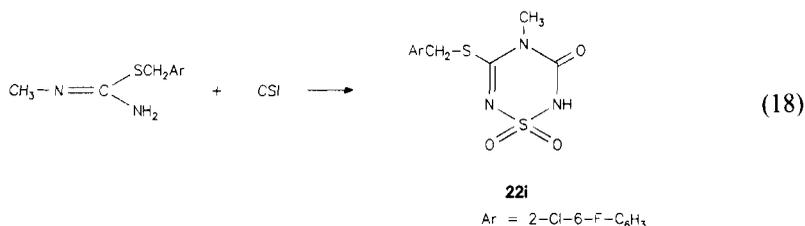
Erstmals wurde diese Synthesevariante von Kay<sup>50</sup> 1975 mit der Umsetzung von acylierten Isothioharnstoffen oder Guanidinen mit Sulfamoylchloriden bei  $-60^\circ\text{C}$  in THF beschrieben. Dieser Reaktionstyp ist formal eine [4+2]-Reaktion und ist der zweiten Variante von Kay<sup>51</sup> zur Darstellung von 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazinen durch Ringerweiterung von 1,2,3,5-Thiatriazolidinon-1,1-dioxiden nach Gleichung (17) grundsätzlich überlegen.



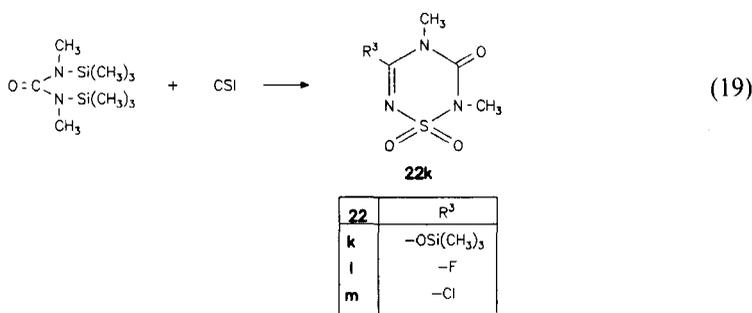
<b>22</b>	$R^1$	$R^2$	$R^3$
<b>a</b>	Alkyl	H	Alkyl-O-
<b>b</b>	Alkyl	H	Alkyl-S-
<b>c</b>	Alkyl	H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-S-}$
<b>d</b>	Alkyl	H	Aryl-S-
<b>e</b>	Alkyl	H	Alkyl-NH-
<b>f</b>	Alkyl	$\text{CH}_3$	H
<b>g</b>	Alkyl	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$
<b>h</b>	Alkyl	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-}$

Mit anderem Substituentenmuster, z.B.  $R^2 = \text{CH}_3$ ;  $R^1 = \text{H}$  wird der gleiche Strukturtyp **XI** aus Isothioharnstoffen mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI)<sup>7</sup> in Gegenwart von Di-isopropylethylamin erhalten [siehe Gleichung (18)]. Die Struktur von Verbindung **22i**

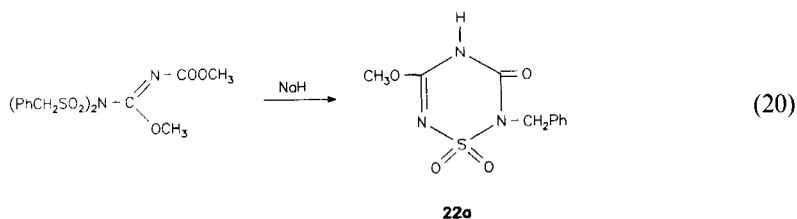
konnte zweifelsfrei aus den NMR-Daten abgeleitet werden. Die isomere 6-Methyl-  
verbindung kann ausgeschlossen werden.



Roesky<sup>52</sup> beschreibt die Cyclisierung von bis-silylierten Harnstoffen nach Gleichung (19)  
mit CSi zum 2*H*-Thiatriazin **22k**.



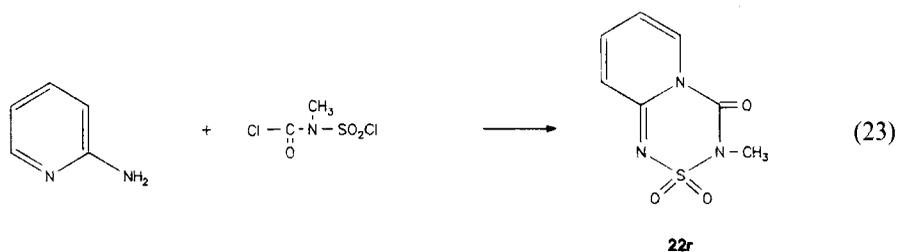
Mit NaF bzw. PCl<sub>5</sub> werden aus **22k** die in 5-Stellung substituierten 5-Fluor- bzw. 5-Chlor-  
2*H*-thiatriazine **22l-m** erhalten. Imidate von Sulfamiden können nach Kuhla<sup>53</sup> ein  
weiteres Mal mit Benzylamid-sulfonsäure umgesetzt werden. Die Cyclisierung führt in  
Gegenwart von NaH entsprechend Gleichung (20) zu den Verbindungen **22a** des  
Strukturtyps **XI**.



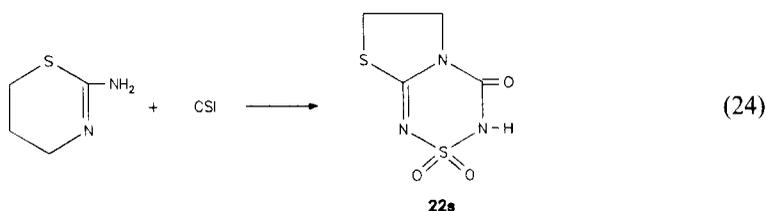
Einer formalen [5 + 1]-Cyclisierung zum Strukturtyp **XI** nach Gleichung (21a) ent-  
spricht die Variante von Sanemitsu.<sup>36,54</sup> Hierbei werden die Sulfamoylisothioharnstoffe  
mit Carbonyl-bis-imidazol zu 2-Alkyl-4-methyl-5-methylthio-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-  
3(4*H*)-on-1,1-dioxiden **22o** cyclisiert.



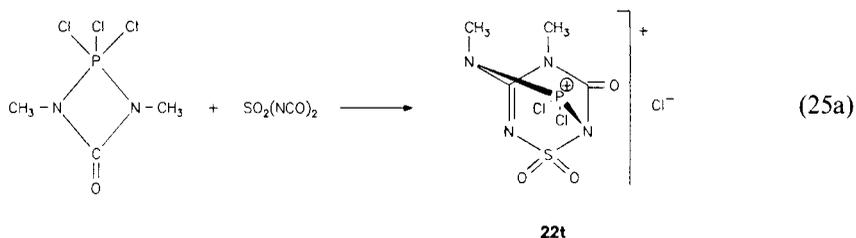
malen Doppelbindungen in einem derartigen System sind festgelegt, eine Tautomerie wird nicht beobachtet.



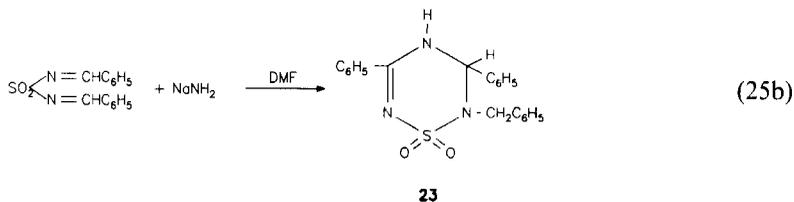
2-Aminothiazolin reagiert analog mit CSI zu 6,7-Dihydro-thiazolo-[2,3-c][1,2,4,6]thiazin-4(3*H*)-on-2,2-dioxid **22s**<sup>7</sup> [siehe Gleichung (24)].



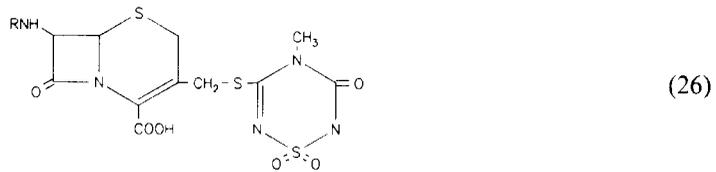
In einer komplexen Reaktion kann auch SDI mit cyclischen Phosphanen zu 2-Thia-1,3,5,8-tetraaza-6-phospha-bicyclo[2.2.2]oct-3-en **22t**<sup>80</sup> umgesetzt werden [siehe Gleichung (25a)].



Benzylidensulfamid wird in Gegenwart von NaH in DMF zum 2-Benzyl-3,4-dihydro-2*H*-thiazin-1,1-dioxid **23**<sup>58</sup> gemäß Gleichung (25b) cyclisiert. Die Methylierung führt mit hoher Selektivität zum 4-Methylderivat. Mit HCl kann Verbindung **23** zum *N*-Benzyl-*N'*-benzoyl-sulfamid gespalten werden.



Im Sinne synthetischer Bioanaloga versuchte Tsuruoka<sup>56,57</sup> Cephalosporinabkömmlinge **24** der Thiatriazine des Strukturtyps **XI** herzustellen. Dazu setzte er Cephalosporinderivate mit den entsprechenden 5-Chlorthiatriazinen zu den Verbindungen **24** um.

**24**

R	X
	<ul style="list-style-type: none"> <li>· CH<sub>3</sub></li> <li>· CH<sub>2</sub> </li> <li>· C </li> </ul>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>· CH<sub>2</sub> - C </li> <li>· CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - F</li> <li>· CHF<sub>2</sub></li> </ul>

Der Strukturtyp **XI** der 3,4-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxide **22** ist durch Beispiele von Kristallstrukturanalysen durch Hamprecht<sup>46</sup> und Denny<sup>55</sup> *et al.* belegt. So ist die Molekülstruktur für 5-Methoxy-2-methyl-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxid **22a** (siehe Abbildung 3) sowie für 5-Azido-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxid **22g** (siehe Abbildung 4) beschrieben. Erwartungsgemäß sind die S-N-Bindungen in beiden Verbindungen deutlich verkürzt und liegen zwischen 1,587 und 1,674 Å. Die formale C-N-Doppelbindung ist auf 1,287 bis 1,302 Å verkürzt. Die endocyclischen Stickstoffatome erscheinen deutlich sp<sup>2</sup>-hybridisiert. Wie in fast allen Fällen bei Thiatriazinen liegt die Schwefeleinheit außerhalb der besten Ringebene. Der Abstand des Schwefels von der Ringebene beträgt 0,22 bis 0,44 Å.

Die wichtigsten Strukturparameter der Verbindungen **22a** und **22g** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

### 3.7. 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxide **XIII**

Strukturtyp **XIII** ist eng mit **X** verwandt. Mit R<sup>1</sup> = H besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das in der Regel zugunsten von **X** verschoben ist.

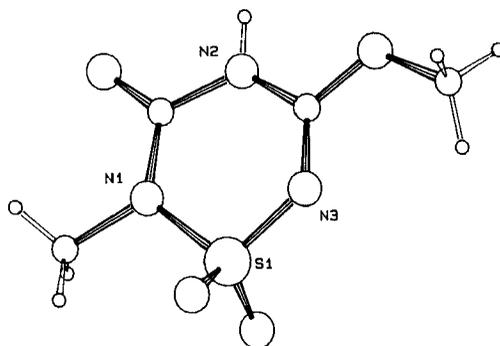
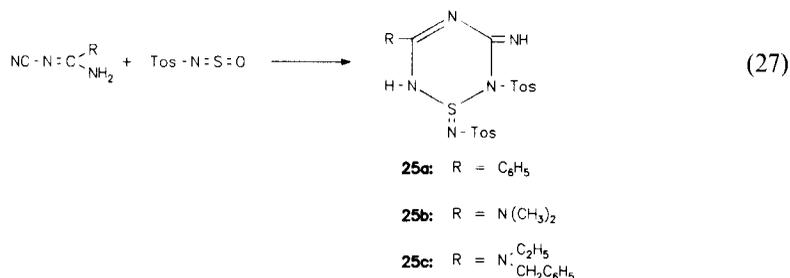


Abbildung 3. Kristallstruktur von 5-Methoxy-2-methyl-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-3(4*H*)-on-1,1-dioxid **22a**.

Im Falle annelierter Systeme ist die tautomere Form **XIII** begünstigt. Eine bemerkenswerte Synthese wurde von Seyfried<sup>59</sup> durch Umsetzung von *N*-Cyanbenzamidin mit *N*-Sulfinyl-tosylamid bzw. Di-tosyl-schwefeldiimid zum 5-Imino-3-phenyl-6-tosyl-5,6-dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1-(*N'*-tosylimid) **25a** [siehe Gleichung (27)] beschrieben.



Die Verbindungen **25** liegen als Gemisch zusammen mit den 3-Amino-2*H*-thiatriazin-1-imiden vom Strukturtyp **XVI** vor.

Fischer und Teller<sup>69</sup> gelang auch die Cyclisierung von substituierten Cyanguanidinen zu 3-Amino-5-imino-6-tosyl-5,6-dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1-imiden **25b,c** entsprechend Gleichung (27).

### 3.8. 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxide **XIV**

Während Chlorsulfonylcarbamoylchloride mit Aminopyridin den Strukturtyp **XI**

Tabelle 2. Strukturparameter der Verbindungen **22a** und **22q**.

	S1-N1(N2)	S1-N3(N6)	N1(N2)-C3	N3-C5	ΔS
<b>22a</b>	1,674	1,587	1,366	1,287 Å	0,2588 Å
<b>22q</b>	1,664	1,594	1,381	1,320 Å	0,4407 Å

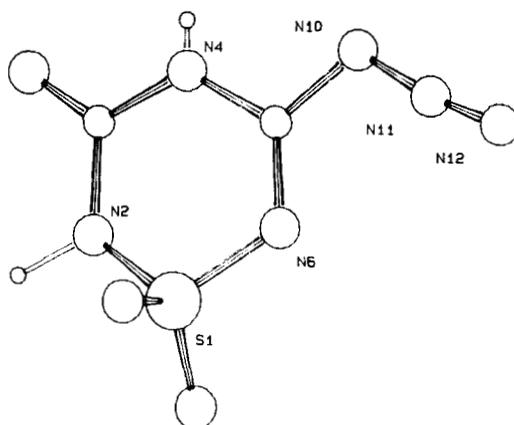
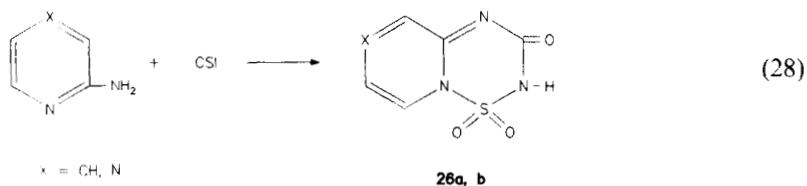
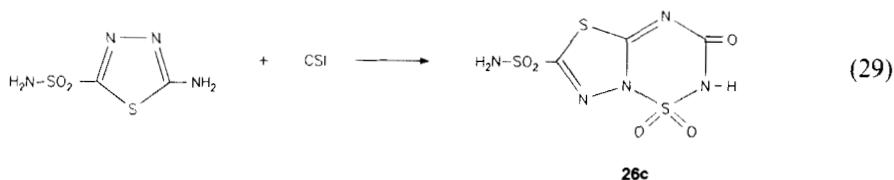


Abbildung 4. Kristallstruktur von 5-Azido-2H-1,2,4,6-thiaziazin-3(4H)-on-1,1-dioxid **22q**.

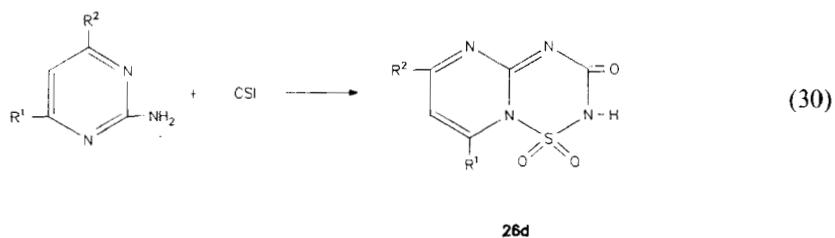
ergeben, reagiert CSI mit Aminopyridin oder -pyrazin zu annelierten Systemen **26a,b** des Typs XIV entsprechend Gleichung (28), wie Karady<sup>61</sup> *et al.* zeigen konnten.



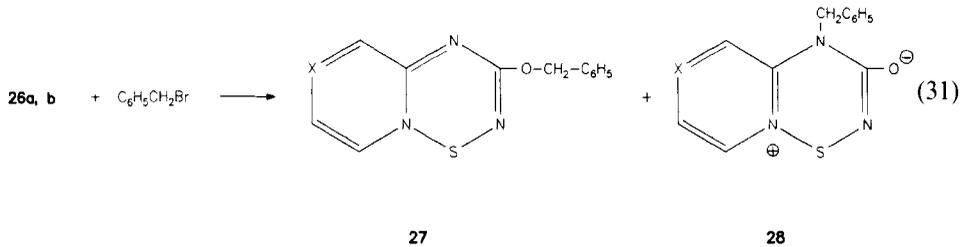
Katritzky<sup>61</sup> wies nach, daß auch unsubstituiertes 2-Amino-1,3,4-thiadiazol-5-sulfamid mit CSI nach Gleichung (29) in guten Ausbeuten zum 2,3-Dihydro-1,1,3-trioxo-1,3,4-thiadiazolo[3,2-*b*][1,2,4,6]-thiaziazin-6-sulfonamid **26c** reagiert.



Analog werden 2-Aminopyrimidine in 42% Ausbeute zu Pyrimido[1,2-*b*]-[1,2,4,6]thiaziazin-3(2H)-on-1,1-dioxiden **26d** nach Gleichung (30) umgesetzt.<sup>62</sup>

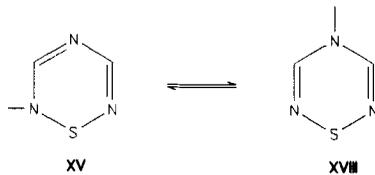


Die Benzylierung<sup>60</sup> der Pyrido- bzw. Pyrazino[1,2-*b*][1,2,4,6]thiatriazino-3(2*H*)-1,1-dioxide **26a,b** liefert ein Gemisch der 3-Benzyloxyverbindung **27** und des 4-Benzyl-3-olat-1,1-dioxids **28** der Verbindungen **26a,b** [siehe Gleichung (31)].



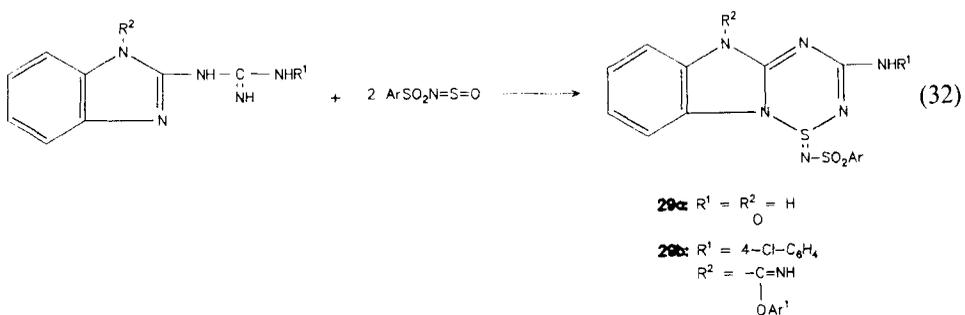
### 3.9. 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazine **XV**

Strukturtyp **XV** ist bislang nur in der tautomeren Form **XVIII** beschrieben worden.



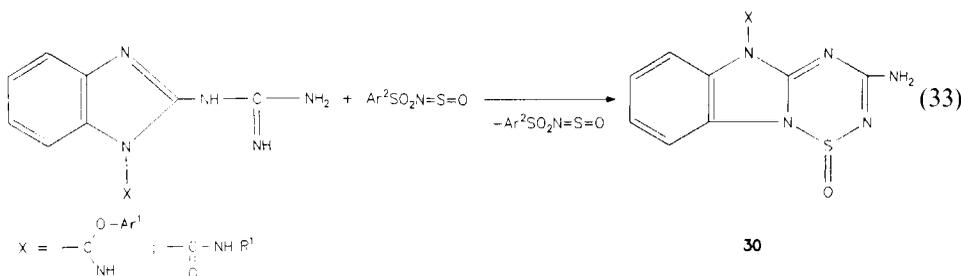
### 3.10. 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxide **XVI**

Die Cyclisierung von Diisobiuret mit *N*-Sulfinylaminen führt zum Strukturtyp **XIX**, den 4*H*-Thiatriazinen. Im Gegensatz dazu wurde 2-Guanidino-benzimidazol als ringfixiertes Biguanid mit Sulfinyl-aminen von Fischer und Teller<sup>39,40,69</sup> gemäß Gleichung (32) zu 3-Amino-5*H*-1,2,4,6-thiatriazino[2,3-*a*]benzimidazol-1-imiden **29a** umgesetzt.



Analog verläuft die Cyclisierung mit 2-*N*<sup>3</sup>-(4-Chlorphenyl)-guanidino-benzimidazol-1-carbimidsäurephenylester zu **29b**. Dagegen reagieren die am Guanidinorest nicht sub-

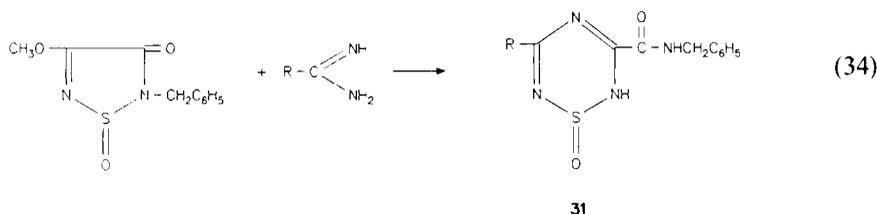
stituierten Guanidino-benzimidazol-1-carbimidsäurephenylester oder die -carbamide nach Gleichung (33) zu den strukturanalogen 1-Oxiden **30**.



Eine Hydrolyse während des Ringschlusses kann ausgeschlossen werden. Offensichtlich wird die Richtung der Reaktion ganz wesentlich von der Nucleophilie der Aminogruppe des Guanidinrestes am Benzimidazol bestimmt. Werden 2-Guanidino-benzimidazol-1-carbamide mit Sulfinylaminen nach Gleichung (33) umgesetzt, konnten Fischer und Teller<sup>66,69</sup> zeigen, daß ein Isomerengemisch von 3-Amino-thiatriazino[2,3-*a*]benzimidazol-1-oxid **30** ( $X = -C \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHR}^1 \end{smallmatrix}$ ) und 3-Alkyl(Aryl)-1-amidinoformyl-4-oxo-1,2,4,6-thiatriazino[4,3-*a*]benzimidazol-2-oxid **5/2** [siehe Gleichung (4)] des Strukturtyps **VII** entsteht.

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Benzimidazolderivate sind über eine Acylierung mit Arylcyanaten bzw. Alkyl(Aryl) isocyanaten in 1-Position gut und einfach zugänglich.

Die Cyclisierung mit *N*-Sulfinyl-4-chlorbenzonsulfonamid ( $\text{Ar}^2 = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) führt ohne Nebenprodukte zur Verbindung **30**. 1,2,5-Thiadiazol-1-oxide können nach Karady *et al.*<sup>75</sup> nucleophil mit Amidinen in *N*-Sulfinylamine gespalten werden, die zu 2*H*-Thiatriazin-1-oxiden **31** entsprechend Gleichung (34) recyclieren.

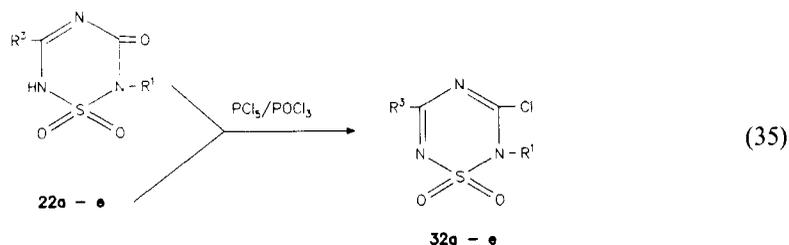


### 3.11. 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxide **XVII**

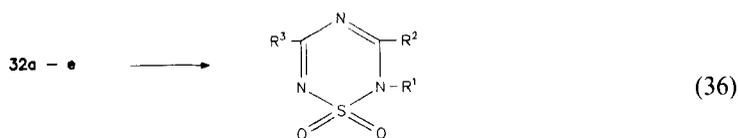
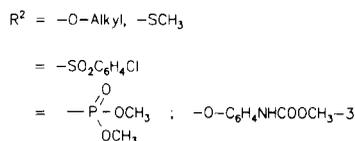
Tautomeriefähige 5,6-Dihydro-2*H*-1,2,4,6-thiatriazin-5(6*H*)-on-1,1-dioxide des Strukturtyps **XIV** können durch Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  in  $\text{POCl}_3$  in hohen Ausbeuten in die 2*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxide vom Typ **XVII** überführt werden.<sup>2,44-46</sup>

Hierbei ist es auf Grund der Tautomerie ohne Belang, ob das Proton in 2- oder in 4-Position fixiert ist (siehe z.B. 3,4-Dihydro-2*H*-thiatriazine **22a-e** mit  $\text{R}^2 = \text{H}$ ). Im

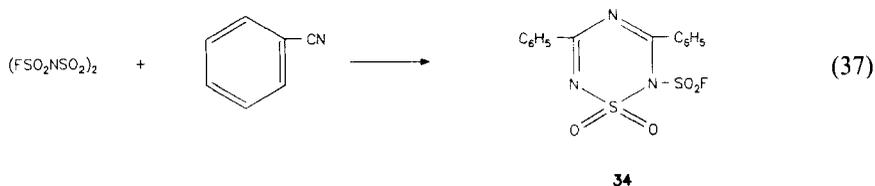
Falle einer Chlorierung erfolgt Umsetzung nach Hamprecht *et al.*<sup>52,63,64</sup> zu 3-Chlor-2*H*-1,2,4,6-thiatriazinen **32** gemäß Gleichung (35).



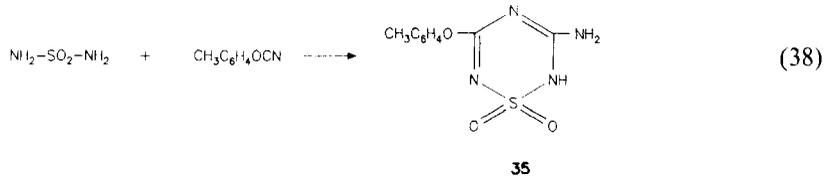
Die Verbindungen **32** sind einer weiteren nucleophilen Substitution mit Alkoholen, Phenolen oder Sulfonaten,<sup>65</sup> mit Ammoniumthiophosphaten<sup>64</sup> sowie einer Arbusow-Reaktion mit Trimethylphosphit<sup>64</sup> zugänglich [siehe Gleichung (36)].

**33**

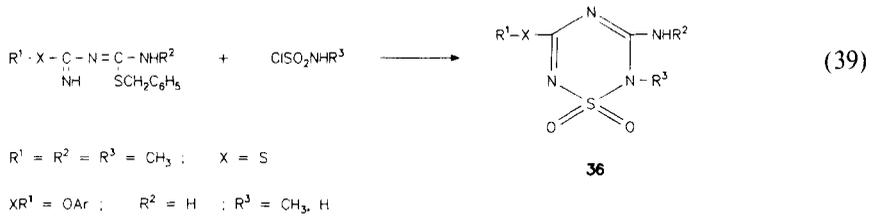
Eine direkte Synthese von 2*H*-Thiatriazinen gelang Roesky<sup>67,68</sup> durch die Reaktion von aromatischen Nitrilen mit dimerem Fluorsulfonyl-sulimid. Die Reaktion verläuft glatt in Methylenchlorid mit einer Ausbeute von 60% unter Bildung des 1:2-Cycloadduktes **34** gemäß Gleichung (37).

**34**

Nach Cousins<sup>70</sup> kann Tolycyanat an Sulfamid zu Verbindung **35** addiert werden [siehe Gleichung (38)]. Die methylierten Verbindungen **35** ergeben ein Gemisch der isomeren 2-Methyl- und 4-Methyl-thiatriazine.

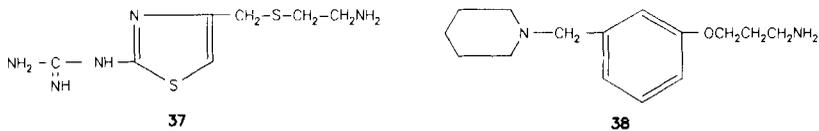


Bereits 1971 wurde diese Variante von Grigat<sup>82</sup> am Beispiel des Phenylcyanats beschrieben. Der Reaktionsverlauf ist analog Gleichung (38). Von Michael und Ross<sup>70a,70b,81</sup> wurde als Methode entwickelt, substituierte Diisodithiobiurete mit *N*-Methyl-sulfamoylchlorid zu cyclisieren. Nach Gleichung (39) werden vollsubstituierte 2*H*-Thiatriazine erhalten.

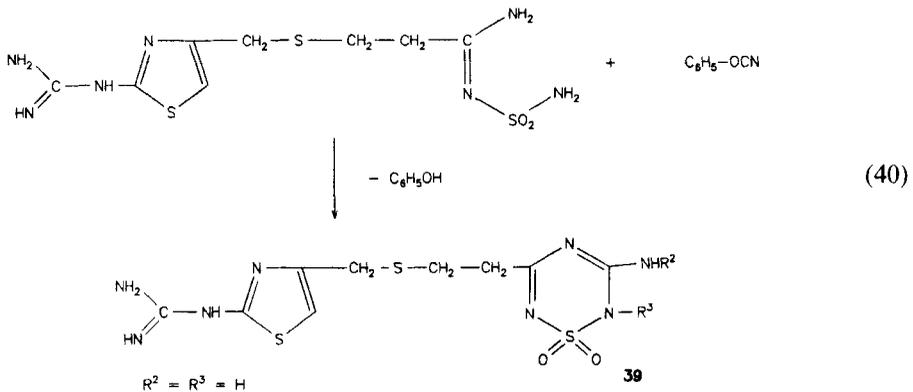


Nach Durham<sup>92</sup> werden Diisobiurete mit Sulfamoylchloriden bzw. ihrem silylierten Carboxylat (siehe auch 4*H*-Thiatriazine **XX**) zu 2*H*-Thiatriazinen **36b** cyclisiert.

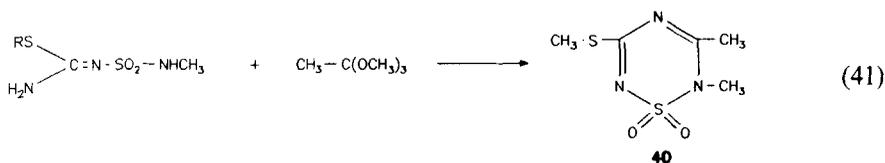
Mit Aminen, die sich strukturell von den Verbindungen **37** und **38** ableiten lassen, werden die entsprechenden in 5-Stellung substituierten Verbindungen **36** erhalten<sup>73,83</sup> (siehe auch Verbindungen **39**).



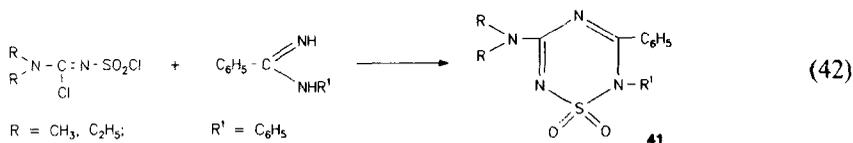
Hoffman<sup>84</sup> konnte zeigen, daß die in 5-Stellung analog substituierte Verbindung **39** auch auf direktem Wege aus *N*-Sulfamoyl-amidinen mit Phenylcyanat nach Gleichung (40) hergestellt werden kann.



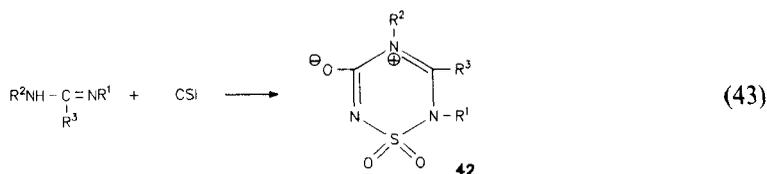
Nach Michael<sup>71</sup> werden Sulfamoylisothioharnstoffe mit Orthoestern zu 2*H*-Thiatriazinen **40** umgesetzt. Die Variationsbreite der Reaktion nach Gleichung (41) ist jedoch nicht sehr groß.



Durch die Reaktion von aliphatischen Cyanamiden mit Sulfurylchlorid zu Chlorsulfonylchlorformamidinen wurde ein Verbindungstyp erschlossen, der sich mit Aminen leicht in Sulfamoylguanidine umwandeln läßt, andererseits aber auch als ein stabilisiertes Sulfamoylchlorid aufzufassen ist. Markovski<sup>85</sup> setzte die Chlorsulfonylchlorformamide mit Benzamidin zu den 2*H*-Thiatriazinen **41** entsprechend Gleichung (42) um.



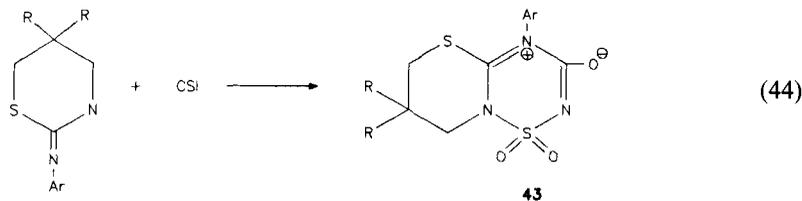
Dem Strukturtyp **XVII** sind auch die aus Amidinen<sup>78</sup> oder Isothioharnstoffen<sup>7</sup> mit CSI nach Gleichung (43) erhältlichen 1,2,4,6-Thiatriazinium-5-olat-1,1-dioxide **42** zuzurechnen.

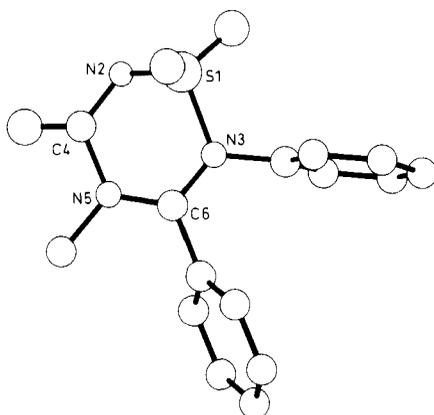


Der Typ **XVII** ist durch die Kristallstruktur der Verbindung **42** von Friedrichsen<sup>78</sup> (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) belegt.

Die Bindungsabstände S1-N3 und N5-C19 in Verbindung **42** sind mit 1,743 bzw. 1,489 Å ungewöhnlich lang. Das Schwefelatom liegt 0,5867 Å außerhalb der besten Ringebene. Der Winkel zwischen der Ringebene und der N3-S1-N17-Ebene beträgt 145,42°.

In Analogie zu den Isoharnstoffen reagieren ringfixierte Strukturen wie 2-Arylimino-1,3-thiazine mit CSI nach Ichinari<sup>79</sup> [siehe Gleichung (44)] zu annelierten 4-Aryl-7,7-dialkyl-6*H*-1,3-thiazino[3,2-*b*][1,2,4,6]thiatriazinium-3-olat-1,1-dioxiden **43**.

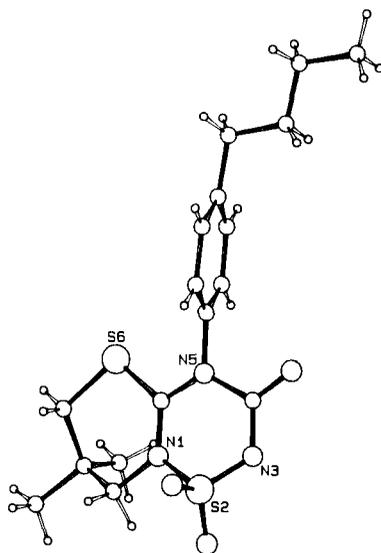




**Abbildung 5.** Kristallstruktur von 4-Methyl-2,3-diphenyl-1,2,4,6-thiatriazinium-5-olat-1,1-dioxid **42**.

In **Abbildung 6** ist die Kristallstruktur der Verbindung **43** ( $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$ ) dargestellt.

Die Bindungslängen für  $\text{S2-N1}$  mit  $1,750 \text{ \AA}$  und  $\text{S2-N3}$  mit  $1,544 \text{ \AA}$  liegen im Erwartungsbereich einer formalen Einfach- bzw. einer Doppelbindung. Ebenso ist  $\text{N3-C4}$  mit  $1,322 \text{ \AA}$  erwartungsgemäß recht kurz. Die Olat-Struktur bestätigt sich durch die verlängerte  $\text{C6-N5}$ -Bindung mit  $1,451 \text{ \AA}$ . Die Schwefeleinheit liegt mit  $0,5998 \text{ \AA}$  deutlich außerhalb der besten Ringebene.

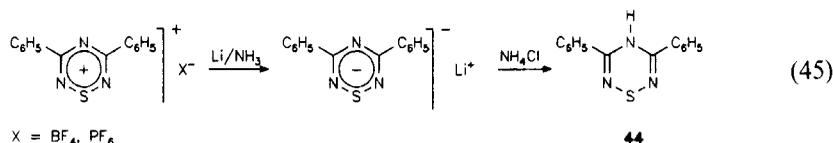


**Abbildung 6.** Kristallstruktur von 4-(4-Butylphenyl)-7,7-dimethyl-6*H*-1,3-thiazino[3,2-*b*][1,2,4,6]-thiatriazinium-3-olat-1,1-dioxid **43**.

3.12. 4*H*-1,2,4,6-Thiatriazine XVIII

Die strukturellen Beziehungen zwischen den 2*H*-Thiatriazinen XV und den 4*H*-Thiatriazinen XVIII sind sehr eng, sofern ein tautomeriefähiges Proton den Übergang von der 2*H*-Form in die 4*H*-Form zuläßt. Die Methylierung liefert im allgemeinen eine Mischung der 2-Methyl- und 4-Methyl-Verbindungen.

Nach Oakley<sup>6</sup> können cyclische Thiatriaziniumsalze (siehe auch Verbindung 80) mit Lithium oder Natrium in Ammoniak zu einem Anion reduziert werden, aus dem nach Protonierung 3,5-Diphenyl-4*H*-thiatriazin 44 [siehe Gleichung (45)] isoliert wird.



Mit Sulfurylchlorid wird Verbindung 44 oxidativ in das 1-Chlorthiatriazin (siehe Strukturtyp XXII) umgewandelt. Das Solvat der Verbindung 44 mit 0,5 Mol CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist durch eine Strukturanalyse (siehe Abbildung 7) von Cordes und Oakley<sup>6</sup> belegt. Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Das Schwefelatom liegt mit 0,296 Å deutlich außerhalb der besten Ringebene. Da jedoch auch N4 mit 0,296 Å herausgewinkelt ist, ist die Beschreibung der Verbindung 44 als Sesselform realer als die Beziehung zur Wannenkongformation.

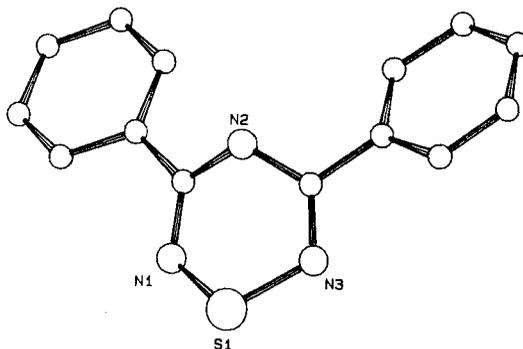


Abbildung 7. Kristallstruktur von 3,5-Diphenyl-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin 44.

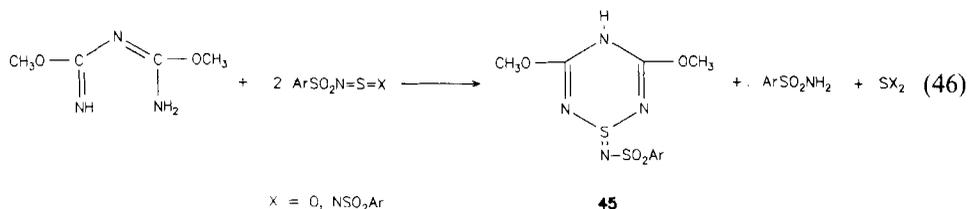
3.13. 4*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxide XIX

Eine variationsfähige Methode zur Herstellung des Strukturtyps XIX besteht nach Fischer<sup>4</sup> in der Reaktion von Derivaten der schwefligen Säure mit Diisobiureten, Bigua-

Tabelle 3. Molekulare Abstände und Winkel von 3,5-Diphenyl-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin 44.

44	S1-N2 1,694	S1-N6 1,697	N2-C3 1,273	C3-N4 1,393 Å	N1-S1-N6 105,4°	C3-N4-C5 122,6°
----	----------------	----------------	----------------	------------------	--------------------	--------------------

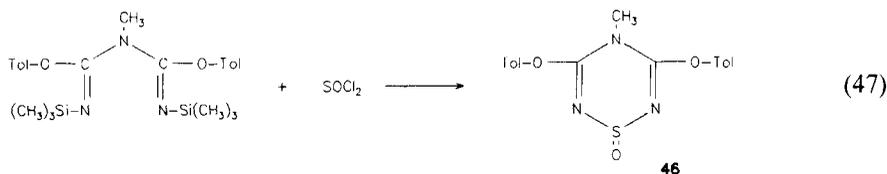
niden oder Guanylisoharnstoffen. So gelingt es, Dimethylisobiuret mit *N*-Sulfinylaminen oder Schwefeldiimiden entsprechend Gleichung (46) zu den *4H*-Thiatriazinen **45** umzusetzen. Im Falle der Cyclisierung zu einem *S*-Imid entsteht bei der Reaktion ein Equivalent Sulfonamid neben  $\text{SO}_2$ .<sup>66</sup>



Aus *O*-Methyl-guanylisoharnstoff wird das entsprechende 3-Amino-5-methoxy-*4H*-thiatriazin-1-(tosylimid)<sup>69</sup> gebildet. In Lösung ist für diese Verbindungen ein Tautomeriegleichgewicht zwischen der *4H*- und der *2H*-Form über  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie temperaturabhängig nachweisbar. Über die  $^{15}\text{N}$ -Kopplung ist auch die Existenz eines 1-Tosylamino-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazins des Typs **XXII** bewiesen. Die Methylierung liefert ein Gemisch der 2-Methyl- und der 4-Methylverbindungen (siehe auch Verbindung **18**). Mit Hilfe der Phasentransfermethylierung sind 3% des 1-Tosyl-methylamino-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazins gewinnbar.

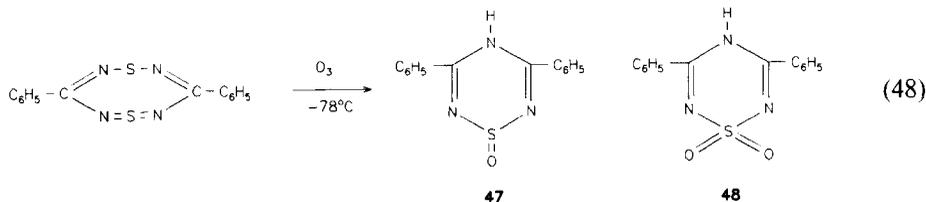
Die Verbindungen **45** weisen eine erstaunliche Hydrolysestabilität auf. Sie werden mit wasserfreien Carbonsäuren zu den entsprechenden 1-Oxyden<sup>40</sup> abgebaut.

Die dem 1-Oxid von **45** entsprechende Tolyloxy-Verbindung, das 4-Methyl-3,5-ditolyloxy-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxid **46**, erhielt Cousins<sup>70</sup> durch Umsatz eines silylierten Diisobiurets mit Thionylchlorid nach Gleichung (47).



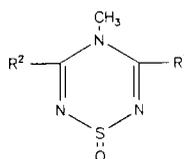
Mit Ammoniak wird aus Verbindung **46** das 3,5-Diamino-4-methyl-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxid erhalten.

Ein interessanter Zugang zu *4H*-Thiatriazinen eröffnet sich nach Rees<sup>73</sup> durch die Ozonolyse von Dithiatetrazocinen. Nach Gleichung (48) erhält man 38% des 1-Oxids **47** und 5% des 1,1-Dioxids **48**.



Als erstes Thiatriazin überhaupt scheint von Francis<sup>87a</sup> 1904 das 3,5-Bis-(4-methoxyphenyl)thiatriazin-1-oxid beschrieben worden zu sein. Die Verbindung **47** wurde erstmalig von Voß<sup>87b</sup> als Reaktionsprodukt von 1,3,5-Trichlorthiatriazin mit Phenylmagnesiumbromid mit nachfolgender Hydrolyse beschrieben. In guten Ausbeuten wird Verbindung **47** aus 1-Chlor-3,5-diphenyl-thiatriazin nach Oakley<sup>86</sup> durch Hydrolyse erhalten.

Markovski<sup>105</sup> erhielt das analoge 3,5-Bis-trichlormethyl-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxid durch Hydrolyse der 1-Chlorverbindung **63**. Mit analogem Substituentenmuster entsprechend den Verbindungen **37** und **38** wurde von Cousins und Michael<sup>74</sup> ein Syntheseweg auch für die zum 2*H*-Thiatriazin-1,1-dioxid **39** korrespondierenden 1-Oxide **49** erschlossen.

**49**

R<sup>1</sup> = s. Verb. **37**, **38**

R<sup>2</sup> = NH<sub>2</sub>, NHCH<sub>3</sub>, OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-4

Der Strukturtyp **XIX** ist durch Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **45** von Kalman und Fischer<sup>88</sup> und **47** von Oakley<sup>89</sup> belegt. Im 3,5-Dimethoxy-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1-tosylimid **45** (siehe Abbildung 8) liegen die S-N-Abstände mit 1,658 und 1,653 Å deutlich verlängert im Bereich endocyclischer S-N-Bindungen. Die C3-N3- und C5-N6-Bindungen sind auf Grund der Molekülsymmetrie gleich lang und liegen mit 1,287 Å im Bereich einer C-N-Doppelbindung. Dagegen ist die exocyclische S-N-Bindung mit 1,60 Å überraschenderweise länger als der Erwartungswert einer formalen Doppelbindung.

Durch <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-NMR-Spektroskopie<sup>90</sup> konnte nachgewiesen werden, daß etwa 3% der Verbindung **45** in der tautomeren Form eines 1-Tosylamino-1*λ*<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazins vorliegen.

Der Schwefel befindet sich in einer pseudoaxialen Konformation mit 0,413 Å außerhalb der Ringebene (siehe auch Abbildung 8). Es existieren Wasserstoffbrücken zum Sauerstoff der Tosylgruppe eines benachbarten Moleküls.

Im 3,5-Diphenyl-1,2,4,6-thiatriazin-1-oxid **47** sind die S-N-Abstände mit 1,67 Å länger als in Verbindung **45**, was leicht mit der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs in der -N-S-N-Gruppierung erklärt werden kann (siehe Abbildung 9).



Die C-N-Abstände unterscheiden sich im Vergleich zur Verbindung **45** kaum (1,28 Å). Der Schwefel in Verbindung **47** liegt 0,260 Å außerhalb der Ringebene (siehe auch Abbildung 9).

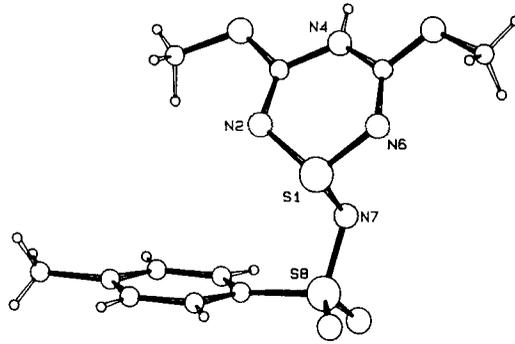


Abbildung 8. Kristallstruktur von 3,5-Dimethoxy-4*H*-1,2,4,6-thiaziazin-1-tosylimid **45**.

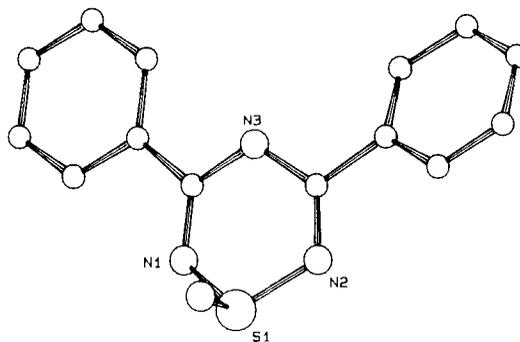
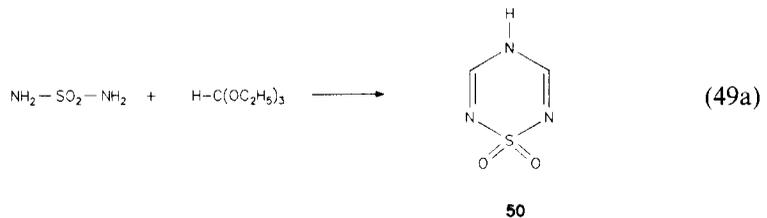


Abbildung 9. Kristallstruktur von 3,5-Diphenyl-4*H*-1,2,4,6-thiaziazin-1-oxid **47**.

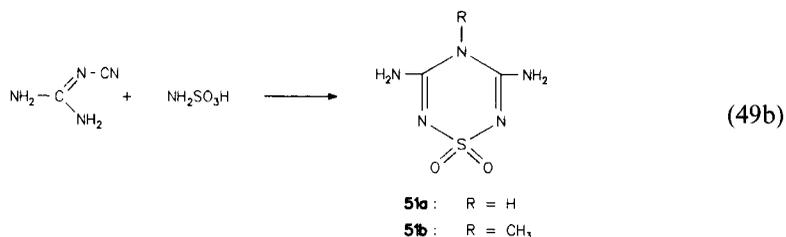
### 3.14. 4*H*-1,2,4,6-Thiaziazin-1,1-dioxide **XX**

Die unsubstituierte Grundverbindung **50** des Strukturtyps **XX** wurde von Goya<sup>95</sup> aus der Kondensationsreaktion von Sulfamid mit Orthoameisensäureester nach einem unklaren Mechanismus [siehe Gleichung (49a)] erhalten.

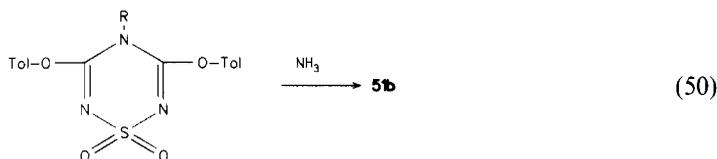


Die Verbindung **50** reagiert mit Malodinitril unter Ringöffnung und Recyclisierung zu einem 1,2,6-Thiadiazin.

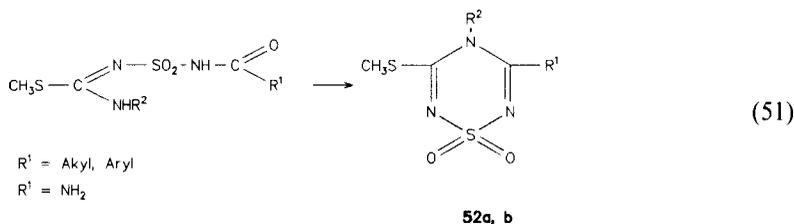
Walter<sup>72</sup> konnte zeigen, daß durch Kondensation von Amidosulfonsäure mit Cyan Guanidin [siehe Gleichung (49b)] bei 120 °C neben anderen Produkten 3,5-Diamino-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxid **51a** gebildet wird.



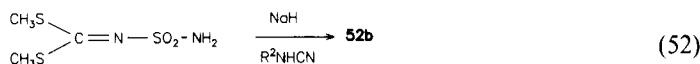
Nach Michael<sup>70a</sup> führt die Methylierung von 3-Amino-5-tolyloxy-2*H*-thiatriazin-1,1-dioxid zu einem Gemisch der schwer trennbaren 2-Methyl- und 4-Methylverbindungen. Die 4-Methylverbindung liefert mit Ammoniak entsprechend Gleichung (50) die Verbindung **51b**.



Durch die Reaktion von acylierten Isothioharnstoffen mit Sulfamoylchlorid werden Isothioureido-sulfamide erhalten, die thermisch nach Gleichung (51) bei 180 °C zu 4*H*-Thiatriazinen cyclisieren.<sup>70b</sup>

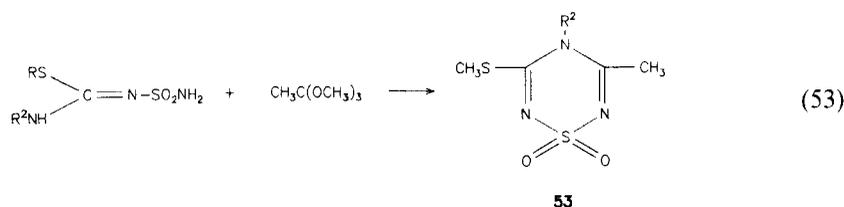


Werden dagegen Imidodithiokohlensäureester mit Sulfamoylchlorid nach Hamprecht<sup>64</sup> umgesetzt, können die entstandenen Sulfamide mit Cyanamiden zu **52b** cyclisiert werden.

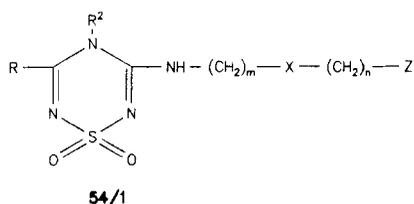


Sulfamoyl-imido-diphenylcarbonat wurde von Haake<sup>97</sup> als Synthesebaustein erschlossen. Mit Nucleophilen und nachfolgender Orthoesterkondensation wurden 4*H*-Thiatria-

zine des Typs **51** und **52** erhalten. *N*-Substituierte Sulfamoylisothioharnstoffe können nach Michael und Ross<sup>71</sup> entsprechend Gleichung (53) auch erfolgreich mit Orthoestern zum Strukturtyp **XX** cyclisiert werden.



Die Verbindungen **53** entsprechen den isomeren 2-Methylverbindungen **40** des Strukturtyps **XVII**, die nach Gleichung (41) erhalten werden. Die Verbindungen **53** können (wie auch **40**) in die 3-Aminoverbindungen entsprechend Ross und Michael<sup>74</sup> zu anti-histaminisch wirkenden Thiatriazinen **54/1** umgesetzt werden.

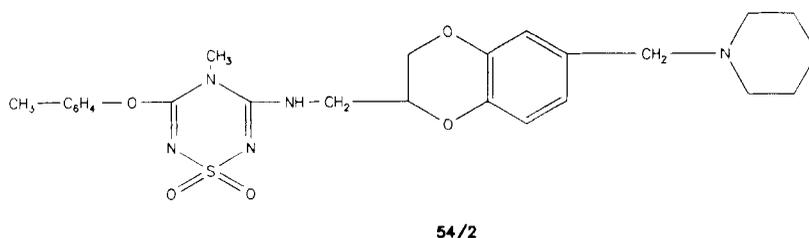


Z = Phenyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Thienyl, Pyridyl;

Z = S, O; n = 0, 1; m = 2, 3.

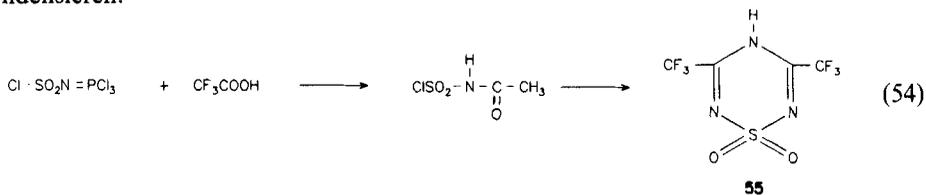
Mit  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R} = \text{NH}_2$ ,  $\text{X} = \text{S}$ ,  $m = 2$ ,  $n = 1$  und  $\text{Z} = 2\text{-Guanidinothiazol-4-yl-}$  wird Verbindung **54/1** unter dem pharmazeutischen Handelsnamen Tuvatidine<sup>®</sup> beschrieben.<sup>152</sup>

Eine andere Variante besteht darin, die Verbindungen **57** mit primären Aminen, zum Beispiel 2-Aminomethyl-benzodioxinen oder -benzooxazinen zu **54/2** umzusetzen.<sup>98a,b</sup>



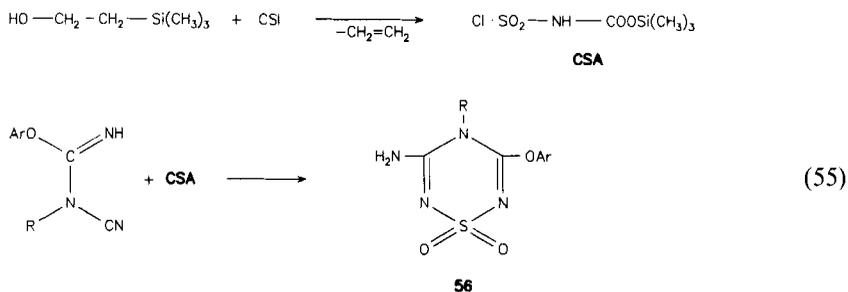
Nach Roesky<sup>91</sup> kann man *N*-Chlorsulfonyl-phosphorimide mit Trifluoressigsäure

bei 60 °C nach Gleichung (54) zum 3,5-Bis-(trifluormethyl)-4*H*-1,2,4,6-thiatriazin **55** kondensieren.

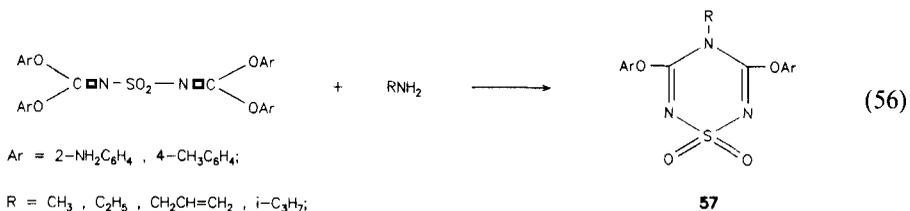


*N*-Cyan-isoharnstoffe können nach Durham<sup>92</sup> mit Sulfamoylchloriden zu 4*H*-Thiatriazinen **56** umgesetzt werden [siehe Gleichung (55)].

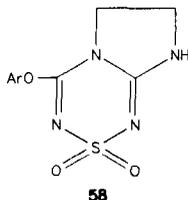
Anstelle von Sulfamoylchloriden können auch die silylierten Carboxylate, hergestellt aus CSI und 2-Trimethylsilyl-ethanol, eingesetzt werden.



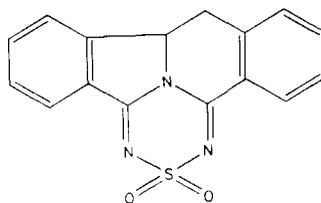
Über Imidocarbonate konnte Michael<sup>93,94</sup> durch Reaktion mit Thionylchlorid und anschließende Oxidation die sulfonyl-überbrückten Derivate darstellen. Mit Aminen cyclisieren diese nach Gleichung (56) glatt zu 3,5-Bis-aryloxy-4*H*-thiatriazinen **57**.



Die Folgereaktion von **56** mit Ammoniak oder Methylamin macht die entsprechenden 3,5-Bis-amino-verbindungen zugänglich. Mit Ethylendiamin erhielt Michael<sup>93</sup> direkt das 2-Nitrophenoxy-7,8-dihydro-6*H*-imidazo[2,1-*c*][1,2,4,6]thiatriazin-2,2-dioxid **58**.



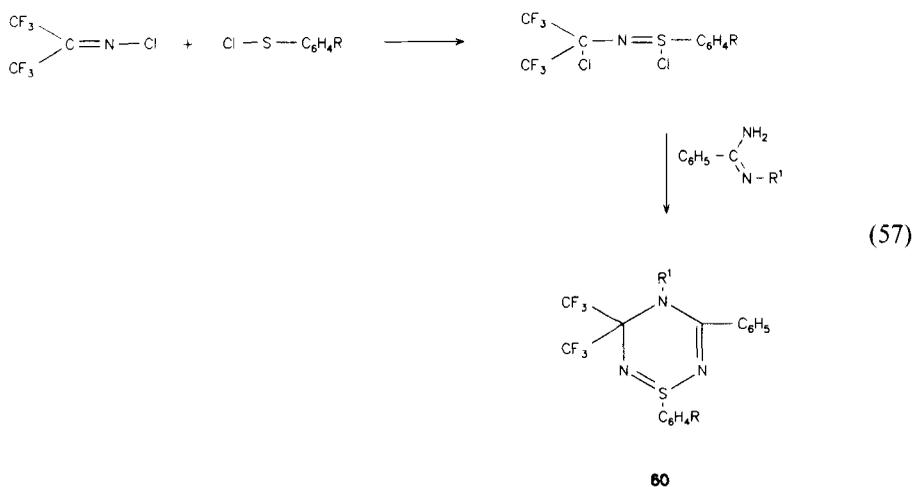
Andere annelierte 4*H*-Thiatriazine wie z.B. Dibenzo[*a,f*][1,2,4,6]thiatriazino[3,4,5-*c,d*]indolizin-2,2-dioxid **59** wurden von Dusemund<sup>96</sup> in einer unübersichtlichen Reaktion aus Phthalaldehyd und Sulfamid<sup>76</sup> erhalten.

**59**

Eine Hydrierung an Platindioxid in 1- bzw. 3-Position liefert die entsprechenden 3,3*a*-Dihydro- bzw. 1,12*b*-Dihydro-derivate von **59**.

### 3.15. 3,4-Dihydro-1λ<sup>4</sup>,2,4,6-thiatriazine **XXI**

Der Strukturtyp **XXI** ist nur durch wenige Verbindungen, die von Markovski<sup>123</sup> aus der Reaktion von Arensulfenylchloriden mit *N*-Chlorketoniminen nach folgender Cyclisierung mit Amidinen zu Verbindung **60** nach Gleichung (57) erhalten wurden, belegt.

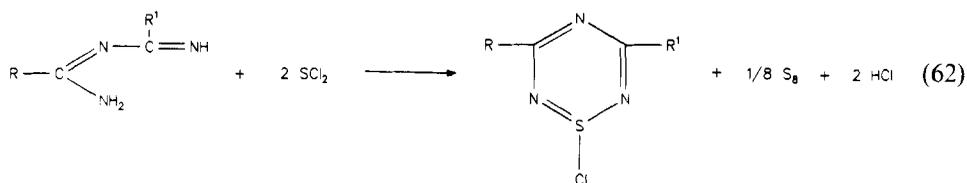
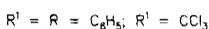
**60**

### 3.16. 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazine **XXII**

Die erste praktische Synthese von 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazinen **XXII** wurde von Goerdeler<sup>99,100</sup> entwickelt.

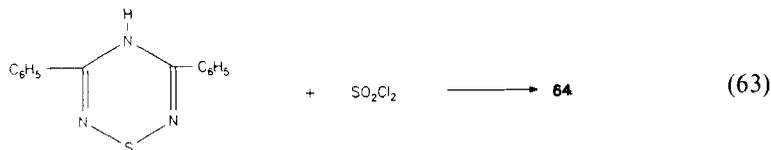


In einer abgewandelten Variante wurden von Kornuta<sup>105</sup> auch Imidoylamidine mit Schwefeldichlorid nach Gleichung (62) zu 1-Chlor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazinen **64** umgesetzt.

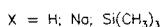
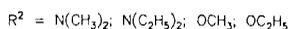
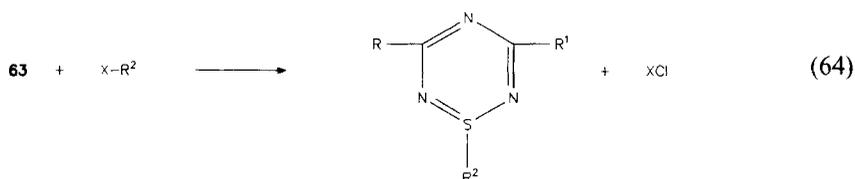
**64**

Die Methoden nach den Gleichungen (61) und (62) konnten von Oakley<sup>5</sup> auf eine Reihe von aromatisch substituierten Imidoylamidinen ausgedehnt werden ( $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Aryl}$ ).

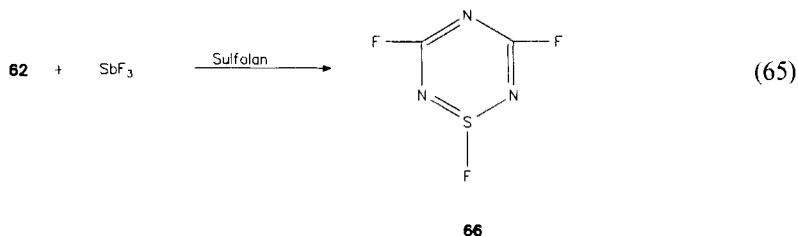
Das 1-Chlor-3,5-diphenyl-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin wurde von Oakley<sup>6</sup> neben anderen Produkten auch aus der Reaktion von Benzamidin mit Tristhiazolchlorid erhalten (**64**:  $\text{R} = \text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ). Eine weitere interessante Möglichkeit wurde von Oakley dadurch eröffnet, Verbindung **44** oxidativ mit Sulfurylchlorid in Verbindung **64** [siehe Gleichung (63)] zu überführen.



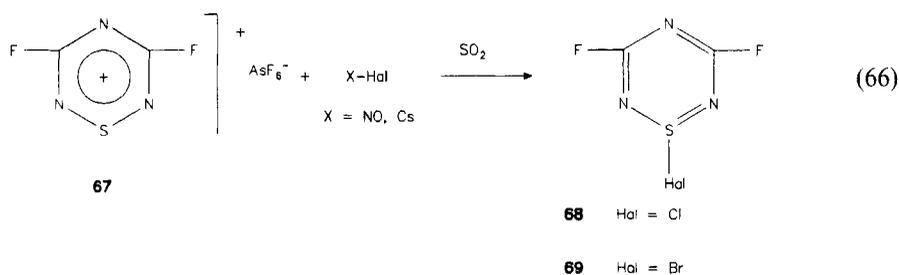
In ähnlicher Weise gelingt die Halogenierung in 1-Position von Verbindungen **65** ( $\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) mit wasserfreiem Chlorwasserstoff zu **64**. Die Verbindungen **64** reagieren mit Nucleophilen wie Alkoholaten,<sup>105</sup> sekundären Aminen<sup>105</sup> oder Trimethylsilylamin<sup>6</sup> zu den in 1-Stellung substituierten 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazinen **65** als stabilen, gut kristallisierenden Verbindungen [siehe Gleichung (64)].

**65**

Die Trichlorverbindung **62** kann leicht mit  $\text{SbF}_3$  gemäß Gleichung (65) nach Mews und Fischer<sup>109</sup> in das Trifluor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **66** überführt werden.



Die Verbindung **66** läßt sich mit Arsenpentafluorid in das entsprechende Thiatriazinium-hexafluoroarsenat **67** umwandeln. Aus Verbindung **67** sind nach Gleichung (66) mit Nitrosylchlorid bzw. Cäsiumbromid in flüssigem  $\text{SO}_2$  das 1-Chlor-3,5-difluor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **68** und das 1-Brom-3,5-difluor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **69** zugänglich. Ein nach dieser Methode hergestelltes 1-Iodderivat ist nicht stabil. Als einzige stabile Iodverbindung konnte bisher das 3,5-Diphenyl-1-iod-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **70** durch Oakley<sup>110</sup> charakterisiert werden. Die S-I-Bindung ist um 0,3 Å länger als der Summe der Bindungsradien entsprechen würde.



Weiterhin sind aus den Verbindungen **62** und ihren Substitutionsprodukten durch Fischer<sup>107,111,117</sup> entsprechend Gleichung (67) eine größere Zahl von 1-Dialkylaminderivaten hergestellt worden. So kann **62** mit sterisch anspruchsvollen Aminen zu den 3,5-Dichlor-1-(dialkylamino)-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazinen **71** umgesetzt werden.

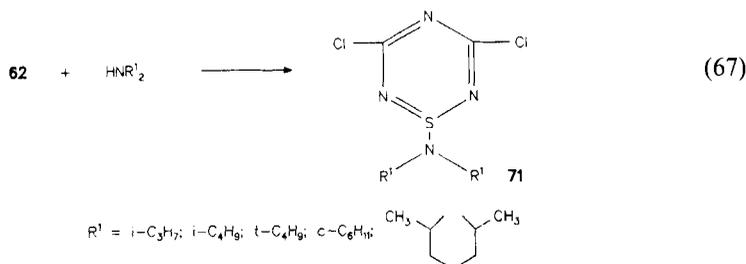
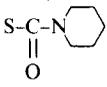
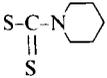
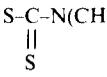
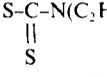


Tabelle 4. Substituentenmuster der 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazine 72.

72	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
a	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
b	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
c	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
d	SCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
e	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
f	SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
g	SCH <sub>3</sub>	SCH <sub>3</sub>	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>
h	NHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cl	N(C <sub>6</sub> C <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>
i	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
k	NH- <i>t</i> -C <sub>4</sub> C <sub>9</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
l	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
m	NH <sub>2</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
n	NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
o	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
p	SCH <sub>3</sub>	Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
q		Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
r		Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
s		Cl	N( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
t		Cl	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub>

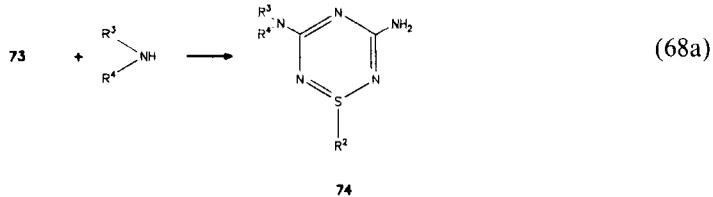
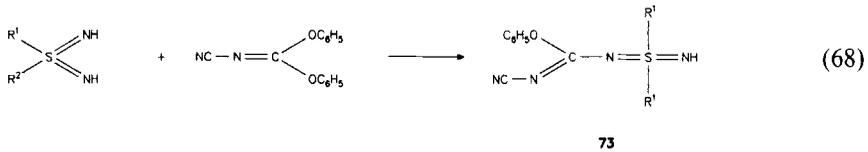
Die Verbindungen zeichnen sich durch eine beachtliche Hydrolysestabilität<sup>113</sup> aus. Sie können mit Nucleophilen wie Thiolaten, Aminen oder Carbaminaten zu in 3- und 5-Stellung substituierten Derivaten der Verbindungen 71 umgesetzt werden<sup>107,111,112</sup> (siehe dazu Tabelle 4 mit den Verbindungen 72a-t).



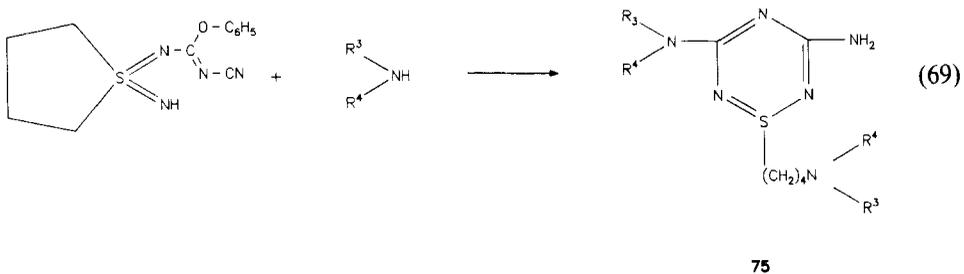
Zur bindungsmäßigen und strukturellen Charakterisierung der Verbindungen 62, 65, 70 und 72 sind ESCA-Messungen,<sup>114</sup> <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen,<sup>112,117</sup> stereochemische Betrachtungen mit DNMR,<sup>117,115,112</sup> ESR-Untersuchungen<sup>106</sup> und elektrochemische Untersuchungen<sup>116</sup> durchgeführt worden.

Eine völlig neue Synthesevariante für 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazine wurde von Ried<sup>121</sup> und von Haake<sup>118</sup> vorgestellt. Ausgangsprodukte sind Alkyl- oder Arylsulfodimide der Oxydationsstufe VI,<sup>119</sup> die mit *N*-Cyanimidaten bzw. *N*-Cyan-carbaminaten<sup>97,120</sup> zur Reaktion gebracht werden [siehe Gleichung (68)]. Im Falle des *N*-Cyan-imido-diphenyl-

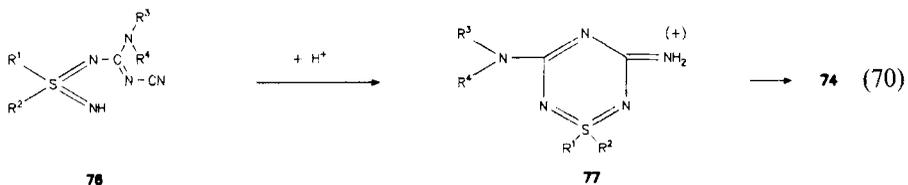
carbonats<sup>121</sup> werden die Substitutionsprodukte **73** dann basenkatalysiert zu den Thiatriazinen **74** nach Gleichung (68a) umgesetzt.



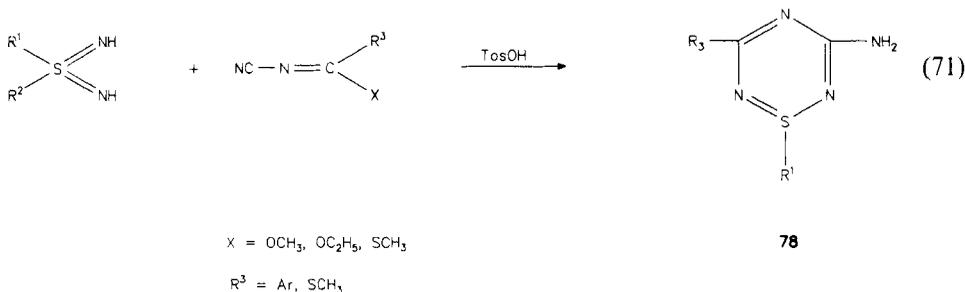
In der Reaktion nach Gleichung (68) fungieren  $\text{R}^1 = \text{Methyl, Benzyl}$  oder auch  $\text{Phenyl}$  als Abgangsgruppen. Für die Reaktion wurde ein Ionenmechanismus<sup>118</sup> formuliert. Wird Tetrahydrothiophen-*S,S*-diimid in Gleichung (68) eingesetzt, so wird beim Angriff einer Base unter Ringöffnung gemäß Gleichung (69) ein substituiertes 1-Aminobutyl-thiatriazin **75** erhalten.



Haake<sup>118</sup> konnte zeigen, daß die Zwischenprodukte aus der Reaktion von *N*-Cyanimidcarbonaten und Sulfodiimiden mit Aminen Cyanguanidine ergeben. In einigen Fällen sind die Verbindungen **76** isolierbar. Säurekatalysiert sind unter Erhitzen so aus den über die Cyanguanidine **76** zugänglichen 1λ<sup>6</sup>,2,4,6-Thiatriazine **77** nach Gleichung **70** gleichfalls die 1λ<sup>4</sup>,2,4,6-Thiatriazine darstellbar.



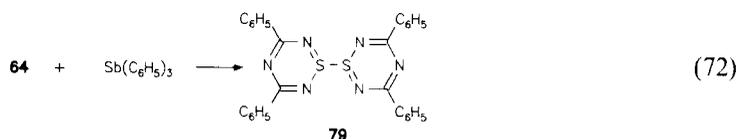
Ried<sup>121</sup> konnte analog *N*-Cyanimide in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure zu  $1\lambda^4,2,4,6$ -Thiatriazinen **78** nach Gleichung (71) cyclisieren.



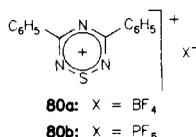
Die Verbindungen **78** sind an der Aminogruppe in 3-Position mit Phenylcyanat bzw. Phenylisocyanat acylierbar.

Die Palette der Verbindungen **74** und **78** wurde von Fischer<sup>124</sup> durch die Cyclisierung von Sulfodiimiden mit Natriumdicyanamid, *N*-Cyanamido-dithiocarbonaten (siehe auch Lit.<sup>121</sup>) und Diethyl-imidocarbonat erweitert.

Auch 1,2,4,6-Thiatriazinyl-Radikale des Strukturtyps **I** mit beachtlicher Stabilität sind bekannt.<sup>6,108</sup> Untersuchungen zu Radikalen wurden von Oakley und von Markovski durchgeführt. Die 3,5-Diphenylverbindung existiert in kristalliner Phase als cofaciales Dimer. Aus dem 1-Chlor-3,5-diphenyl-thiatriazin **64** wird nach Oakley<sup>6</sup> mit Triphenylantimon das 1,1'-Bis-(3,5-diphenyl- $1\lambda^4,2,4,6$ -thiatriazin) **79** entsprechend Gleichung (72) erhalten (siehe dazu auch Abbildung 12a-c).



Mit Nitrosyl-tetrafluoroborat bzw. mit Nitrosyl-hexafluorophosphat kann das Dimer **79** in die Thiatriaziniumsals **80a-b** (siehe auch Verbindung **67**) überführt werden, die ihrerseits als günstige Ausgangsverbindungen für die Thiatriazinchemie betrachtet werden können. Die Strukturtypen **XXII** bzw. **I** und **III** sind durch Kristallstrukturanalysen von Kalman und Fischer bzw. von Oakley mit den Verbindungen **62** (siehe Abbildung 10)<sup>125</sup>, **64** (siehe Abbildung 11),<sup>126</sup> **79** (siehe Abbildung 12a-c),<sup>127</sup> **70** (siehe Abbildung 13),<sup>110</sup> **71** (siehe Abbildung 14),<sup>128</sup> **72e** (siehe Abbildung 15),<sup>128</sup> **72h** (siehe Abbildung 16)<sup>131</sup> und **80b** (siehe Abbildung 18)<sup>6</sup> belegt. Die Verbindung **66** (siehe Abbildung 17) wurde von Oberhammer<sup>109</sup> durch Elektronenbeugung charakterisiert.



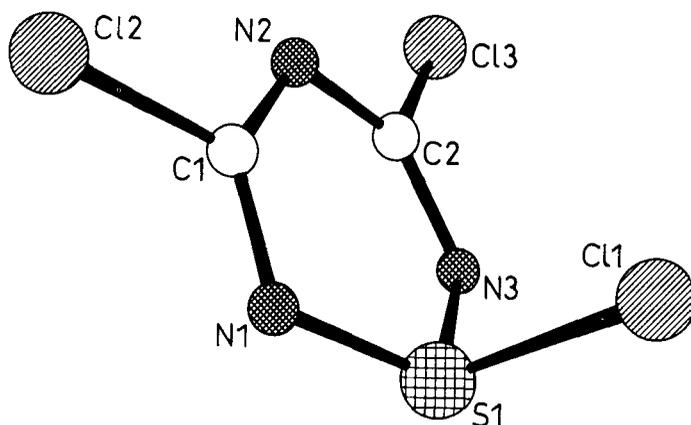


Abbildung 10. Kristallstruktur von 1,3,5-Trichlor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazin **62**.

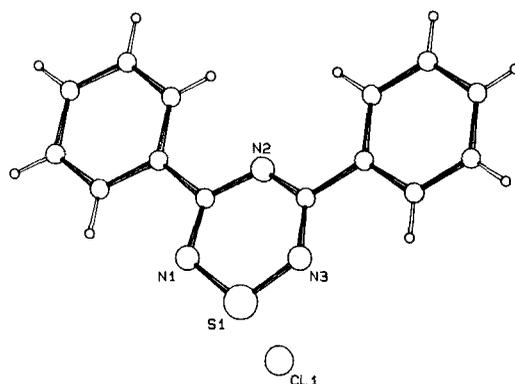


Abbildung 11. Kristallstruktur von 1-Chlor-3,5-diphenyl-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazin **64**.

Angaben zur Molekülgeometrie der genannten Verbindungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

1,3,5-Trichlor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazin **62**<sup>125</sup> zeigt erwartungsgemäß eine pseudoaxiale Anordnung des 1-Chlorsubstituenten mit einer Wannens-Konformation des Ringsystems. Der S-Cl-Abstand weist mit 2,132 Å auf kovalente Bindungsanteile hin. Die S-N-Bindungen sind wie erwartet wegen der höheren Elektronegativität der Cl-Atome gegenüber Verbindung **71** etwas verlängert.

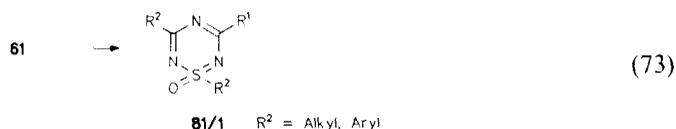
Im Vergleich zur Trifluorverbindung **66** sind die S-N-Abstände gleichfalls verlängert. Das Thiaziaziniumsalz **80b** weist gegenüber allen anderen Thiaziazinen die absolut kürzesten endocyclischen S-N-Abstände auf. Damit konform geht eine Aufweitung des N-S-N-Winkels auf 112,3°. Eine vergleichende Betrachtung der Strukturparameter bei Schwefel-Stickstoffverbindungen einschließlich der Thiaziazine versucht Kalman.<sup>129</sup>

Tabelle 5. Parameter der Molekülgeometrie der 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazine III und XXII.

Verbindg.	S1-N1 (Å)	S1-N6	N2-C3	C3-N4	N4-C5	C5-N6	S1-X	$\Delta S$ (Å)	N1-S1-N6 (grad)
<b>62</b>	1,616	1,614	1,319	1,332	1,336	1,318	2,132	–	109,9
<b>64</b>	1,590	1,584	1,332	1,348	1,332	1,348	2,283	0,240	109,3
<b>66</b>	1,592	1,592	1,315	–	–	1,315	1,633	P <sub>1</sub> /P <sub>2</sub> 16,4°	109,8
<b>70</b>	1,603	1,603	1,341	1,332	1,343	1,366	2,665	0,2546	110,5
<b>71</b>	1,654	1,654	1,299	1,329	1,329	1,299	1,590	0,2603	105,6
<b>72e</b>	1,643	1,637	1,318	1,332	1,344	1,307	1,610	0,2219	107,3
<b>72h A</b>	1,668	1,621	1,282	1,322	1,384	1,326	1,645	0,3571	106,8
<b>72h B</b>	1,670	1,620	1,291	1,310	1,371	1,323	1,645	0,2736	107,3
<b>79 A</b>	1,607	1,635	1,326	1,349	1,342	1,329	2,666	0,1562	110,5
<b>79 B</b>	1,620	1,634	1,354	1,339	1,337	1,332	2,666	0,0958	110,5
<b>80b</b>	1,535	1,535	1,369	1,332	1,332	1,369	–	–	112,3

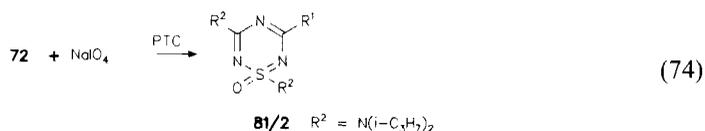
3.17. 1 $\lambda^6$ ,2,4,6-Thiatriazin-1-oxide **XXIII**

Thiatriazin-1-oxide **81/1** wurden erstmalig von Goerdeler<sup>99,100</sup> durch Oxidation von 1 $\lambda^4$ ,2,4,6-Thiatriazinen **61** entsprechend Gleichung (73) in wässriger Phase erhalten. Analog sind auch die Verbindungen **81** von Haake<sup>138</sup> erhalten worden.

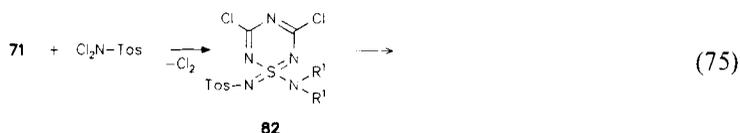


Es handelt sich um stabile Verbindungen, die kaum weiteren Reaktionen zugänglich sind.

Fischer<sup>132</sup> konnte zeigen, daß die Thiatriazine **72** mit 1-Aminosubstituenten unter Phasentransferbedingungen mit Periodat gleichfalls oxidierbar sind und gemäß Gleichung (74) die Verbindungen **81/2** ergeben.



Die Verbindungen **71** hingegen lassen sich nach Fischer gemäß Gleichung (75) mit *N,N*-Dichlortosylamid in 3,5-Dichloro-1-(dialkylamino)-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-1-tosylamide **82** überführen. Diese sind nach Substitution in 3- und in 5-Stellung durch Hydrolyse in die *S*-Oxide **81/2** umwandelbar.



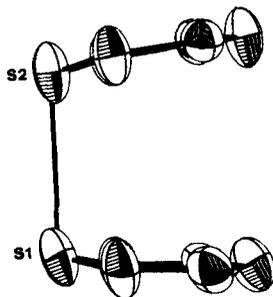
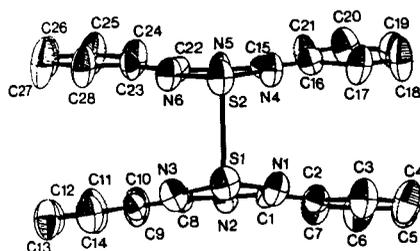
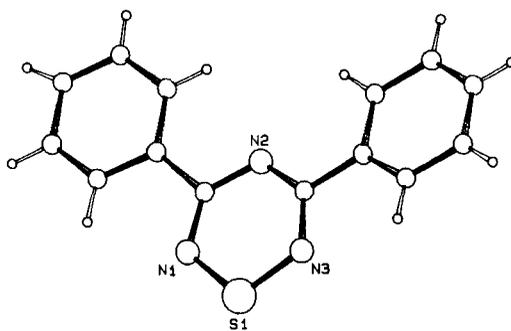


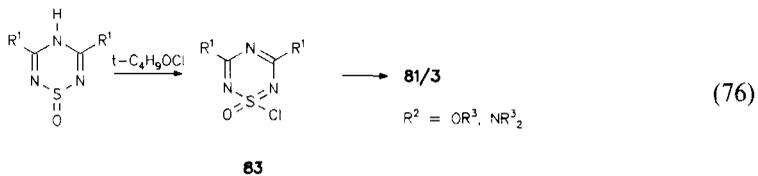
Abbildung 12a–c. 12a.

12a. Kristallstruktur von 1,1'-Bis-(3,5-diphenyl)-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin 79

12b. Frontansicht des Moleküls 79

12c. Seitenansicht des Moleküls 79.

Eine präparativ interessante Variante wird von Markovski<sup>123</sup> vorgestellt, die von 4*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1-oxiden ausgehend mit *t*-Butylhypochlorit zu den in 3- und 5-Stellung substituierten 1-Chlor-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-1-oxiden **83** entsprechend Gleichung (76) führt.



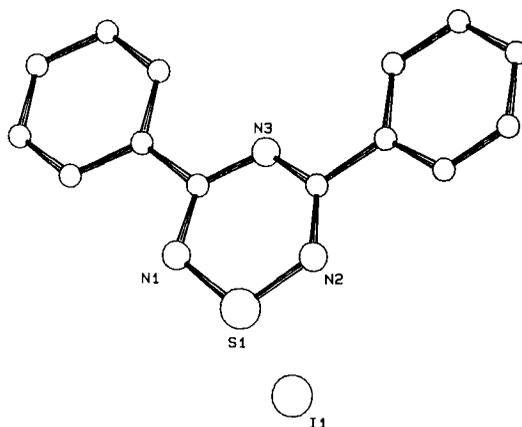


Abbildung 13. Kristallstruktur von 3,5-Diphenyl-1-iod-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazin **71**.

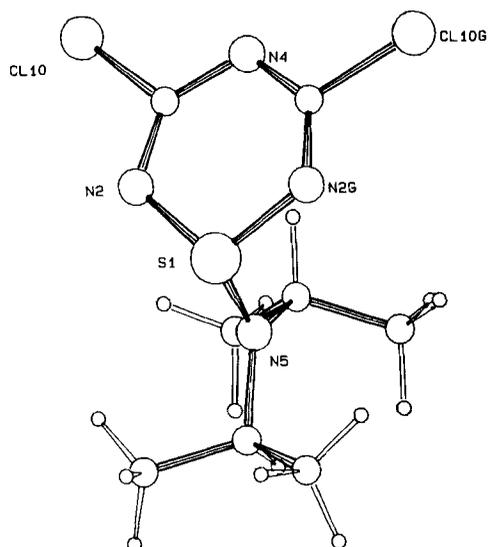


Abbildung 14. Kristallstruktur von 3,5-Dichlor-1-(diisopropylamino)-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazin **72e**.

Die weitere nucleophile Substitution mit Alkoholaten oder sekundären Aminen ergibt die Verbindungen **81/3**.

### 3.18. 4,5-Dihydro-3H-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiaziazine **XXIV**

Von diesem Verbindungstyp gibt es nur wenige Beispiele. Erstmals beschrieben Haas und Rieland<sup>133,134</sup> die Isolierung von 3,3,5,5-Tetrakis-(trifluormethyl)-4,5-dihydro-3H-

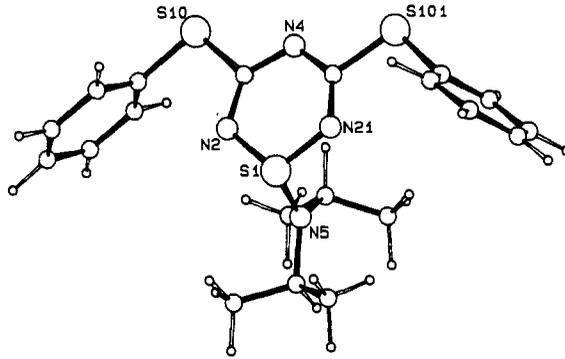


Abbildung 15. Kristallstruktur von 1-(Diisopropylamino)-3,5-diphenylthio-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **72h**.

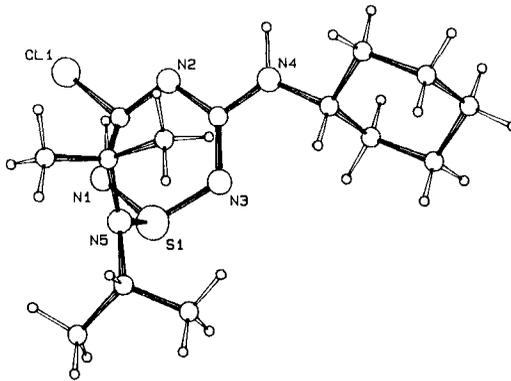


Abbildung 16. Kristallstruktur von 3-Chlor-5-cyclohexylamino-1-(diisopropylamino)-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **72h**.

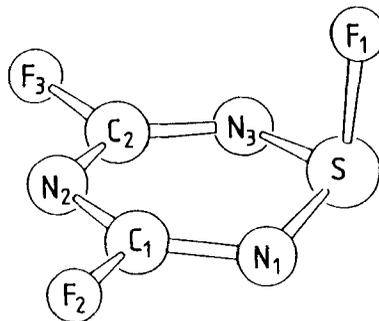


Abbildung 17. Molekülstruktur (Elektronenbeugung) von 1,3,5-Trifluor-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **66**.

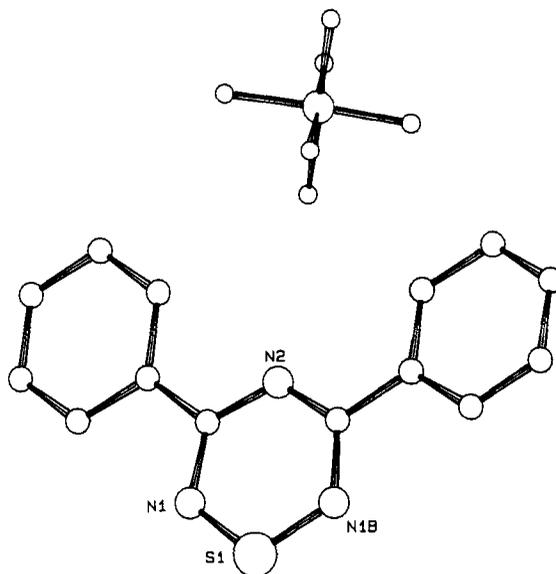
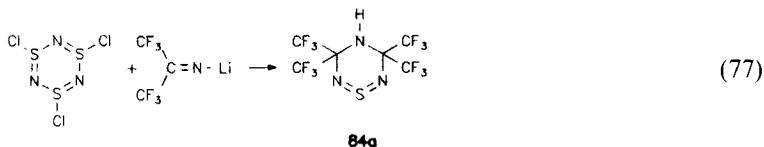


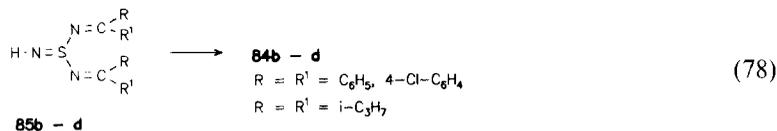
Abbildung 18. Kristallstruktur von 3,5-Diphenyl-1,2,4,6-thiatriazinium-hexafluorophosphat **80b**.

1,2,4,6-thiatriazin **84a** aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von Tristhiazylchlorid mit der Lithiumverbindung des Perfluoracetimidins gemäß Gleichung (77).

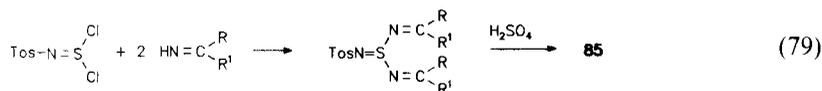


Der Mechanismus der Reaktion ist unklar.

Fischer und Stohrer<sup>135</sup> wiesen nach, daß sich die isomeren *N,N'*-Bis-alkyliden-imidothionharnstoffamide **85b–d** in die Thiatriazine **84b–d** umlagern [siehe Gleichung (78)], was auch durch MNDO- und ab initio-Rechnungen bestätigt werden konnte. Die analoge Perfluorverbindung **85a** ( $\text{R} = \text{R}' = \text{CF}_3$ ) wurde von Shreeve<sup>130</sup> beschrieben.



Die Synthese der Verbindungen **85** verläuft nach Gleichung (79) über die Stufen *N*-Tosyl-imidothionylchlorid und Ketonimin. Die Abspaltung des Tosylrestes erfolgt mit Schwefelsäure.



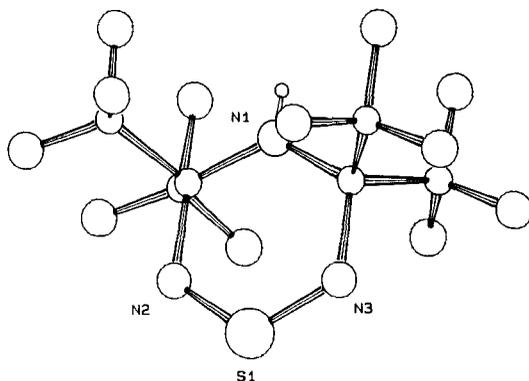
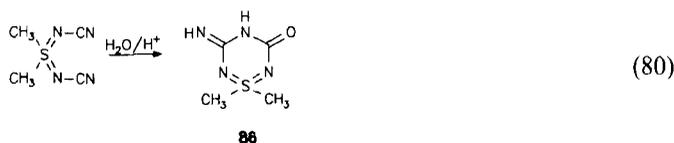


Abbildung 19. Kristallstruktur von 3,3,5,5-Tetrakis-(trifluormethyl)-4,5-dihydro-3H-1 $\lambda^4$ ,2,4,6-thiatriazin **84a**.

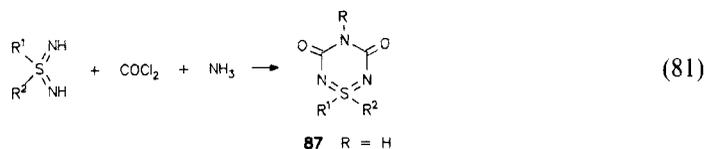
Die Kristallstruktur von **84a**<sup>133</sup> (siehe Abbildung 19) bestätigt den formalen Doppelbindungscharakter der S–N-Bindungen mit 1,520 bzw. 1,513 Å. Die C–N-Bindungen sind mit durchschnittlich 1,44 Å ohne wesentlichen  $\pi$ -Charakter. In der Verbindung **84a** wird der größte N–S–N-Winkel bei Thiatriazinen mit 117,96° beobachtet. Das Ringsystem des Strukturtyps **XXIV** ist nahezu planar, bei Verbindung **84a** beträgt die Abweichung des Schwefels von der Ringebene nur 0,0076 Å.

### 3.19. 4,5-Dihydro-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazine **XXV**

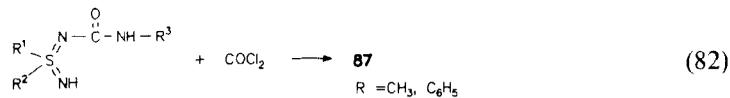
Verbindungen des Strukturtyps **XXV** wurden vornehmlich von Haake<sup>119</sup> erschlossen. Als Synthesestrategie wird bisher praktisch ohne Ausnahme die Cyclisierung von Sulfo-diimiden genutzt. Als erste Variante dieser Art führte gemäß Gleichung (80) die saure Hydrolyse von *N,N'*-Dicyan-dimethyl-sulfo-diimid durch Appel<sup>136</sup> zu einem 1,1-Dimethyl-3-imino-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-5(4*H*)-on **86**



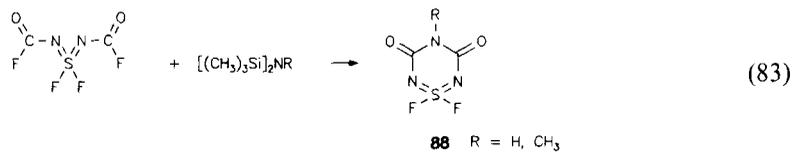
Die entsprechenden 3,5-Dione **87** wurden von Fode<sup>137,138</sup> durch Cyclisierung von Dialkyl-sulfo-diimiden mit Phosgen und Ammoniak nach Gleichung (81) erhalten.



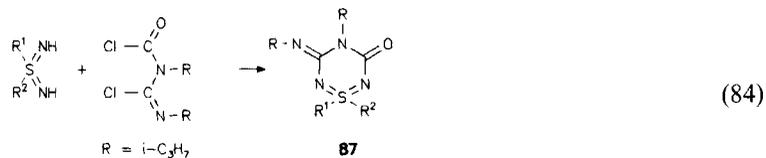
Die Ausbeuten betragen jedoch nur 10–20%. Günstiger verläuft die Synthese der in 4-Position substituierten Verbindungen **87** über die Cyclisierung von *N*-Carbamoylsulfodiimiden nach Gleichung (82).



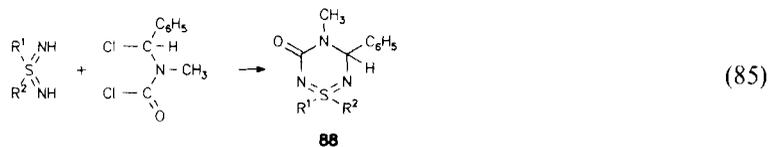
In geringer Ausbeute konnten Mews und Glemser<sup>140</sup> *N,N'*-Bis-fluorcarbonyl-schwefeldiimid mit silyliertem Methylamin bzw. mit Hexamethyldisilazan gemäß Gleichung (83) zu 1,1-Difluor-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-3,5-dion **88** umsetzen.



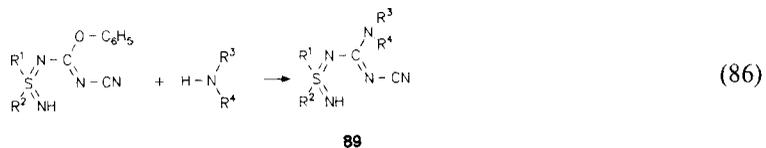
Mit Chlorcarbonylchlorformamidin wurden nach Fode und Haake<sup>137</sup> die in 4-Stellung substituierten 3-(*i*-Propylimino)-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-5-one **87** entsprechend Gleichung (84) erhalten.



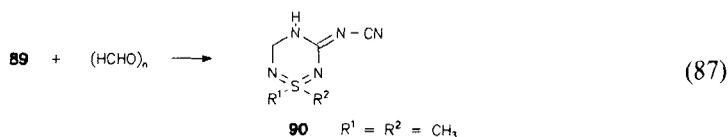
Analog führt die Cyclisierung von *N*-Chlorbenzyl-*N*-methyl-carbamoylchlorid nach Gleichung (85) zu 4-Methyl-3-phenyl-3,4-dihydro-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-5-on **88**.



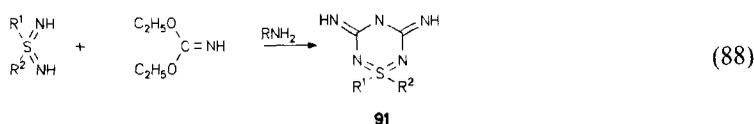
Eine völlig neue Cyclisierungskomponente wurde von Haake<sup>118,120,122</sup> mit *N*-Cyanodiphenylcarbonat eingesetzt. Die als Intermediat isolierten Substitutionsprodukte **89** [siehe Gleichung (86)] mit sekundären Aminen können zu den Thiatriazinen **90** cyclisiert werden.



Mit Formaldehyd zum Beispiel cyclisiert **89** (mit  $R^3 = R^4 = H$ ) gemäß Gleichung (87) zum 5-Cyanimino-3,4-dihydro-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin **90**.

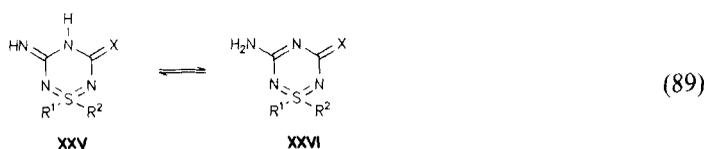


Von Fischer<sup>141</sup> wurde das leicht zugängliche und sehr reaktive Imido-diethylcarbonat als Cyclisierungskomponente erschlossen. Setzt man Sulfodiimide mit zwei Äquivalenten Imidocarbonat um, so kann man das Zwischenprodukt mit Ammoniak oder primären Aminen in hohen Ausbeuten gemäß Gleichung (88) zu 3,5-Bis-imino-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazinen **91** cyclisieren.



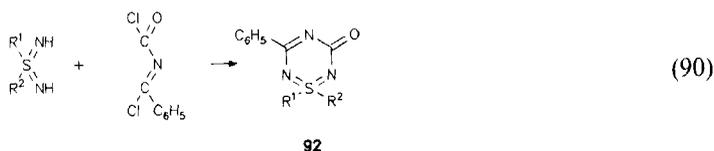
### 3.20. 3H-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-Thiatriazine **XXVI**

Bei den 3-Iminoverbindungen **79**, **83** und **91** des Typs **XXV** gibt es eine Tautomeriebeziehung zu den 3-Aminoverbindungen des Strukturtyps **XXVI** [siehe Gleichung (89)].

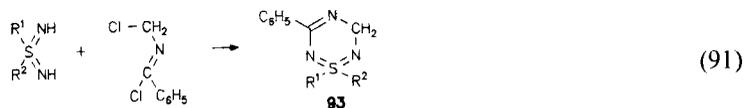


Eine breit einwendbare Synthesemethode für Verbindungen des Typs **XXVI** besteht nach Haake<sup>119,137,138</sup> in der Umsetzung von Sulfodiimiden mit *N*-Chlorcarbonyl-benzimidchlorid entsprechend Gleichung (90).

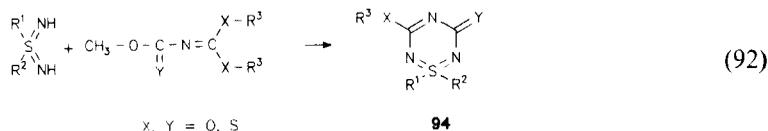
Aus dieser Reaktion werden 5-Phenyl-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazin-3(4*H*)-one **92** erhalten. Mit  $R^1 = \text{CH}_3$  und  $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5$  wurde Verbindung **92** als erstes Beispiel unter den Thiatriazinen chromatographisch in die Enantiomeren<sup>139</sup> getrennt.



Die strukturell verwandten *N*-Chlormethyl-benzimidchloride cyclisieren zu den analogen 5-Phenyl-3*H*-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazinen **93** entsprechend Gleichung (91).

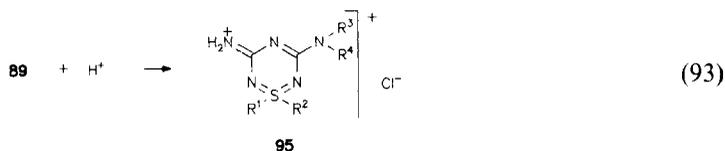


Fischer<sup>141</sup> setzte als Cyclisierungskomponenten *N*-acylierte Imidocarbonate und -thiocarbonate ein. Je nach Reaktivität werden in einem einstufigen bzw. zweistufigen Verfahren die 1,2,4,6-thiatriazine **94** nach Gleichung (92) erhalten.

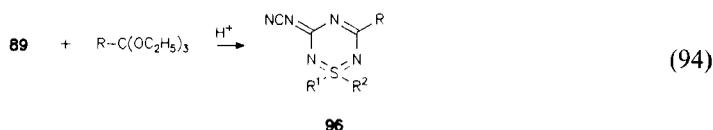


Die Variation des Restes  $\text{R}^3$  ist auf Methyl-, Ethyl-, Benzyl- und Phenylgruppen beschränkt.

Das aus *N*-Cyanimido-diphenylcarbonat und Sulfodiimiden zugängliche Zwischenprodukt **89** ist über eine Protonierung in 5-Amino-3-imino-1,2,4,6-thiatriazine **95** gemäß Gleichung (93) nach Haake<sup>118</sup> überführbar. Die Verbindungen **95** werden zweckmäßigerweise als Hydrochloride isoliert.<sup>122</sup>



Mit Orthoestern cyclisiert **89** nach Gleichung (94) zu 3-Cyanimino-1,2,4,6-thiatriazinen **96**.



Der Strukturtyp **XXVI** ist durch eine Kristallstrukturanalyse von Jürgler und Allmann<sup>122</sup> belegt (siehe Abb. 20).

Das 5-Amino-1,1-dimethyl-3-imino-1,2,4,6-thiatriazinium-hydrochlorid **95** ( $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ) ist erwartungsgemäß als Kation stärker eingeebnet als andere Thiatriazine. Mit 0,123 Å liegt der Schwefel außerhalb der besten Ringebene. Auch beide Aminogruppen in 3- und 5-Stellung liegen praktisch coplanar zum Ringsystem. Die exocyclischen C-N-Bindungen entsprechen mit 1,329 bzw. 1,320 Å Doppelbindungen. Mit 1,563 bzw. 1,573 Å sind die S-N-Bindungsabstände gegenüber dem *S,S*-Dimethyl-sulfodiimid um 0,03 bzw. 0,04 Å geringfügig verlängert. Der  $\text{N}^2$ -S-N-Winkel beträgt 115,21° und entspricht damit der verzerrten Tetraederstruktur einer vierfach koordinierten Schwefelverbindung.

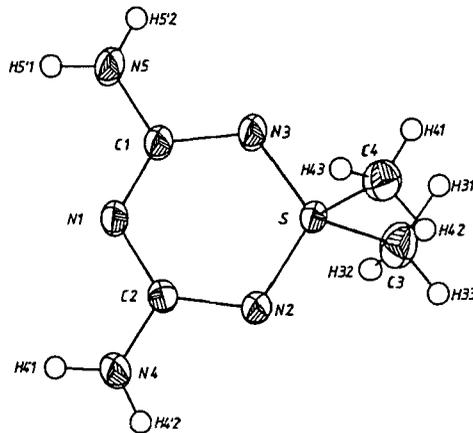


Abbildung 20. Kristallstruktur von 5-Amino-1,1-dimethyl-3-imino-1 $\lambda^6$ ,2,4,6-thiatriazinium-hydrochlorid 95.

Auch die endocyclischen C–N-Bindungen sind verkürzt, so daß die positive Ladung des Thiatriazinium-Kations in der N–C–N–C–N-Bindungssequenz (Biguanid) delokalisiert sein sollte.

#### 4. ANWENDUNGEN

Der überwiegende Teil von Anwendungsbeispielen bei den 1,2,4,6-Thiatriazinen entstammt dem Bereich der biologischen Aktivität von Verbindungen für den Pharmasektor und für Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel.

So werden für die Strukturtypen VI und VII (Tetrahydroverbindungen) von Sanemitsu<sup>15</sup> bzw. von Sumitomo Chemical Co., Ltd.<sup>14,16</sup> ausschließlich fungizide und bakterizide Wirkungen bei landwirtschaftlichen Kulturen beschrieben<sup>142,143</sup> (siehe auch Verbindungen 2 und 3). Für vollsubstituierte Verbindungen des Typs VI beanspruchte Chevron Research Co. (Franke<sup>11-13</sup>) bereits 1974 eine herbizide Wirkung, insbesondere bei Reiskulturen.

Bei den 1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxiden des Strukturtyps VIII ist die beschriebene Anwendungsbreite beträchtlich größer. So wird mit einer Fülle von Beispielen von BASF AG (Hamprecht<sup>2,23,24,44-48</sup>) vorrangig die herbizide Wirkung von 3,4,5,6-Tetrahydro-2*H*-thiatriazin-1,1-dioxiden (siehe Verbindungen 6/1) beansprucht.

Cephalosporin- oder Penicillinderivate der Thiatriazin-1,1-dioxide (siehe auch Verbindungen 6/1) werden von Meiji Seiku Kaisha Ltd.<sup>56,57</sup> (Tsuruoka) bzw. von Höchst AG<sup>21</sup> (Schorr, Schrinner) mit bakteriziden Eigenschaften beschrieben.

Von besonderer Bedeutung sind die Thiaadamantane des Strukturtyps VIII (siehe Verbindungen 8–12). Hochtoxisch ist zum Beispiel das 2,6-Dithia-tetraazatricyclo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2,6,6-tetraoxid 10<sup>28,29</sup> mit einer LD<sub>50</sub> = 0,24 mg/kg,<sup>144,145</sup> es wird als Nagetierköder eingesetzt.<sup>146</sup> Herausragend ist die Wirkung der Verbindungen 2, 3 und 6 als GABA-Antagonisten<sup>146</sup> und als Picrotoxinin-Rezeptor.<sup>147</sup>

Analoge Strukturen wurden auch als Histamin-H<sub>2</sub>-Rezeptor-Antagonisten eingesetzt.<sup>146</sup>

Iodoformkomplexe von Verbindung **10** besitzen ein Interesse im Bereich nichtlinearer optischer Eigenschaften.<sup>148</sup>

Es wurden weiterhin für 2-Thia-1,3,5-triaza-7-phospha-tricyclo-[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan-2,2-dioxid Kompositionen<sup>32-34</sup> für Polymerstabilisatoren gegen Photolyse beschrieben. Verbindung **12a** wird auch als Mischungskomponente für Flammschutzmittel<sup>33</sup> für Cellulosefasern empfohlen.

3,4-Dihydro-2*H*-thiatriazine der Typen **IX**, **X** und **XI** sowie 5,6-Dihydro-2*H*-thiatriazine der Typen **XII**, **XIII** und **XIV** sind mit einer breiten unterschiedlichen Anwendung beschrieben worden. Herauszustellen sind in 5-Stellung substituierte Cephalosporinderivate<sup>21</sup> von Meiji Seiku Kaisha Ltd. mit bakterizider Wirkung sowie Glucosyl-Derivate von Ogura<sup>38</sup> mit potentiell cancerostatischer Wirkung.

Herbizide und fungizide Wirkungen werden für eine breite Palette von 3,4-Dihydro- und von 5,6-Dihydro-thiatriazinen der Strukturtypen **X** und **XI** von ICI Ltd.<sup>50</sup> (Kay), BASF AG<sup>44,45,47-49</sup> (Hamprecht) und Rohrer International (Overseas) Co.<sup>53</sup> (Kuhla) beschrieben (siehe dazu die Verbindungen **14**, **16** und **22**). Thiatriazinderivate als Nucleosid-Analoga wurden von Ogura<sup>150</sup> synthetisiert.

2*H*-Thiatriazin-1,1-dioxide des Strukturtyps **XVII** (siehe Verbindungen **32-40**) sind in vergleichsweise kleiner Zahl mit herbiziden und fungiziden Eigenschaften durch Farbenfabriken Bayer AG<sup>82</sup> (Grigat), Hoechst U.K.<sup>81,83</sup> (Ross) und Merck and Co., Inc.<sup>84</sup> (Hoffman) patentiert worden.

Im Vergleich zum Strukturtyp **XVII** sind die 4*H*-Thiatriazin-1-oxide **XIX** und -1,1-dioxide **XX** (siehe Verbindungen **45**, **46**, **49**, **50-56**) durch eine Reihe von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen charakterisiert. Thiatriazin-1-imide wurden von Fischer<sup>41</sup> (siehe Verbindung **45**) mit herbiziden Eigenschaften beschrieben.

Hoechst U.K. (Allen)<sup>98a,b</sup> beschreibt 4*H*-Thiatriazin-1,1-dioxide (Verbindungen **50-56**) als Antihistaminica und Anticholesterinica (siehe auch Ross).<sup>151</sup>

3-Amino-5-guanidinothiazol-4-yl-methylthio-ethylamin-4-methyl-1,2,4,6-thiatriazin-1,1-dioxid wird durch Ross<sup>152</sup> als Histamin-H<sub>2</sub>-Rezeptorblocker charakterisiert und trägt die Bezeichnung Tuvatidine<sup>R</sup>.

Herbizide und fungizide Eigenschaften werden von BASF AG<sup>63</sup> für substituierte 4*H*-1,2,4,6-Thiatriazin-1,1-dioxide beansprucht. Mit wenigen positiven Ergebnissen sind für die 1,2,4,6-Thiatriazine **72** des Strukturtyps **XX** herbizide Eigenschaften von Fischer<sup>102b</sup> belegt.

Für Thiatriazinyl-Radikale und andere Thiatriazinverbindungen wurden von Oakley<sup>5,6</sup> MNDO-Rechnungen durchgeführt und ihr Potential als eindimensionale Elektronenleiter diskutiert.

Von Haake werden die Möglichkeiten der Übertragung von Strukturmodellen für potentielle Pharmaka, z.B. Spasmolytika, beschrieben.<sup>153</sup>

## 5. LITERATUR

1. T. L. Gilchrist und C. J. Moody, *Chem. Rev.*, **77**, 405 (1977).
- 2a. V. J. Aran, P. Goya und C. Ochoa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **44**, 81 (1988).
- 2b. G. Hamprecht, K.-H. König und G. Stubenrauch, *Angew. Chem.*, **93**, 151 (1981).

3. J. Goerdeler und D. Loevenich, *Chem. Ber.*, **87**, 1079 (1954).
4. E. Fischer, *Wiss. Z. Wilhelm Pieck-Univ. Rostock, N.-Reihe* **37**, 54 (1988); *Chem. Abstr.* **111**, 77971 (1989).
5. R. T. Oakley, R. W. Reed, A. W. Cordes, S. L. Craig und J. B. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7745 (1987).
6. R. T. Boeré, A. W. Cordes, P. J. Hayes, R. T. Oakley, R. W. Reed und W. T. Pennington, *Inorg. Chem.*, **25**, 2445 (1986).
7. S. Karady, J. S. Amato, D. Dortmund, A. A. Patchett, R. A. Reamer, R. J. Tull und L. M. Weinstock, *Heterocycles*, **12**, 1199 (1979).
8. R. Maggiulli, R. Mews, W.-D. Stohrer, M. Noltemeyer und G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, **121**, 1881 (1988).
9. W. Holland, "Die Nomenklatur in der organischen Chemie", Akademie Verlag, Berlin, 1973.
10. International Union of Pure and Applied Chemistry, "The Nomenclature of Organic Compounds", Butterworth Scientific Publication, London, 1966.
11. H. G. Franke (Chevron Research Co.), U.S. US **3,817,993** (1974); *Chem. Abstr.*, **81**, 91589 (1974).
12. H. G. Franke (Chevron Research Co.), U.S. US **3,915,688** (1975) *Chem. Abstr.*, **84**, 7439 (1976).
13. H. G. Franke (Chevron Research Co.), U.S. US **4,007,175** (1977); *Chem. Abstr.*, **86**, 190023 (1977).
14. Sumitomo Chem. Co., Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60/48980* (1985) *Chem. Abstr.*, **103**, 87909 (1985).
15. Y. Sanemitsu, M. Shiroshita, K. Maeda und S. Inoue, *Agric. Biol. Chem.*, **51**, 3173 (1987).
16. M. Shiroshita, K. Maeda, M. Mizutani und S. Inoue (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), *Jpn. Kokai Tokkyo JP 60/222,471* (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 148914 (1985).
17. H. Tashtoush und M. Al-Talib, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **108**, 117 (1989).
18. R. Reuschel, *Dissertation*, Erlangen, 1964.
19. L. K. Huber (Pennwalt Corp.), *Ger. Offen. DE 2,337,867* (1974); *Chem. Abstr.*, **80**, 121011 (1974).
20. Z. Arnold und B. Fiszer, *Rocz. Chem.*, **49**, 285 (1976); *Chem. Abstr.*, **89**, 163537 (1978).
21. M. Schorr, E. Schrinner und W. Schmitt (Hoechst A.-G.), *Ger. Offen. DE 2,457,464* (1976); *Chem. Abstr.*, **85**, 108635 (1976).
22. C. W. Whitehead (Lilly, Eli, and Co.), U.S. US **3,435,031** (1969); *Chem. Abstr.*, **70**, 106578 (1969).
23. R. D. Acker, G. Hamprecht und B. Würzer (BASF A.-G.), *Ger. Offen. DE 3,013,268* (1982); *Chem. Abstr.*, **96**, 85598 (1982).
24. R. D. Acker, G. Hamprecht und B. Würzer (BASF A.-G.), *Ger. Offen. DE 3,128,527* (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 198284 (1983).
25. B. Unterhalt, E. Seebach und D. Thamer, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **311**, 47 (1978).
- 26a. A. M. Paquin, *Angew. Chem.*, **60**, 316 (1948).
- 26b. J. Dusemund und T. Schurreit, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **320**, 534 (1987).
27. J. B. Kang, G. Sen und B. S. Thyagarajan, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 439 (1973).
28. B. S. Thyagarajan und J. B. Kang, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 681 (1974).
29. G. Hecht und H. Hennecke, *Angew. Chem.*, **61**, 365 (1949).
30. J. B. Kang, B. S. Thyagarajan, E. E. Gilbert und V. Siele, *Intern. J. Sulfur Chem.*, **A1**, 261 (1971).
31. G. Ya. Pervukhin, I. N. Sharonova, S. E. Prokofev, N. B. Fedorov, S. A. Kotelnikov, V. I. Fetisov und I. V. Martinov, *Neirofiziologiya*, **21**, 66 (1989).
32. J. Dusemund und T. Schurreit, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **319**, 826 (1986).
33. D. J. Daigle, A. B. Pepperman und G. J. Boudreaux (United States Dept. of Agriculture), U.S. US **3,899,6188** (1975); *Chem. Abstr.*, **83**, 181051 (1975); U.S. US **3,932,390** (1976); *Chem. Abstr.*, **84**, 164861 (1976).
34. D. J. Daigle, A. B. Pepperman und G. J. Boudreaux, *J. Heterocycl. Chem.*, **11**, 1085 (1974).
35. J. R. Delerno, R. J. Majeste und L. M. Trefonas, *J. Heterocycl. Chem.*, **13**, 757 (1976).
- 36a. Y. Sanemitsu, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaiishi*, **44**, 939 (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 39653 (1986).
- 36b. Y. Nakayama und Y. Sanemitsu, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 1553 (1984).
37. Y. Nakayama und Y. Sanemitsu (Sumitomo Chem. Co., Ltd.), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58/219,171* (1983); *Chem. Abstr.*, **100**, 191912 (1984).
38. H. Ogura, H. Takahashi und O. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1843 (1981).
39. E. Fischer, M. Teller und D. Martin, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, N.-Reihe*, **31**, 1 (1982); *Chem. Abstr.*, **100**, 51552 (1984).
40. E. Fischer, M. Teller, A. Kalman und Gy. Argay, *Tetrahedron*, **40**, 385 (1986).
41. M. Teller, E. Fischer, D. Martin und H. Graubaum, *J. Prakt. Chem.*, **328**, 199 (1986).
42. E. Fischer, M. Teller und H. Schröder, *Sulfur Lett.*, **1**, 119 (1983).
43. A. Kalman und Gy. Argay, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1370 (1982).

44. B. Würzer, R. D. Acker und G. Hamprecht (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 2,933,889** (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 97861 (1981).
45. G. Hamprecht, R. D. Acker und B. Würzer (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 2,943,703** (1981); *Chem. Abstr.*, **95**, 115619 (1981).
46. G. Hamprecht, R. D. Acker und E. Hädicke, *Liebigs Ann. Chem.*, **1985**, 2363.
47. G. Hamprecht und R. D. Acker (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,134,140** (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 19828 (1983).
48. G. Hamprecht, R. D. Acker und B. Würzer (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,134,141** (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 198287 (1983).
49. G. Hamprecht, R. D. Acker und B. Würzer (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,016,825** (1981); *Chem. Abstr.*, **96**, 69049 (1982).
50. I. T. Kay (ICI Ltd.), **Ger. Offen. DE 2,508,832** (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 59585 (1975).
51. B. Bartholomew und I. T. Kay, *J. Chem. Res. (S)*, **1977**, 239.
52. H. W. Roesky und H. Zamankhan, *Chem. Ber.*, **109**, 2107 (1976).
53. D. E. Kuhla, H. F. Flud, W. L. Studt, A. S. Dodson, A. Galemno und P. J. Durham (Rorer Intern. (Overseas), Inc.), **PCT WO 85/05105** (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 191140 (1985).
54. Y. Nakayama und Y. Sanemitsu, *Synthesis*, **1984**, 773.
55. G. H. Denny, E. J. Cragoe, C. S. Rooney, J. P. Springer, J. M. Hirschfield und J. A. McCowley, *J. Org. Chem.*, **45**, 1662 (1980).
56. T. Tsuruoka, H. Ogino, K. Katano, K. Iwamatsu, A. Nakabayashi, T. Yoshida und S. Kondo (Meiji Seika Kaisha, Ltd.), **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01/66,191** (1989); *Chem. Abstr.*, **111**, 173899 (1989).
57. S. Kondo, T. Tsuruoka, K. Iwamatsu, K. Katano, A. Nakabayashi, H. Ogino, T. Yoshida und M. Sezaki (Meiji Seika Kaisha, Ltd.), **Eur. Pat. Appl. EP 289,002** (1988); *Chem. Abstr.*, **110**, 231327 (1988).
58. M. Knollmüller und P. Kosma, *Monatsh. Chem.*, **112**, 489 (1981).
59. C. Seyfried, *Dissertation*, München, **1966**.
60. S. Karady, J. S. Amato, D. Dortmund, A. A. Patchett, R. A. Reamer, R. J. Tull und L. M. Weinstock, *Heterocycles*, **12**, 815 (1979).
61. A. R. Katritzky, K. C. Kaster, T. H. Maren, C. W. Conroy und A. Bar-Ilan, *J. Med. Chem.*, **30**, 2058 (1987).
62. L. Willms, H. Mildenberger, K. Bauer, H. Buerstell und H. Bieringer (Hoechst A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,324,802** (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, 203897 (1985).
63. G. Hamprecht und B. Würzer (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,134,143** (1983); *Chem. Abstr.*, **89**, 198289 (1983).
64. G. Hamprecht, *Liebigs Ann. Chem.*, **1988**, 317.
65. G. Hamprecht, A. Parg und B. Würzer (BASF A.-G.), **Ger. Offen. DE 3,134,145** (1983); *Chem. Abstr.*, **99**, 70774 (1983).
66. E. Fischer, G. Rembarz und M. Teller, *J. Prakt. Chem.*, **324**, 920 (1982).
67. H. W. Roesky, M. Amaraki und L. Schönfelder, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 1072 (1978).
68. H. W. Roesky und M. Amaraki, *Angew. Chem.*, **90**, 127 (1978).
69. M. Teller, *Dissertation*, Rostock, 1982.
- 70a. J. D. Michael, P. M. Rees und B. C. Ross, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1101 (1985).
- 70b. S. J. Cousins, B. C. Ross, G. N. Maw und J. D. Michael, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1105 (1985).
71. J. D. Michael, B. C. Ross und P. M. Rees, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4149 (1985).
72. H. A. Walter, **U.S. US 2,454,261** (1948); *Chem. Abstr.*, **43**, 2648 (1949).
73. M. Amin und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1137.
74. B. C. Ross, J. D. Michael und S. J. Cousins (Hoechst, U.K., Ltd.), **Eur. Pat. Appl. EP 104,611** (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 72766 (1984).
75. S. Karady, J. S. Amato, R. A. Reamer und L. M. Weinstock, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6155 (1985).
76. J. Dusemund, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **310**, 435 (1977).
77. P. Camus, M.-F. Lhomme und J. Lhomme, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 467 (1989).
78. W. Friedrichsen, G. Möckel und T. Debaerdemaeker, *Heterocycles*, **22**, 63 (1984).
79. M. Ichinari, T. Sato und Y. Hyase, *Heterocycles*, **27**, 227 (1988).
80. H.-P. Latscha und W. Klein, *Angew. Chem.*, **81**, 291 (1969).
81. B. C. Ross, J. D. Michael und S. J. Cousins (Hoechst, U.K., Ltd.), **Eur. Pat. Appl. EP 159,533** (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 129928 (1986).
82. E. Grigat (Farbenfabriken Bayer A.-G.), **Ger. Offen. DE 2,026,625** (1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 72564 (1972).
83. B. C. Ross, R. M. Allen und S. J. Cousins (Hoechst, U.K., Ltd.), **Eur. Pat. Appl. EP 156,286** (1986); *Chem. Abstr.*, **104**, 95470 (1986).

84. J. M. Hoffman (Merck and Co., Inc.), U.S. US 4,497,810 (1985); *Chem. Abstr.*, **102**, 220907 (1985).
85. L. N. Markovski, Yu. G. Shermolovich und V. I. Shevchenko, *Zh. Org. Khim.*, **10**, 488 (1974); *Chem. Abstr.*, **80**, 133391 (1974).
86. P. J. Hayes, R. T. Oakley, A. W. Cordes und W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1346 (1985).
- 87a. F. E. Francis und O. C. M. Davis, *J. Chem. Soc.*, **85**, 1535 (1904).
- 87b. G. Voß, *Dissertation*, Hamburg, 1975.
88. A. Kalman, Gy. Argay, E. Fischer und M. Teller, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 860 (1979).
89. A. W. Cordes und R. T. Oakley, *Acta Crystallogr.*, *Cryst. Struct. Commun.*, **C43**, 1645 (1987).
90. E. Fischer und F. Pavlikova, Publikation in Vorbereitung.
91. H. W. Roesky, *Angew. Chem.*, **81**, 493 (1969).
92. P. J. Durham und R. A. Galemmo, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 123 (1986).
93. J. D. Michael, *Synthesis*, **1987**, 170.
94. J. D. Michael und B. C. Ross (Hoechst, U.K., Ltd.), *Eur. Pat. Appl. EP 170,118* (1986); *Chem. Abstr.*, **105**, 42845 (1986).
95. P. Goya, C. Ochoa, J. A. Paez, I. Rozas und M. Stud, *Heterocycles*, **22**, 471 (1984).
96. J. Dusemund, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **310**, 435 (1977).
97. M. Haake, W. Jürger, J. J. Müller, F. Runkel und B. Schümmelfeder, *International Conference on Heteroatom Chemistry, ICHAC-2*, Abstracts of Papers, Albany, 1989.
- 98a. R. M. Allen und S. R. Fletcher (Hoechst, U. K., Ltd.), *Brit. UK Pat. Appl. GB 2,174,705* (1986); *Chem. Abstr.*, **107**, 39869 (1987).
- 98b. Hoechst, U.K., Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61/254,576* (1986); *Chem. Abstr.* **106**, 11894 (1987).
99. J. Goerdeler und K. Doerk, *Chem. Ber.*, **95**, 147 (1962).
100. J. Goerdeler und B. Wedekind, *Chem. Ber.*, **95**, 154 (1962).
101. J. Goerdeler und D. Loevenich, *Chem. Ber.*, **87**, 1079 (1954).
- 102a. W. Schramm, G. Voß, G. Rembarz und E. Fischer, *Ger. (East) DD 113,006* (1975); *Chem. Abstr.*, **84**, 105666 (1976).
- 102b. W. Schramm, G. Voß, G. Rembarz und E. Fischer, *Z. Chem.*, **14**, 471 (1974).
103. G. Voß, E. Fischer und A. M. Sokolskaya, *Kataliticheskoe gidrirovanie v zhidkoi fase*, isd. Kasakh isdat, Alma Ata, 1974.
104. P. P. Kornuta, D. I. Deri und E. A. Romanenko, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, **1978**, 273; *Chem. Abstr.*, **88**, 152576 (1978).
105. P. P. Kornuta, D. I. Deri und L. N. Markovski, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 1308 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 204600 (1980).
106. R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed und N. P. C. Westwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1180 (1989).
107. W. Schramm, G. Voß, M. Michalik, G. Rembarz und E. Fischer, *Z. Chem.*, **15**, 19 (1975).
108. L. N. Markovski, P. P. Kornuta, L. S. Kachkovskaya und O. M. Polumbrik, *Sulfur Lett.*, **1**, 143 (1983).
109. E. Fischer, E. Jaudas-Prezel, R. Magiulli, R. Mews, H. Oberhammer, R. Paape und W.-D. Stohrer, *Chem. Ber.*, **124**, 1347 (1991).
110. A. W. Cordes, S. L. Craig, M. S. Condren, R. T. Oakley und R. W. Reed, *Acta Crystallogr.*, *Cryst. Struct. Commun.*, **C42**, 922 (1986).
111. W. Schramm, G. Voß, G. Rembarz und E. Fischer, *Z. Chem.*, **15**, 57 (1975).
112. W. Storeck, W. Schramm, G. Voß, G. Rembarz und E. Fischer, *Z. Chem.*, **15**, 104 (1975).
113. E. Fischer, G. Rembarz, E. Klatt, H. Weber und A. A. Rachimova, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, N.-Reihe*, **28**, 861 (1979); *Chem. Abstr.*, **95**, 7232 (1981).
114. G. Leonhardt, R. Scheibe, W. Schramm, G. Voß und E. Fischer, *Z. Chem.*, **15**, 193 (1975).
115. G. Rembarz, E. Fischer und M. Michalik, *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock, N.-Reihe*, **28**, 855 (1979); *Chem. Abstr.*, **95**, 6362 (1981).
116. P. Jeroschewski, G. Voß und E. Fischer, *Z. Chem.*, **17**, 145 (1977).
117. M. Michalik, E. Fischer, G. Rembarz und G. Voß, *J. Prakt. Chem.*, **319**, 739 (1977).
118. M. Haake und W. Jürgler, *Z. Naturforsch.*, **43b**, 763 (1988).
119. M. Haake in: "Topics in Sulfur Chemistry", Vol. 1; A. Senning (Ed.), Thieme Verlag, Stuttgart, 1976.
120. M. Haake und W. Jürgler, *XIII<sup>th</sup> International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur*, Abstracts of Papers, Odense, 1988.
121. W. Ried und M. A. Jacobi, *Chem. Ber.*, **121**, 383 (1988).
122. W. Jürgler, *Dissertation*, Marburg, 1988.
123. Yu. G. Shermolovich, V. S. Talonov, V. V. Piroshenko und L. N. Markovski, *Zh. Org. Khim.*, **18**, 2539 (1982); *Chem. Abstr.*, **99**, 22043 (1983).
124. E. Fischer und M. Randow, *J. Prakt. Chem.*, **334**, 107 (1992).
125. G. M. Sheldrick, private Mitteilung.

126. A. W. Cordes, P. J. Hayes, P. D. Josephy, H. Koenig und W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1021.
127. P. J. Hayes, R. T. Oakley, A. W. Cordes und W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1366 (1986).
128. A. Kalman, Gy. Argay, E. Fischer und G. Rembarz, *Acta Crystallogr.*, **35**, 860 (1979).
129. A. Kalman, "Molecular Structure: Chemical Reactivity and Biological Activity", Proc. Intern. Symposium, J. J. Stezowski (Ed.), Beijing, 1986.
130. R. F. Swindell und J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5713 (1972).
131. A. Kalman, Gy. Argay, E. Fischer, G. Rembarz und G. Voß, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 1322.
132. E. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
133. D. J. Brauer, A. Haas, K. E. Petermann und M. Rieland, *Chimia*, **40**, 99 (1986).
134. M. Rieland, *Dissertation*, Bochum, 1988.
135. E. Fischer und W.-D. Stohrer, *Sulfur Lett.*, **12**, 45 (1990).
136. R. Appel und G. Vollmer, *Chem. Ber.*, **103**, 2555 (1970).
137. H. Fode, *Dissertation*, Marburg, 1974.
138. M. Haake, H. Fode und K. Ahrens, *Z. Naturforsch.*, **28b**, 539 (1973).
139. G. Blaschke, *J. Liq. Chromatogr.*, **9**, 341 (1986).
140. I. Stahl, R. Mews und O. Glemser, *J. Fluorine Chem.*, **11**, 455 (1978).
141. E. Fischer, *Diskussionstreffen Schwefelchemie*, Kühlungsborn, 1988.
142. Sumitomo Chem. Co., Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59/128,380* (1984); *Chem. Abstr.*, **102**, 6556 (1985).
143. Sumitomo Chem. Co., Ltd., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59/98,077* (1984); *Chem. Abstr.*, **101**, 171291 (1984).
144. J. Hagen, *Deutsch. Med. Wochenschr.*, **75**, 183 (1950).
145. E. Schäfer und W. A. Bowles, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **14**, 111 (1985).
146. C. J. Palmer und J. E. Casida, *Toxicol. Lett.*, **42**, 117 (1988).
147. K. Tanaka, J. G. Scott und F. Matsumara, *Pestic. Biochem. Physiol.*, **22**, 117 (1984).
148. J. Fünfschilling, M. Ruggiero, M. Stähelin und I. Zschokke-Grünacher, *J. Lumin.*, **38**, 329 (1987); *Z. Phys., B: Condens. Matter*, **68**, 305 (1987).
149. N. Mayer, S. Pfähler und H. Wiezer (Hoechst A.-G.), *Ger. Offen. DE 2,545,292* (1977); *Chem. Abstr.*, **87**, 24201 (1977).
150. H. Ogura, H. Takahashi und O. Sato, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 1843 (1981).
151. B. C. Ross, R. M. Allen und S. J. Cousins (Hoechst U.K., Ltd.), *Eur. Pat. Appl. EP 156,286* (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 95470 (1985).
152. J. D. Combes, D. B. Norris, T. J. Rising, B. C. Ross und A. Steward, *Life Sciences*, **37**, 1711 (1985).
153. M. Haake, G. Georg, H. Fode, B. Eichenauer, K. H. Ahrens und I. Szellnyá, *Pharm. Ztg.*, **128**, 1529 (1983).